

物理化学(上册)

朱文涛 编著

清华大学出版社

前 言

本书是在总结多年来本科物理化学教学工作的基础上编写的,它适用于以物理化学为主干课程的化学、化工各类专业。本书除绪论外,共分气体、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础及熵的统计意义、溶液热力学、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学平衡、电极过程动力学、表面化学与胶体的基本知识、化学动力学基础等 12 章。本书对内容的难点力争详尽的解释,以期降低读者在学习过程中的难度。

书中冠以 * 的章节分为两类:一类是内容难度较小,一般可以通过学生自学达到基本要求;另一类则是内容超出教学要求,是为学有余力或对本学科极有兴趣的部分学生准备的。总之,以 * 标出的章节教师可根据学时情况和学生的具体条件进行较灵活的安排,或安排学生自学,或以讲座形式讲授。这对培养学生的自学能力和因材施教都是有帮助的。

书中的量和公式,一律采用国家法定计量单位及 SI 单位制。为了利于读者掌握基本内容,书中的基本公式均以 * 标出。对于这些公式,要求在理解的基础上记忆,以便熟练地应用。

本书经薛方渝教授详细审校,刘芸教授和孙贤达副教授曾阅读过部分初稿并提出了宝贵意见。编者在此深致谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在不当之处甚至错误,热切希望读者多提意见,以利进一步改进和提高。

编 者

1995 年 1 月于清华园

目 录

绪论	(1)
一、什么是物理化学	(1)
二、物理化学的研究内容	(1)
三、物理化学的学习方法	(2)
* 四、数学知识	(3)
第一章 气体	(5)
第一节 理想气体	(5)
一、理想气体状态方程	(5)
二、分压定律	(7)
第二节 实际气体	(8)
* 一、实际气体对于理想气体的偏差	(8)
二、实际气体的状态方程	(10)
三、对比状态原理	(14)
四、用压缩因子图计算实际气体	(17)
习题	(22)
第二章 热力学第一定律	(24)
第一节 基本概念	(24)
一、系统与环境	(24)
二、热力学平衡状态	(25)
三、平衡状态的描述与状态函数	(25)
四、过程和途径	(27)
五、热量和功	(28)
第二节 热力学第一定律	(28)
一、内能是状态函数	(29)
二、封闭系统热力学第一定律的数学表达式	(29)
第三节 功的计算	(30)
一、功的分类	(30)
二、体积功的计算	(31)
三、功与过程	(32)
四、可逆过程	(34)
第四节 热的计算	(36)

一、等容热效应	(36)
二、等压热效应和焓	(37)
三、热容及简单变温过程热的计算	(38)
四、相变热	(41)
* 五、混合热	(42)
第五节 第一定律对于理想气体的应用	(44)
一、理想气体的内能和焓	(44)
二、理想气体的热容	(46)
三、理想气体的绝热过程	(46)
* 第六节 第一定律对于实际气体的应用	(50)
一、节流过程及其特点	(50)
二、Joule-Thomson 系数及其应用	(51)
三、实际气体的内能和焓	(52)
第七节 第一定律对于化学反应的应用——热化学	(53)
一、化学反应进度	(53)
二、化学反应的热效应	(54)
三、反应热的计算	(55)
四、反应热的测量	(58)
五、反应热与温度的关系	(60)
* 六、非等温反应系统	(62)
习题	(63)
第三章 热力学第二定律	(68)
第一节 自发过程的共同特征	(68)
一、自发过程的方向和限度	(68)
二、自发过程的共同特征	(69)
第二节 热力学第二定律	(70)
* 第三节 Carnot 循环和 Carnot 定理	(72)
一、Carnot 循环的效率	(72)
二、Carnot 定理及其推论	(74)
第四节 熵	(75)
一、熵的导出	(76)
二、热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式	(77)
第五节 熵增加原理	(78)
第六节 熵变的计算	(79)
一、简单物理过程的熵变	(80)
二、相变过程的熵变	(83)
三、混合过程的熵变	(84)

四、环境熵变	(86)
第七节 热力学第三定律和规定熵	(87)
一、Nernst 热定理	(87)
二、热力学第三定律	(88)
三、规定熵的计算	(88)
四、化学反应的熵变	(89)
第八节 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	(90)
一、Helmholtz 函数及 Helmholtz 函数减少原理	(90)
二、Gibbs 函数及 Gibbs 函数减少原理	(91)
三、关于判据的总结	(92)
四、功和热在特定条件下与状态函数变的关系	(92)
第九节 各热力学函数间的关系	(93)
一、Gibbs 公式	(94)
二、对应系数关系式	(95)
三、Maxwell 关系式	(95)
四、基本关系式的应用	(96)
第十节 ΔG 及 ΔA 的计算	(102)
一、简单物理变化过程的 ΔG 和 ΔA	(103)
二、相变过程的 ΔG 和 ΔA	(104)
三、混合过程的 ΔG	(105)
四、 ΔG 随 T 的变化	(106)
习题	(108)
第四章 统计热力学基础及熵的统计意义	(113)
第一节 概论	(113)
一、什么是统计热力学	(113)
二、统计系统的分类	(114)
* 三、数学知识	(114)
第二节 分子的运动形式和能级公式	(115)
一、分子的运动形式	(115)
二、平动能级	(115)
三、双原子分子的转动能级	(117)
四、振动能级	(118)
五、电子运动能级和核运动能级	(119)
第三节 粒子的能量分布和系统的微观状态数	(119)
一、能量分布	(119)
二、定域子系的微观状态数	(121)
三、离域子系的微观状态数	(122)

四、统计力学的两个基本假定	(123)
第四节 熵的统计意义	(124)
第五节 Boltzmann 分布定律	(126)
一、Boltzmann 分布定律	(126)
二、分子配分函数	(130)
第六节 热力学状态函数的配分函数表示式	(130)
一、离域子系的状态函数	(130)
二、定域子系的状态函数	(132)
第七节 分子配分函数的计算	(133)
一、配分函数的析因子	(133)
二、平动配分函数	(134)
三、转动配分函数	(135)
四、振动配分函数	(136)
五、零点能的选择所产生的影响	(137)
六、电子配分函数	(140)
七、核配分函数	(140)
第八节 统计热力学对于理想气体的应用举例	(141)
一、理想气体状态方程的导出	(141)
二、关于理想气体内能和热容的讨论	(142)
第九节 统计熵	(144)
一、平动熵	(145)
二、转动熵	(146)
三、振动熵	(147)
习题	(148)
第五章 溶液热力学	(151)
第一节 溶液的特点及组成表示法	(151)
一、溶液的特点	(151)
二、溶液组成的习惯表示方法	(151)
第二节 偏摩尔量	(152)
一、质点数目可变系统的状态描述	(152)
二、偏摩尔量	(153)
三、偏摩尔量的集合公式	(155)
四、Gibbs-Duhem 公式	(156)
* 五、偏摩尔量的测量	(157)
第三节 化学势	(159)
一、化学势的定义	(159)
二、敞开系统的基本关系式和化学势的其他形式	(159)

三、化学势决定传质过程的方向和限度	(161)
四、化学势与 T 和 p 的关系	(163)
第四节 气体的化学势	(164)
一、理想气体的化学势	(164)
* 二、化学势的统计推导方法	(168)
三、实际气体的化学势	(169)
四、气体的逸度和逸度系数	(170)
* 五、气体热力学函数的非理想性修正	(178)
第五节 Raoult 定律和理想溶液	(179)
一、Raoult 定律	(179)
二、理想溶液及其化学势	(180)
三、理想溶液的通性	(182)
第六节 Henry 定律和理想稀薄溶液	(184)
一、Henry 定律	(184)
二、理想稀薄溶液及其化学势	(186)
三、依数性	(190)
* 四、二元溶液中溶剂和溶质性质的相关性	(197)
第七节 非理想溶液	(198)
一、活度和活度系数	(198)
二、非理想溶液的化学势	(200)
三、关于化学势、标准状态和活度的总结	(201)
四、非理想溶液的混合性质和依数性	(203)
五、活度的测定与计算	(207)
* 六、超额热力学函数	(210)
第八节 分配定律	(211)
习题	(213)
第六章 相平衡	(217)
第一节 相平衡的必要条件	(217)
一、相和相数的确定	(217)
二、相平衡的必要条件	(218)
第二节 相律	(218)
一、系统的物种数和组分数	(218)
二、自由度和自由度	(219)
三、相律	(219)
第三节 单组分系统的两相平衡	(222)
一、Clapeyron 方程	(222)
二、压力对蒸汽压的影响	(225)

第四节	单组分系统的相图	(226)
一、	水的相图	(227)
* 二、	硫的相图	(228)
第五节	二组分理想溶液的汽-液相图及其应用	(229)
一、	p - x 图(蒸气压-组成图)	(229)
二、	T - x 图(沸点-组成图)	(230)
三、	杠杆规则——质量守恒的必然结果	(231)
* 四、	分馏原理	(232)
第六节	二组分非理想溶液的汽-液相图	(233)
第七节	部分互溶双液系的液-液相图	(235)
* 第八节	完全不互溶的双液系统	(238)
第九节	二组分系统的固-液相图	(240)
一、	具有简单低共熔混合物的相图	(240)
二、	具有稳定化合物的相图	(243)
三、	具有不稳定化合物的相图	(245)
四、	形成固溶体的相图	(247)
* 第十节	相图的规律性	(251)
一、	二组分系统相图的总结	(251)
二、	相图的结构	(253)
* 第十一节	三组分系统的相图及其应用	(254)
一、	三组分系统组成的图示法	(254)
二、	部分互溶三液系的相图	(255)
三、	二盐-水系统的相图	(257)
习题		(259)
第七章	化学平衡	(267)
第一节	化学反应的方向和限度	(267)
* 一、	非平衡系统的热力学性质	(267)
二、	化学平衡的条件	(269)
三、	平衡常数的导出	(271)
四、	化学反应方向的判断	(272)
第二节	化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变	(273)
一、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 的意义	(273)
二、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	(274)
* 三、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的近似线性关系及其应用	(275)
第三节	关于平衡常数的讨论	(276)
一、	平衡常数的意义	(277)
二、	影响平衡常数的因素	(277)

三、平衡常数的具体形式	(278)
四、求算平衡常数的基本方法	(282)
第四节 平衡计算举例	(283)
一、计算平衡常数	(283)
二、计算平衡组成	(286)
* 第五节 平衡常数的统计计算方法	(291)
一、平衡常数的统计表达式	(291)
二、自由能函数与计算 K^* 的表册方法	(293)
三、 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算方法	(294)
第六节 各种因素对于化学平衡的影响	(297)
一、平衡移动问题的共性	(298)
二、温度对于化学平衡的影响	(298)
三、压力对于化学平衡的影响	(299)
四、惰性气体对于化学平衡的影响	(301)
五、浓度对于化学平衡的影响	(301)
习题	(304)
习题答案	(310)
附录	(315)
附录一 本书中一些量的名称和符号	(315)
1. 热力学量及分子参数	(315)
2. 聚集状态	(316)
3. 化学反应及其他热力学过程	(317)
附录二 基本常数	(317)
附录三 298.15K 时一些物质的标准热力学函数	(318)
附录四 298.15K 时一些有机化合物的燃烧焓	(320)
附录五 101325Pa 时一些物质的摩尔热容	(320)
附录六 一些物质的自由能函数及 298K 时的热焓函数	(321)
附录七 元素的相对原子质量表	(322)
参考文献	(324)

绪 论

一、什么是物理化学

物理化学也称为理论化学,是化学的重要分支之一。它研究化学反应以及伴随化学反应所发生的物理现象。

化学现象与物理现象具有密切的联系。这种联系一方面表现为几乎所有化学反应在进行的同时有物理现象相伴发生;另一方面许多物理条件的变化会对化学反应产生质和量的影响。例如许多化学反应进行时伴随着温度和体积的变化,化学电源中的化学反应伴随着放电现象,有的化学反应还会发光……。显然,像温度和体积的变化、放电、发光等都是常见的物理现象。往碱溶液中滴入少量酚酞,在发生反应的同时溶液由无色变为红色,颜色的改变是物理中的光学现象。反过来人们又可通过温度、体积、电、光等物理过程来控制 and 改变化学反应的情况。例如给食盐水通电会使电解反应发生,提高温度一般会使化学反应加快,改变压力常常会使已经达到平衡的气相反应移动。由此可知,化学现象与物理现象密切相关,几乎不存在与物理现象无关的化学反应,物理化学正是由化学反应与物理现象的联系出发来研究化学反应的普遍规律。

物理化学的理论基础是热力学、统计力学和量子力学,这些都是物理学的分支,从而决定了物理化学的研究方法可分为热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。热力学方法也称为宏观方法,就是对以众多质点构成的研究对象进行宏观描述,从而发现各种宏观性质(例如温度、压力、密度、热容等)的联系;统计力学方法则是研究微观运动对于宏观性质的决定作用;量子力学则是以微观粒子(分子、原子、电子等)为对象,以能量量子化和波粒二重性为基础来研究各种光谱和分子结构。

物理化学的实验方法主要是物理方法,通过测量化学反应过程中某些物理量(温度、体积、电导、热量、时间、透光率等)的变化来研究化学反应的规律。

归纳法和演绎法是数学的两大推理方法,其中演绎法在物理化学中具有重要作用,物理化学中许多具有普遍意义的结论都是通过演绎法而得到的。

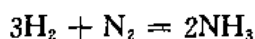
综上所述,物理化学是以物理和数学为基础来研究化学反应的,所以它是集物理、数学和化学于一身的一门学科,是用物理和数学的方法研究化学问题。

二、物理化学的研究内容

物理化学包括以下三部分内容:

1. 化学反应的方向、限度和能量转换

这部分内容称为化学热力学。例如合成氨反应



为了获得 NH_3 ,首先要知道上述反应在什么条件下正向进行,这就是化学反应的方向问题。若在一定条件下上述反应向合成氨的方向进行,那么最终能得到多少 NH_3 ,如何才能

最大限度地提高原料的转化率,这是化学反应的限度问题。化学反应过程中的能量转换是化学反应的重要研究课题,例如多数化学反应要放出或吸收热量,电池中的化学反应将化学能转变成电能。化学热力学除了研究化学反应以外也研究与反应相伴发生的许多物理过程(例如混合、蒸发、冷凝等)。此外,热力学还研究物质各种宏观性质的相互关系,例如热容与温度的关系等。

2. 化学反应的速率和机理

这部分内容称化学动力学。研究各种因素对反应速率的影响,从而人为地控制化学反应使其按照人们所需要的速率进行。此外,化学动力学还研究宏观化学反应具体经历哪些微观步骤才完成由反应物到产物的转变,这称为反应的机理。

3. 物质性质与微观结构的关系

这部分内容称物质结构。物质的宏观性质是由微观结构决定的,物质结构就是由内部结构来讨论物质性质和化学反应,因此是在更高层次上研究化学反应的规律和本质。

上述三方面的问题往往是相互联系的,物理化学主要研究这几方面的问题。另外,有些问题虽然并不属于上述三个方面,但由于与化学反应有关,所以也属于物理化学的研究范畴。例如流体的粘度、扩散、电导等传递性质也是物理化学的内容,这部分内容称为物理动力学。根据物理化学课程目前的教学大纲,本书着重讨论化学热力学和化学动力学两方面的内容,其中又以热力学为主。

三、物理化学的学习方法

物理化学是化学、化工、生物、环保、冶金等专业的一门基础理论学科,为专业课的学习奠定基础,例如化学反应中的能量转换就为化工工程设计提供了依据。在科学研究及化工生产的各个领域,物理化学都有重要的指导作用。

物理化学是一门逻辑性强、概念多、公式多的学科,而且其中有些概念较为抽象,许多公式具有苛刻的适用条件和灵活多样的表示形式,再加上处理具体问题时常需要一些特殊的方法,从而常使得初学者感到困难。为此,我们对学习方法提出如下意见,供读者参考:

(1) 对于每一个基本概念和定义要反复思考,抓住实质。这就要求初学者花大气力,逐字逐句地推敲,最终正确地理解条件和结论,只有这样才能为准确、灵活地运用概念和定义奠定基础。

(2) 对基本公式和结论要掌握其来龙去脉,它们是在什么前提下经过怎么处理之后才得来的。这就要求对于基本公式,一定要在理解的基础上记忆。所谓理解即不但要知道公式中的每个符号代表什么物理量,而且要牢记公式的适用条件。对于任意一个公式,如果不分场合地滥用,一般将得出错误的结果,甚至得出荒谬的结论,因此,掌握公式的适用条件和记住公式本身是同等重要的。

(3) 掌握和运用物理化学处理具体问题的基本方法。要学好物理化学,只理解和掌握概念及公式是不够的。看到题目就想直接套用公式,这种方法只适用于较简单的情况,在稍复杂的问题面前,就会束手无策。只有自如地运用分析和处理问题的正确方法,才能真正提高解决问题的能力。这里所说的方法是指分析问题的方法、解题方法和推理方法等。

(4) 高质量地解答一定数量的习题是学好物理化学的重要环节。在理解基本概念的基础上解答习题,反过来会进一步深化对概念的理解,分析和处理问题的能力是在解题过程中得到训练和提高的。解习题一定要精,特别对于一些较为灵活和一题多解的题,不仅要分析所得结果的合理性,还要比较各种解法的利弊,从而使自己提高能力。盲目追求解题数量,对于学习物理化学是无益的。

上述几条只是学习物理化学的一般原则,具体的学习方法是因人而异的,每个人要根据自己的具体情况在学习中逐渐总结和探索,找到合适的学习方法。

* 四、数学知识

数学是物理化学的重要工具,我们不可能将物理化学所涉及到的全部数学知识罗列出来,以下只将部分数学公式列出,以便在学习过程中直接引用。

1. 导数与微分

物理化学常用多元函数描述研究对象,以下几个微分和偏导数的公式经常用到:

(1) 设 $z=f(x,y)$, 则

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

简写作

$$dz = Mdx + Ndy$$

“dz 是全微分”的充分必要条件是

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

此式称 Euler 倒易关系。

(2) 设 $F=f[x,z(x,y)]$, 则

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

这称复合函数微分法。其中

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z$$

因为两者所代表的是两个完全不同的函数,所以在物理化学中一般偏导数均要写出下标以代表求导的具体条件,从而使不同导函数的区别一目了然。

(3) 设 $z=f(x,y)$, 则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y$$

其中 t 是中间变量,此式称传递关系。

(4) 设 $f(x,y,z)=0$, 则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$

此式称循环关系。

2. 格林公式及其推论

设 $z=f(x,y)$

则

$$dz = Mdx + Ndy$$

此函数的定义域是 (x, y) 坐标平面上的一块面积 D ,若其周界曲线为 C ,如图 0-1 所示,则格林公式表示为

$$\oint_C Mdx + Ndy = \iint_D \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

由此可得如下推论:

① 若 $\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$, 则据 Euler 倒易关系知 dz 是全微分;

② 若 $\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$, 则 $\oint_C dz = 0$, 则环路积分等于 0;

③ 若 A 和 B 是曲线 C 上的任意两点, 则 $\oint_C dz = 0$

可写作 $\int_{C_1(A,B)} dz + \int_{C_2(B,A)} dz = 0$

即 $\int_{C_1(A,B)} dz = \int_{C_2(A,B)} dz$

可见,积分与路径无关。

以上三个推论是由同一个条件得出的三个结论,因此,上述三个结论等价,它们是同一个问题的三种不同说法,只要其中之一成立,其他就必成立。物理化学中将具有这种性质的函数 z 称为状态函数。

3. 齐次函数

若同时用 λx 和 λy (λ 为一参数) 分别取代函数 $f(x, y)$ 中的 x 和 y , 所得到的新函数 $f(\lambda x, \lambda y)$ 与原来函数的关系为

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n \cdot f(x, y)$$

则函数 $f(x, y)$ 叫作 n 次齐函数,例如函数 $z = ax^2 + bxy + cy^2$ 即为二次齐函数。齐函数具有如下两个性质:

① 若 $f(x, y)$ 是 n 次齐函数, 则

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = n \cdot f(x, y)$$

此关系称齐函数 Euler 定理;

② 若 $f(x, y)$ 是 n 次齐函数, 则 $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$ 和 $\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$ 是 $(n-1)$ 次齐函数。

以上各公式的证明,读者可查阅有关数学书籍。

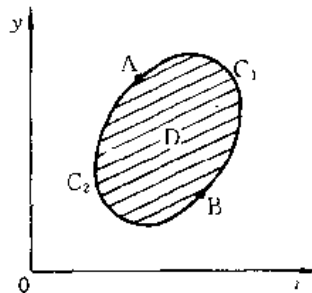


图 0-1 关于格林公式的说明

第一章 气 体

在通常情况下物质的聚集状态为气体、液体和固体,其中气体是物理化学所研究的重要物质对象之一,而且在研究液体和固体所服从的规律时也往往借助于它们与气体的关系进行研究。因此,气体在物理化学中占有重要的地位。

气体有各种各样的性质。对一定量的纯气体,压力、温度和体积是三个最基本的性质。对于气体混合物,基本性质还包括组成。这些基本性质是可以直接测定的,常作为控制化工过程的主要指标和研究其他性质的基础。

由于分子的热运动,气体分子不断地与容器壁碰撞,对器壁产生作用力。单位面积器壁上所受的力叫做压力,用符号 p 表示,压力是大量气体分子对器壁碰撞的宏观表现,单位是帕斯卡(Pa), $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。以前人们习惯用大气压(atm)作压力单位, $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ 。

气体的体积即它们所占空间的大小,用符号 V 表示。由于气体能充满整个容器,所以气体的体积就是容纳气体的容器的容积,单位是立方米(m^3)。

气体的温度是定量反映气体冷热程度的物理量,我们在这里不详细讨论。热力学温度用符号 T 表示,单位是开尔文(K)。还有一种常用的温度是摄氏温度,符号是 t ,单位 $^{\circ}\text{C}$ 。两者之间的关系是:

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad (1-1)$$

物理化学所有基本公式中的温度均指热力学温度。

实践和理论都告诉我们,对于确定数量的气体, p, V, T 必满足某种关系,即 $f(p, V, T) = 0$,描述这种关系的方程称为气体的状态方程。如果知道了状态方程, p, V, T 三个量中只要测定其中任意两个,第三个便可以通过计算而得到。

第一节 理想气体

一、理想气体状态方程

在17世纪中期,人们就开始寻找气体状态方程。通过大量实验,归纳出各种低压气体都服从同一个状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-2)$$

其中 p, V, T 分别为气体的压力、体积和温度。 n 为气体的物质的量,其单位是摩尔(mol),每摩尔气体中含有 6.022×10^{23} 个气体分子。人们定义 $V_m = V/n$, V_m 称为摩尔体积,单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,它代表1 mol 气体的体积。 R 是摩尔气体常数,其值等于 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,且与气体种类无关。

实验证明,气体的压力越低,就越符合这个关系式。我们把在任何压力及任何温度下都能严格服从式(1-2)的气体叫做理想气体。把式(1-2)叫做理想气体状态方程。需要说明

的是：理想气体并不存在，它只是一个科学的抽象。或者说，理想气体状态方程只是实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况。但是引入理想气体的概念是有用的，因为理想气体的行为代表了各种气体在低压下的共性。另外，根据理想气体处理许多物理化学问题时所导出的关系式，只要适当地加以修正便能用之于任何气体。也就是说，理想气体的建立，为人们研究形形色色的实际气体奠定了基础。

理想气体状态方程十分有用，用它可以进行许多低压下气体的计算。在有了必要的实验数据之后，除了可计算方程式中 p, V, T, n 各量中的任意一个以外，还可以用以求算气体的密度、相对分子质量(分子量)等。在用理想气体状态方程进行具体计算时，各量都严格采用 SI 单位制会减少运算错误。

例 1-1 由气柜管道输送 141.86kPa, 40°C 的乙烯，求管道内乙烯的密度 ρ 。

解：若用 m (单位 kg)代表质量， M (单位 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)代表摩尔质量，则

$$n = \frac{m}{M}$$

其中乙烯的摩尔质量 $M = 28 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以
$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$pM = \frac{m}{V}RT$$

则
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$= \frac{(141.86 \times 10^3) \times (28 \times 10^{-3})}{8.314 \times (40 + 273.15)} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.526 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

因为理想气体状态方程是一个极限方程，因此实际气体只有在 $p \rightarrow 0$ 的情况下才严格服从理想气体状态方程，低压下的实际气体只是近似服从理想气体的行为。至于压力需要低到什么程度方可作这种近似，并不存在具体的压力界限。理想气体状态方程所允许使用的压力范围与气体的种类有关，且取决于计算结果所要求的精度。一般说来，对于难液化的气体，如氢气、氧气等，允许使用理想气体状态方程的压力就高一些，而对于容易液化的气体，如水蒸汽、氨气等，允许使用的压力范围就低一些。

大量气体的实验结果表明，摩尔气体常数 R 与气体种类无关。原则上，可以对一定量的气体直接测定 p, V, T 数值，然后代入 $R = pV/nT$ 一式来计算 R 。但这个公式是理想气体状态方程，实际气体只有在 $p \rightarrow 0$ 时才服从它。而当压力很低时实验不易操作，数据不易精确，所以应该用外推法求出 $(pV)_{p \rightarrow 0}$ 的数值。合理的外推是经常采用的一种科学方法。如图 1-1 所示，在 273.15K 时，分别对 1mol Ne, O₂ 和 CO₂ 进行实验，求出不同压力下的 pV 值，然后外推至 $p \rightarrow 0$ ，各种气体交于同一点，求得 $(pV)_{p \rightarrow 0} = 2271.10\text{J}$ ，所以

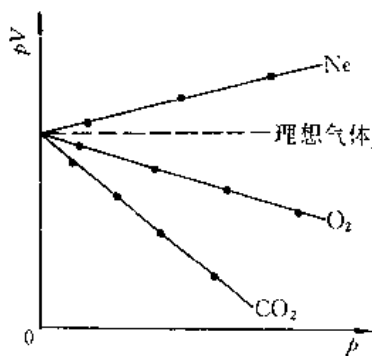


图 1-1 273.15K 时 Ne, O₂ 和 CO₂ 的 $pV-p$ 关系

$$R = \frac{(pV)_{p \rightarrow 0}}{nT} = \frac{8.314}{1 \times 273.15} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般温度下,分子总是不停地以很高的速度无规则地运动着。同时分子之间存在着相互作用,在通常情况下这种相互作用表现为相互吸引。固体和液体的分子会聚集在一起而不会一个一个地分散开,就是这种引力存在的有力证据。气体之所以与固体和液体不同,能充满整个容器,是因为气体分子间的引力很小,不足以抗衡分子的无规则运动。分子之间不仅表现为吸引力,有时也表现为排斥力。图 1-2 为分子间力 f 与分子间距离 r 的关系曲线。可以看出,当分子间距离 $r < r_0$ (r_0 约在 10^{-10} m 左右) 时,分子间力表现为斥力,并且随着 r 的减小,斥力急剧增加,当 $r > r_0$ 时,分子间力表现为引力。超过 A 点之后, r 越大则引力越小。我们知道,理想气体状态方程代表着实际气体压力趋于零时的极限情况。气体的压力趋于零就意味着其体积无穷大,此时必有以下两个结论: ① 分子间距离 $r \rightarrow \infty$, 因此分子间没有相互作用; ② 分子本身所占的体积与气体所占的无穷大体积相比可以忽略不计,即分子是没有体积的质点。于是,从微观上讲,理想气体是分子之间没有相互作用且分子没有大小的气体。这就是理想气体的微观特征。

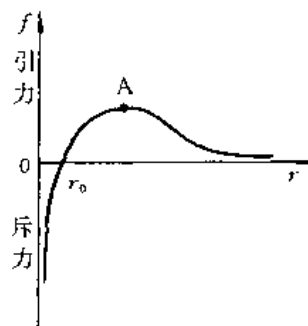


图 1-2 分子间力与分子间距离的关系

二、分压定律

在日常的科学研究及生产活动中,遇到的气体绝大部分是气体混合物。在一个气体混合物中,任意组分气体 B 的分压定义为

$$p_B = x_B p \quad (1-3)^*$$

式中 x_B 是混合气中气体 B 的物质的量分数(摩尔分数), p 是混合气的压力,即混合气的总压。于是,对于一个由 k 种气体构成的气体混合物,则

$$p_1 + p_2 + \dots + p_k = (x_1 + x_2 + \dots + x_k) p$$

即

$$\sum_B p_B = p \quad (1-4)$$

这就是说,在气体混合物中,所有组分气体的分压之和等于混合气的总压。所以可把分压 p_B 看作组分气体 B 对总压的贡献。

若构成混合气的 k 种气体均是理想气体,而且混合气仍服从理想气体状态方程,则此混合气称为理想气体混合物。设温度 T 时,某体积为 V 的刚体容器中,装有理想气体混合物,混合气的总压为 p ,物质的量为 n ,则

$$p = nRT/V$$

将此式代入式(1-3),得

$$p_B = x_B n_B RT / V$$

因为

$$x_B = n_B / n$$

所以

$$p_B = n_B RT / V \quad (1-5)^*$$

上式右端 $n_B RT / V$ 的物理意义是物质的量为 n_B 的气体 B 在温度为 T 体积为 V 时所具有的压力。于是式(1-5)告诉我们：在理想气体混合物中，某组分气的分压等于在相同温度下该气体单独存在于容器中时所具有的压力。这个结论叫做分压定律。该定律是 Dalton(道尔顿)于 1810 年发现的，因此也称做 Dalton 分压定律。它的意义可由图 1-3 来表示，其中 $p(O_2)$ 是在 O_2 和 N_2 混合物中 O_2 的分压。

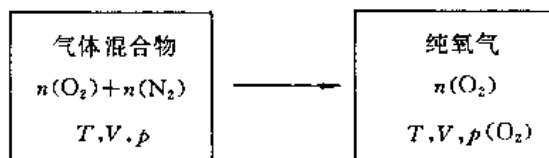


图 1-3 分压定律示意图

分压定律只适用于理想气体混合物。理想气体分子之间没有相互作用，因而其中的每一种气体都不会由于其他气体的存在而受什么影响。也就是说，每一种组分气体都是独立起作用的，对总压的贡献和它单独存在时是相同的。对于实际气体，分子之间有相互作用，且在混合气中的相互作用与纯气体不同，于是气体的分压不等于它单独存在时的压力，即分压定律不能成立。

第二节 实际气体

实际气体只有在很低的压力下才近似服从理想气体状态方程，在压力稍高的情况下便表现出对于理想气体状态方程的明显偏差。

* 一、实际气体对于理想气体的偏差

对于理想气体， $pV_m = RT$ ，其中 V_m 为摩尔体积。就是说，在等温情况下，理想气体的 $pV_m = \text{常数}$ ，其值不随压力而变化。实验发现，对于实际气体则不然。若在 273.15K 时，实验测定 1mol 实际气体在不同压力下的体积，结果如图 1-4 所示，其中水平虚线为理想气

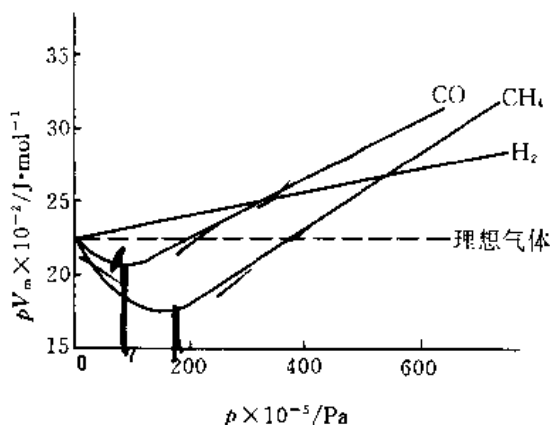


图 1-4 273.15K 时实际气体的 pV_m-p 等温线

体,其他三条曲线分别是 $H_2(g)$, $CO(g)$ 和 $CH_4(g)$ 的实验结果。不难看出,每一种实际气体均对理想气体有明显的偏差,且各种气体的偏差情况互不相同。例如在 273.15K 时, H_2 的等温线的斜率始终为正值,而 CO 与 CH_4 却不同,随压力增大,等温线的斜率先负后正,在曲线上存在最低点。当然 CO 与 CH_4 的具体情况也互不相同。

若以同一种气体在不同温度下测定其 pV_m-p 等温线,人们发现,当温度足够低时,都会出现象 CO 和 CH_4 在 273.15K 时的情况,即曲线出现最低点。图 1-5 是以 $H_2(g)$ 在不同温度下的实验结果为基础绘出的 pV_m-p 示意图。可以看出,在不同温度下,同一种气体对于理想气体的偏差情况不同。 $H_2(g)$ 在低温下(如 73K)曲线存在最低点,但随温度升高最低点逐渐上移,当温度为 103K 时,最低点恰好移至代表理想气体的水平线上,在该温度以上,曲线斜率始终为正值而没有最低点。对于 $H_2(g)$ 而言,103K 是一个特定的温度,称为 H_2 的 Boyle(波义耳)温度,用 T_B 表示。每一种气体都有各自的 Boyle 温度(T_B)。实验发现,大多数气体的 T_B 在室温之上,而 H_2 和 He 的 T_B 较低,分为 103K 和 15K。在 Boyle 温度时,每一种实际气体都能在几百 kPa 的压力范围内较好的符合理想气体状态方程,即在图形上此处的斜率等于零:

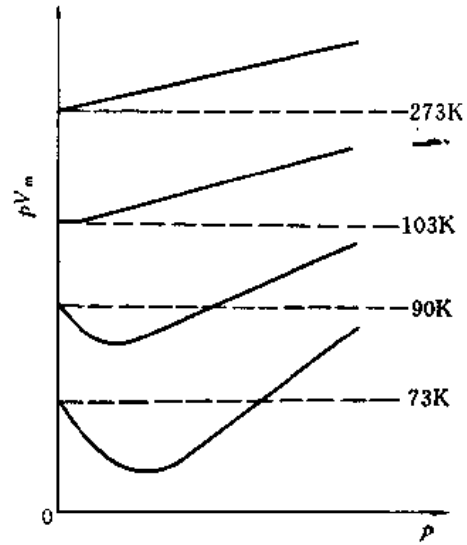


图 1-5 H_2 在不同温度时的 pV_m-p 关系

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B, p \rightarrow 0} = 0 \quad (1-6)$$

实际气体之所以对理想气体产生偏差,在于实际气体不符合理想气体的微观模型,即实际气体的分子之间存在相互引力且分子本身有大小。

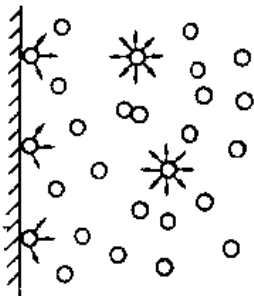


图 1-6 分子间引力对于压力的影响

理想气体服从 $pV_m = RT$, 其中 p 显然是气体分子在无相互引力的情况下作无规则热运动时碰撞器壁所产生的宏观效应,而 V_m 则是每一个气体分子所能够自由运动的空间的大小。实际气体的情况与理想气体不同,在气体内部的分子,由于平均受到其周围各个方向分子的吸引力是相同的,所以引力处于平衡状态,对于分子的热运动并不产生影响。但靠近器壁的分子由于内部气体分子对它的引力趋向于将其拉向容器的内部,减弱了它对于器壁的碰撞,因而使得压力变小,如图 1-6 所示。也就是说,与理想气体相比,实际气体的分子引力趋向于使 pV_m 值减小。另外,由于分子本身占有体积,气体的体积 V_m 已不再是分子自由运动的空间,而比后者要大一些。分子本身的体积越是不可以忽略,则 V_m 就越大于分子自由运动的空间。即与理想气体相比,实际气体分子本身的体积趋向于使 pV_m 值

增大。可见,实际气体的分子引力效应和分子体积效应对于 pV_m 是两个相反的影响因素。在某一确定的温度和压力下,某气体对于理想气体的偏差情况如何,即实际的 pV_m 值比理想的大还是小,取决于这两个因素的相对强弱。当 $T < T_b$ 时,在低压范围内,随压力增大两种效应均要增强,但由于分子引力效应是矛盾的主要方面,致使随压力升高 pV_m 值减小。当压力增大到一定程度,矛盾双方发生转化,分子的体积效应变成矛盾的主要方面,于是随压力升高 pV_m 值增大。当压力增大到某一个值时,两种效应势均力敌,相互抵消,表现为 $pV_m = RT$,这就是 $pV_m - p$ 图中曲线与水平虚线的交点。当 $T > T_b$ 时,分子体积效应总是强于分子引力效应,因而始终表现为 pV_m 随压力升高而增大。

二、实际气体的状态方程

在工业生产中,实际气体的状态方程往往比理想气体状态方程有更高的实用价值。因此,长期以来人们一直在为寻找满意的实际气体状态方程而努力。到目前为止,这样的方程已经提出近 200 个,大体可分为两类:① 半理论半经验性的。这一类考虑到分子的相互引力和分子的大小、具有一定的物理模型。但由此推导出的状态方程中的某些参量仍需要通过实验来测定;② 纯经验性的。这一类是通过部分气体的实验结果归纳出来的。它们只适用于那些用于实验的特定气体,工业上这类方程为数众多。

1. Van der Waals(范德华)方程

荷兰科学家 Van der Waals 根据实际气体的具体情况,对理想气体状态方程进行了修正,于 1873 年提出了 Van der Waals 方程。他的基本思想是,实际气体的分子引力效应使其压力变小,减小值称为内压 p_i 。如果将内压加到气体的实测压力上即得到当分子间无引力时气体所应具有的压力,即 $(p + p_i)$ 为理想气体的压力。由于实际气体分子有大小,所以从气体的体积 V_m (即容器的容积)中扣除分子本身所占据的体积 b ,便得到气体分子自由运动的空间,即 $(V_m - b)$ 可视为理想气体的体积。需要说明,严格讲 b 并不等于 1mol 气体分子本身所占有的体积,而是分子相互碰撞时,分子间的斥力所排除的体积。而液体中分子是紧密连在一起的,所以 b 粗略的等于液体的摩尔体积。于是通过以上两项措施便修正了实际气体的两个不理想效应,即

$$(p + p_i)(V_m - b) = RT \quad (1-7)$$

内压 p_i 是由于分子间引力而产生的,所以它一方面与气体内部分子数 $N_{内}$ 成正比,另一方面又与碰撞器壁的分子数 $N_{壁}$ 成正比,即

$$p_i \propto N_{内} N_{壁}$$

而 $N_{内}$ 和 $N_{壁}$ 都正比于气体的密度 ρ ,所以

$$p_i \propto \rho^2$$

1mol 气体的密度 ρ 与体积成反比,于是

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$$

即

$$p_i = \frac{a}{V_m^2} \quad (1-8)$$

式中 a 为比例常数。将上式代入式(1-7)得

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-9)$$

对于物质的量为 n 的气体,将上式两端同乘以 n ,得

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-10)^*$$

式(1-9)和(1-10)称为 Van der Waals 方程式。其中 a 和 b 称为 Van der Waals 常数,它们的值要通过气体的 p, V, T 实验具体测定,表 1-1 列出了部分气体的常数。

由方程式的推导过程不难看出,式中 a/V_m^2 是对分子间引力的修正,而 b 是对气体分子体积的修正。在通常温度下,当实际气体的压力很低时, V_m 值相当大,于是 a/V_m^2 相对于 p 及 b 相对于 V_m 就可以忽略,此时 Van der Waals 方程就成为理想气体状态方程,即低压下的实际气体近似为理想气体。

由表 1-1 中的数据可以看出,对于较易液化的气体,如 $\text{CCl}_4, \text{Cl}_2$ 等, a 值较大,表示这些气体分子间的吸引力较强。对于不易液化的气体,如 H_2, He 等, a 值很小,表明它们分子间的引力很弱,这就是 H_2, He 等这些轻气体能在较宽压力范围内服从理想气体状态方程的原因。

表 1-1 一些气体的 Van der Waals 常数

气 体	$a/\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
NH_3	0.423	3.71
Ar	0.137	3.22
CO_2	0.364	4.27
CO	0.151	3.99
CCl_4	2.066	13.83
Cl_2	0.658	5.62
He	0.0034	2.37
H_2	0.0274	2.66
HBr	0.451	4.43
CH_4	0.228	4.28
NO	0.136	2.79
N_2	0.141	3.91
O_2	0.138	3.18
SO_2	0.680	5.64
HCl	0.372	4.08
H_2O	0.553	3.05

例 1-2 在 373.15K 时某容积为 $1.074 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的容器中装有 2mol CO_2 气体,试分别用理想气体状态方程和 Van der Waals 方程计算气体的压力。实验测得压力为 $5.06 \times$

10⁸Pa。

解：如果将气体作为理想气体处理，则

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \times 8.314 \times 373.15}{1.074 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 5.78 \times 10^8 \text{Pa}$$

与实验值的相对偏差为+14%。

由手册上查得 CO₂ 的 Van der Waals 常数 $a = 0.364 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 4.27 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 于是

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ &= \frac{2 \times 8.314 \times 373.15}{1.074 \times 10^{-3} - 2 \times 4.27 \times 10^{-5}} \text{Pa} - \frac{2^2 \times 0.364}{(1.074 \times 10^{-3})^2} \text{Pa} \\ &= 5.02 \times 10^8 \text{Pa} \end{aligned}$$

与实验值的相对偏差为-1.0%。由此可见，用 Van der Waals 方程计算出的结果远优于理想气体状态方程。

Van der Waals 方程式可以写成

$$pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

根据式(1-6)

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B, p \rightarrow 0} &= \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial V_m} \right]_{T_B, p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B, p \rightarrow 0} \\ &= \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right]_{T_B, p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B, p \rightarrow 0} = 0 \end{aligned}$$

因为

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B, p \rightarrow 0} \neq 0$$

所以

$$\left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right]_{T_B, p \rightarrow 0} = 0$$

即

$$RT_B = \frac{a}{b} \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)_{p \rightarrow 0}^2 = \frac{a}{b}$$

于是

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1-11)$$

每种气体都有各自的 Boyle 温度，但 H₂ 和 He 的 Boyle 温度远低于一般气体。由表 1-1 可知，这是由它们的 a 值最低所致。气体的 a 值越大，分子间引力就越大，就越易于液化，一般情况下具有较高的 Boyle 温度。

Van der Waals 从理论上分析了实际气体与理想气体的区别，为实际气体建立了明确的微观模型。对于处理实际气体做出了宝贵的贡献。实践证明，许多气体在中压范围内（几百 kPa 到几千 kPa）都能较好地服从 Van der Waals 方程。但如果气体压力很高，用此方程会带来较大偏差。这主要是由于在方程的推证过程中，把 a 和 b 作为气体的物性参数，对于指定的气体认为它们是不变的常数，这样处理过于粗糙。严格讲， a 和 b 与气体的

状态有关,在不同的温度和压力下应取不同的值。但是,如果真的如此处理 a 和 b ,势必带来许多麻烦。

2. 维利方程

我们已经谈到,实际气体对于理想气体的偏差,表现在其 pV_m 值在等温情况下不等于常数而随压力的改变而变化,于是有人提出把等温下的 pV_m - p 关系整理成幂级数形式

$$pV_m = a + bp + cp^2 + \dots$$

或
$$pV_m = a \left(1 + \frac{b}{a}p + \frac{c}{a}p^2 + \dots \right)$$

令 $\frac{b}{a} = B'_2$, $\frac{c}{a} = B'_3, \dots$, 则关系式变为

$$pV_m = a(1 + B'_2p + B'_3p^2 + \dots)$$

因为实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时,其 pV_m 值等于 RT ,所以上式中的常数 a 应为 RT ,则

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'_2p + B'_3p^2 + \dots \quad (1-12)$$

此式叫做维利方程。其中 B'_2, B'_3, \dots 分别称做第二、第三、 \dots 维利系数,它们与气体种类和温度有关。

维利方程也常用显容形式表示,即

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \quad (1-13)$$

其中 B_2, B_3, \dots 也分别称做第二、第三维利系数等等。

原则上讲,可根据不同的计算精度要求,取维利方程中的不同项数,要求越高,取的项数就越多。但在一般的实际气体计算中,取两三项就足够了。显然,项数取得过多会使实际计算比较繁琐。

维利方程是 20 世纪初提出来的。当初它是一个纯经验公式。各维利系数完全由实验测定。表 1-2 为 CF_4 各维利系数的实测值。实验测定的维利系数在文献上发表的并不多,尤其是第三以上的维利系数更为缺乏。后来,随着统计力学的发展,维利方程已从理论上导出,根据两个分子间及三个分子间的作用势能给出了第二维利系数和第三维利系数的理论表达式。遗憾的是,对于大多数实际气体来说,由于至今还缺乏关于分子间力的足够知识,所以还无法得到维利系数的准确理论表达式。

表 1-2 CF_4 的第二、三、四维利系数

T/K	$B_2/m^3 \cdot mol^{-1}$	$B_3/m^6 \cdot mol^{-2}$	$B_4 \times 10^{-4}/m^9 \cdot mol^{-3}$
273.15	-111.00	7100	0.5
323.15	-70.40	5380	3.8
373.15	-43.54	4490	6.4
423.15	-24.40	3980	9.7
573.15	-10.10	3660	12.8
673.15	9.80	3250	19.5

3. 其他状态方程

实际气体的状态方程常含有物性参数,例如 Van der Waals 方程中含 a 和 b 两个物性参数。一般来讲,方程式中所含的物性参数越多,计算就越繁琐,但往往计算的精度越高,普适性及适用的压力范围也越宽。随着计算机日益广泛的应用,人们已不再计较计算工作量的大小,主要着眼于提高计算的精度。下面再介绍几个常用的状态方程:

(1) R-K(Redlich-Kwong)方程

$$\left[p + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}} \right] (V_m - b) = RT \quad (1-14)$$

其中, a 和 b 为物性参数。它们的值与 van der Waals 常数不同。R-K 方程可在非常宽的 T, p 范围内使用。

(2) Berthelot(贝塞罗)方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} \quad (1-15)$$

(3) Beattie(贝蒂)方程

$$V = (\alpha + \beta)(1 - \epsilon) - \frac{A}{RT} \quad (1-16)$$

式中 $\alpha = \frac{RT}{p}, \beta = B_0 \left(1 - \frac{b}{a} \right), \epsilon = \frac{c}{aT^3}, A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\alpha} \right)$

其他类似的状态方程还有很多,其中有些确实具有各自的特点和长处。但它们普遍的问题是普适性不高,计算的精确度较差,有的甚至计算过于繁琐。总之,至今尽管实际气体的状态方程众多,但还没有哪一个让人们用起来得心应手,迫切需要普适性高,精确度高,计算简单,使用方便的公式来满足实际生产和科学研究的需要。

三、对比状态原理

1869年 Andrew(安德鲁)通过实验研究了 CO_2 气体的液化过程。将一定量的 CO_2 气体装入一个带有活塞的容器中,如图 1-7 所示,在一定温度下,测量不同体积时容器内的压力,然后再改变温度进行同样的测量,于是便得到各温度下 CO_2 的 $p-V_m$ 等温线,如图 1-8 所示。在较低的温度下,如 286.25K,起初 CO_2 气体的压力随体积压缩而逐渐增加,如图中曲线 HA。当压力增大到 5.066MPa 时,容器中开始出现液态 CO_2 ,显然图中 A 点所对应的体积是该温度时饱和 CO_2 气体的摩尔体积。活塞继续缓慢下移,容器中的液态 CO_2 逐渐增加而气体逐渐减少,但容器的压力却保持 5.066MPa 不变,直至 B 点 CO_2 全部变成液体为止,在图上形成水平直线 AB。B 点所对应的体积是该温度下饱和 CO_2 液体的摩尔体积。然后再继续压缩,则液态 CO_2 的压力急剧升高,图上 BM 是一条很陡的曲线,这反映了液体的难于压缩性。

水平直线 AB 上的每一个点都代表在 286.25K 时 CO_2 液体和 CO_2 气体共存的状态,它们对应着同一个压力,即 5.066MPa。人们把这个压力称做 CO_2 在 286.25K 时的饱和蒸气压。任何液体(甚至固体)都有饱和蒸气压,是指在一定条件下,能与液体平衡共存的它的蒸气的压力,通常也称做蒸气压。蒸气压是液体的属性,它代表液体气化的难易程度。在指定温度下不同的液体相比,蒸气压越大,表明这种液体越容易挥发。同一种液体,其蒸

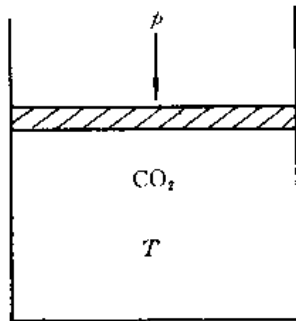


图 1-7 CO₂ 的等温压缩实验

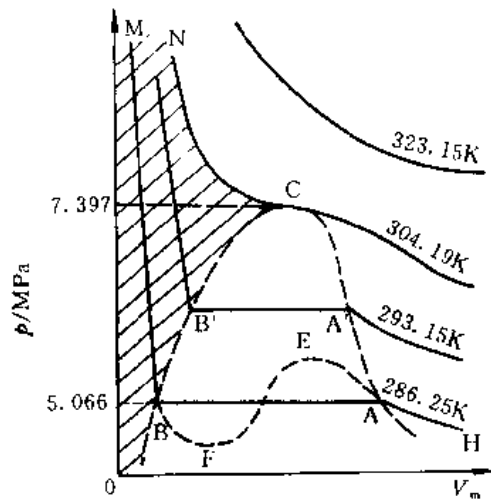


图 1-8 CO₂ 的 p - V_m 等温线

气压决定于液体所处的状态,主要决定于液体的温度。温度升高,则蒸气压增大。当液体的蒸气压等于外压时,在液体内部便出现剧烈气化现象,称为沸腾。就是说,在正常沸点时,液体的蒸气压恰等于 101.325kPa。

由于在较高温度下有较高的蒸气压,随温度升高, p - V_m 等温线上的水平直线部分便逐渐向上移动。同时由于共存的 CO₂ 气体与液体之摩尔体积随温度升高逐渐接近,水平直线部分变短,如图中 293.15K 时的 A'B'。若实验温度为 304.19K,当压缩到 7.397MPa 时,出现气、液不分的浑浊现象,此时 CO₂ 气体与液体的摩尔体积恰好相同,即水平线的两个端点合并为一点 C。再继续压缩,则变为 CO₂ 液体。可见 7.397MPa 是在 304.19K 时使 CO₂ 气体液化所需的最小压力。当温度高于 304.19K 时,虽然在不同压力范围内 CO₂ 气体对于理想气体行为的偏离情况不同,但无论加多大压力也不会使其液化。于是 304.19K 便是 CO₂ 能够液化的最高温度,称做 CO₂ 的临界温度。每一种气体都有各自的临界温度。因为临界温度是气体能够液化的最高温度,要使某气体液化,必须将温度降到其临界温度以下方有可能,即在临界温度以下用高于蒸气压的压力将气体压缩便会使气体液化。在临界温度时,气体液化所需的最小压力叫做临界压力,例如 CO₂ 的临界压力为 7.397MPa。在临界温度及临界压力时气体的状态,叫做气体的临界点,临界点所对应的摩尔体积叫做临界体积。临界温度、临界压力和临界体积,分别用符号 T_c 、 p_c 、 V_c 表示,称临界参数。气体的临界参数,特别是 V_c ,是难于精确测定的。表 1-3 列出了一些气体的临界参数。各种物质如何趋近临界点以及它们在临界点附近所表现出的奇特行为对于理论发展和实际应用都有重要意义,因而临界现象在近些年来已成为一个十分活跃的研究领域。

图 1-8 中的帽形虚线是将各等温线中水平部分的端点依次相连而得。这样便把坐标平面分成三个部分,分别代表容器中的 CO₂ 呈现不同的聚集状态。帽形区内代表 CO₂ 的气体与液体平衡共存。帽形区之左且在 CN 线之下的区域代表 CO₂ 液体。其余部分代表 CO₂ 气体。

1881年 Van der Waals 将其方程与 Andrew 的实验结果进行对比。在一定温度下,给定 CO_2 的 V_m 由方程算出 p 。结果表明,在各种温度下, Van der Waals 方程的计算结果与实验的 p - V_m 等温线基本吻合。只是在帽形区内二者差异颇大。方程算出的不是水平直线而是“~”形曲线。如图 1-8 中的虚线 AEFB 所示。

表 1-3 一些气体的临界参数

气 体	T_c/K	p_c/MPa	$V_c \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H_2	33	1.30	6.50
He	5.3	0.229	5.76
CH_4	190.2	4.62	9.88
NH_3	405.6	11.30	7.24
H_2O	647.2	22.05	4.50
CO	134.0	3.55	9.00
N_2	126.1	3.39	9.00
O_2	153.4	5.04	7.44
Ar	150.7	4.87	7.71
CO_2	304.2	7.397	9.57

在临界温度 304.19K 时,由 Van der Waals 方程绘制的曲线与实验结果都说明,临界点 C 是等温线上的拐点,所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-17)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-18)$$

若将 Van der Waals 方程写成

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

则以上两式为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (1-19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (1-20)$$

此二方程与临界点处的 Van der Waals 方程本身构成方程组

$$\begin{cases} \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \\ \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} + \frac{6a}{V_c^4} = 0 \\ \left(p_c + \frac{a}{V_c^2}\right)(V_c - b) = RT_c \end{cases}$$

若把这个方程组视为关于 a, b, R 的三元方程组,解得

$$a = 3p_c V_c^2, \quad b = \frac{1}{3}V_c, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c}$$

将此结果代入 Van der Waals 方程并整理得

$$\left[\frac{p}{p_c} + \frac{3}{(V_m/V_c)^2} \right] \left(\frac{V_m}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (1-21)$$

其中 $T/T_c, p/p_c$ 和 V_m/V_c 分别为气体的温度、压力和体积与相应临界参数的比值,分别称做对比温度 T_r 、对比压力 p_r 和对比体积 V_r 。于是式(1-21)可写成

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (1-22)$$

式(1-22)称为 Van der Waals 对比方程。除对比参数之外,其中不再含有任何与物性有关的常数,所以是反映 Van der Waals 气体普遍化规律的状态方程,故也称为普遍化 Van der Waals 方程。

对比方程是由 Van der Waals 方程经过纯数学处理后得来的,所以与 Van der Waals 方程相比其普适性及计算的精度不会有任何提高。从这点来讲,式(1-22)没有任何实用价值,与其用它来进行实际气体计算,还不如用 Van der Waals 方程本身。但是对比方程给人们带来了新的启示。后来发现,其他一些实际气体状态方程也常常可以化成只含对比参数的形式。这些对比方程告诉人们,实际气体的对比参数之间存在着一定的函数关系

$$f(T_r, p_r, V_r) = 0 \quad (1-23)$$

此式表明,各种不同的气体(后来发现,有些液体也是如此)只要处在相同的对比温度和对比压力,就有相同的对比体积,称这些物质处在相同的对比状态。若某气体的对比参数等于1,说明该气体处在临界点,所以对比参数与1偏离的大小可以代表气体现在所处的状态与临界点的偏离程度。对比参数越远离1,则气体的状态越远离它的临界点。处在相同对比状态的各种气体,说明它们与各自临界点的偏离程度相同。

进一步的实验表明,许多物质,当它们处于相同的对比状态时便具有相近的物性,如热容、粘度、折射率、膨胀系数等,这个定律就叫做对比状态原理。对比状态原理只是一个近似的规律,实验发现,组成、结构、分子大小越是相近的物质,就越能较好地服从对比状态原理。尽管它是近似规律,但在工程上常利用这一规律,通过实验将许多物性表示成对比状态的函数,这类公式虽然计算结果不是十分准确,但往往为工程设计带来极大的方便。

四、用压缩因子图计算实际气体

尽管目前已经发现许多实际气体的状态方程,但它们的普适性都不很高。于是人们便想,能否像理想气体状态方程一样寻找一个适用于所有实际气体的状态方程呢?后来有人建议,将理想气体状态方程进行校正便可以达到目的。即对于任意实际气体,可将其状态方程写成

$$pV_m = ZRT \quad (1-24)$$

或

$$pV = ZnRT \quad (1-25)$$

其中校正因子 Z 反映实际气体对理想气体的偏差。任何理想气体 $Z=1$ 。实际气体的 Z 值越远离 1, 说明它对理想气体的行为偏差越大。

由式(1-25)得

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{V}{nRT/p}$$

其中 V 为实际气体在温度 T 及压力 p 时的体积, 而 nRT/p 则为如果气体是理想气体的话, 它在 T, p 时所应具有 的体积, 用 $V_{理}$ 表示, 于是上式可写成

$$Z = \frac{V}{V_{理}} \quad (1-26)$$

式(1-26)告诉我们, 气体的校正因子可以看作气体的体积与同温同压下理想气体的体积之比。如果 $Z>1$, 表明气体的实际体积大于同温同压下理想气体的体积, 表示与理想气体相比, 该气体难于压缩。相反, 如果 $Z<1$, 则表明该气体具有比同温同压下的理想气体较小的体积, 即它比理想气体易于压缩。可见校正因子 Z 的数值, 不仅表示气体对于理想气体偏差程度的大小, 而且还表示该气体难易压缩的程度, 因此, 通常称之为压缩因子。

由于压缩因子 Z 的数值反映实际气体对于理想行为的偏差程度, 而实际气体的偏差程度又与气体的状态有关, 如温度越高, 压力越低, 气体就越接近理想气体, 因此一种气体的 Z 值随气体的状态不同而变化, 即 Z 并非气体的特性常数。由此可见, 即使对于同一种气体, 其 Z 值也必须根据不同状态具体求取。

由式(1-24), 任一气体在任意状态下的压缩因子为

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

将 p, V_m, T 用相应的对比参数表示, 则

$$Z = \frac{(p_r p_c)(V_r V_c)}{R(T_r T_c)}$$

即

$$Z = \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-27)$$

其中 $(p_c V_c)/(RT_c)$ 是气体处于临界点时的压缩因子, 称临界压缩因子, 用符号 Z_c 表示。于是式(1-27)可写成

$$Z = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-28)$$

此式适用于任意气体。任意一种气体当 $p \rightarrow 0$ 时都成为理想气体, 即 $\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$ 。对式(1-28)两端取极限

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = Z_c \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-29)$$

即

$$Z_c = 1 / \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-30)$$

对比状态原理 $f(T_r, p_r, V_r) = 0$ 可以写成

$$V_r = F(T_r, p_r)$$

函数 F 对于所有气体(严格说是服从对比状态原理的气体)是同一个函数。两端同乘以 p_r/T_r 得

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = \frac{p_r}{T_r} \cdot F(T_r, p_r)$$

右端仍然是对比温度 T_r 和对比压力 p_r 的函数,令其为 $g(T_r, p_r)$,则上式变为

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = g(T_r, p_r) \quad (1-31)$$

此式适用于任意气体,即对于所有气体, g 是同一个函数,当 $p \rightarrow 0$ 时 g 的极限是一个与气体种类无关的常数 K ,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p_r V_r}{T_r} = \lim_{p \rightarrow 0} g(T_r, p_r) = K \quad (1-32)$$

将式(1-32)代入(1-30)得

$$Z_c = \frac{1}{K} \quad (1-33)$$

这就告诉我们,各种不同的气体,它们的临界压缩因子都是相同的,都等于 $1/K$ 。表 1-4 列出了一些气体的 Z_c 值,这些气体都是遵守对比状态原理的气体。由表中看出,它们的 Z_c 值接近 0.29。将式(1-33), (1-31)代入式(1-28),便得到任意气体的压缩因子

$$Z = \frac{1}{K} \cdot g(T_r, p_r)$$

此式也可写成

$$Z = G(T_r, p_r) \quad (1-34)$$

此式说明,处在相同对比状态的各种气体,具有相同的压缩因子。也就是说,各种不同气体如果处在与各自临界点相同偏离的状态,则它们对于理想气体的偏差程度是相同的。为了将式(1-34)的函数定量化,科学家们用 30 多种气体做了大量实验,根据实验结果计算出各 T_r, p_r 下的 Z 的平均值,绘成图 1-9。该图称为普遍化压缩因子图。图中的每一条曲线都是一条等对比温度线,它代表在同一对比温度下 Z 随对比压力的变化关系。对于横坐标上同一个对比压力所对应的不同曲线上的各点,则代表在同一对比压力下 Z 随对比温度的变化关系。当 $p_r \rightarrow 0$ (即 $p \rightarrow 0$) 时,各对比温度下的 Z 都趋近于 1,即服从理想气体状态方程。

表 1-4 一些气体的 Z_c

气体	Ne	Ar	CH ₄	CF ₄	N ₂	O ₂	CO
Z_c	0.31	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30

只要查得实际气体的临界参数,就可计算出在某一确定状态下它的对比参数,然后利用普遍化压缩因子图,根据对比参数值从图上查出相应的 Z 值,再代入式(1-25),即可得到实际气体的 p, V, T 关系。工程上所用的压缩因子图有 20 多张,以分段图最为准确。从而为实际气体的计算提供了方便。

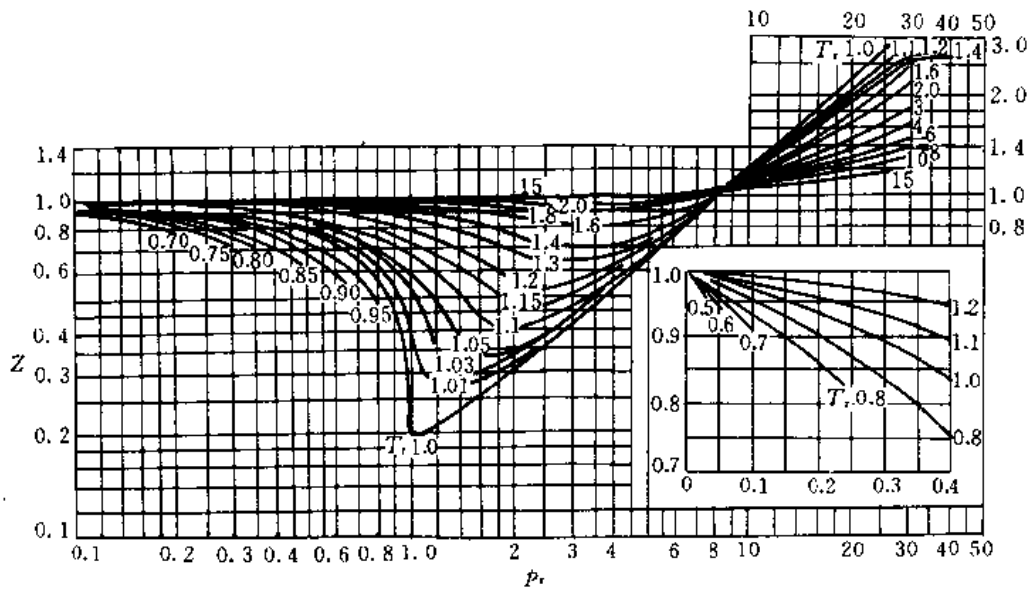


图 1-9 普遍化压缩因子图

例 1-3 用压缩因子计算 185K, 4.529MPa 下, 1mol O₂ 的 V。

解: 由表 1-3 查得 O₂ 的 $T_c = 153.4\text{K}$, $p_c = 5.04\text{MPa}$, 则对比参数为

$$p_r = \frac{4.529}{5.04} = 0.90, \quad T_r = \frac{185}{153.4} = 1.20$$

由压缩因子图上查得在 $T_r = 1.20$ 的等对比温度线上横坐标为 0.90 时所对应的纵坐标为 0.83, 即在该对比状态下 $Z = 0.83$

所以

$$V = \frac{ZnRT}{p} = \frac{0.83 \times 8.314 \times 185}{4.529 \times 10^6} \text{m}^3 = 2.82 \times 10^{-4} \text{m}^3$$

例 1-4 10mol CH₄(g) 装入一容积为 $1.66 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的容器中, 测得压力为 14.186MPa。试求其温度。

解: 由表 1-3 查得 CH₄ 的 $T_c = 190.2\text{K}$, $p_c = 4.62\text{MPa}$, 于是

$$p_r = \frac{14.186 \times 10^6}{4.62 \times 10^6} = 3.07$$

在该对比压力下由压缩因子图查得 Z 值与 T_r 的关系如下

$$\left. \begin{array}{cccc} T_r & 1.3 & 1.4 & 1.6 & 1.8 \\ Z & 0.64 & 0.72 & 0.83 & 0.94 \end{array} \right\} \quad (\text{A})$$

又因

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{14.186 \times 10^6 \times 1.66 \times 10^{-3}}{10 \times 8.314 \times (190.2 T_r)} = \frac{1.489}{T_r} \quad (\text{B})$$

可见 Z 与 T_r 的关系既要满足关系(A), 同时还要满足关系式(B)。在坐标 $Z-T_r$ 上分别画出(A)和(B)所对应的两条曲线, 如图 1-10 所示。交点对应的 T_r 即为题解

$$T_r = 1.69$$

所以

$$\begin{aligned} T &= T_r T_c \\ &= 1.69 \times 190.2 \text{ K} \\ &= 321 \text{ K} \end{aligned}$$

例 1-5 已知 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $T_c = 513.1 \text{ K}$, $p_c = 7.954 \text{ MPa}$, 今将 1.104 mol 的气体装入一容积为 $8.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的容器中, 求当容器温度保持在 623.2 K 时, 该气体的压力为若干?

解: $T_r = T/T_c = 623.2/513.1 = 1.21$

甲醇气体的状态必在压缩因子图上 $T_r = 1.21$ 的那条等对比温度线上, 另外

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{(7.954 \times 10^6 p_r) \times 8.00 \times 10^{-4}}{1.104 \times 8.314 \times 623.2} = 1.112 p_r$$

即此气体的压缩因子与 p_r 要满足 $Z = 1.112 p_r$, 因为此气体状态既要在 $T_r = 1.21$ 等对比温度线上同时又要满足关系 $Z = 1.112 p_r$ 。于是可在压缩因子图上画出直线 $Z = 1.112 p_r$, 该直线与 $T_r = 1.21$ 曲线的交点所对应的 p_r 值为 0.762 。

所以

$$\begin{aligned} p &= p_r p_c \\ &= 0.762 \times 7.954 \text{ MPa} = 6.08 \text{ MPa} \end{aligned}$$

此题也可用试差法求解。先设一压力值, 求出 p_r 和 T_r , 由压缩因子图上查得相应的 Z , 便可计算出 V 。将计算结果与实际体积比较, 根据偏差情况, 赋予压力新的数值, 再重新计算 V 值。照此办理, 直到计算出的 V 值与实际体积相等为止。这也是工程上常用的方法。

由于对比状态原理是一个近似规律, 所以用压缩因子图进行实际气体计算也只能得到近似结果。但因为压缩因子图是在大量气体实验基础上得来的, 因此与一般实际气体状态方程相比, 压缩因子图法的普适性较高。表 1-5 列出了在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 用不同方法计算出的 N_2 的 pV_m/RT 值。

表 1-5 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时 N_2 的 $\frac{pV_m}{RT}$ 值

温度/K		273.15	323.15
实验值		2.0632	1.9285
按理想气体方程计算	计算值	1.000	1.000
	误差	-51.5%	-48.1%
按 Van der Waals 方程计算	计算值	2.426	2.182
	误差	17.6%	13.1%
用压缩因子图计算	计算值	2.10	1.95
	误差	1.7%	1.1%

利用压缩因子图估算实际气体的性质是一种常用的简便方法。实践表明, 压缩因子图

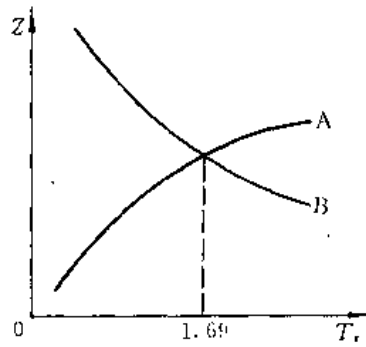


图 1-10 例 1-4 图示

对于除了 H_2 和 He 以外的其他气体都适用。而 H_2 和 He 的对比温度和对比压力需按如下定义后才能适用

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8K} \quad (1-35)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c + 8 \times 101.325 \text{ Pa}} \quad (1-36)$$

习 题

1. 干燥空气中的主要成分(体积分数)为 N_2 0.7803, O_2 0.2099, Ar 0.0093, CO_2 0.0003。如果总压为 101325Pa, 求各气体的物质的量分数和各气体的分压。

2. 400K 时, 在 $0.040m^3$ 的容器中充入 1 mol AB (气体)若在该温度下有 10% 的 AB 以下式分解:



试计算容器中的压力。

3. 水平放置两个体积相同的球形烧瓶, 中间用细玻璃管连通, 形成密闭的系统, 其中装有 0.7mol H_2 。开始两球温度均是 300K, 压力为 $0.5 \times 101325Pa$ 。今若将其中一球浸入 400K 的油浴中, 计算此时瓶中的压力及两球中各含 H_2 的物质的量。

4. 外推法求 R , 已知 1g 氧在 273.2K 时的 p 和 pV 数据如下:

p/Pa	2.5×10^4	5.1×10^4	7.6×10^4	10.1×10^4
pV/J	70.9571	70.9410	70.9247	70.9256

5. 假定空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 0.79 和 0.21, 试求相对湿度为 60% 时, 在 298.15K, 101325Pa 下, 潮湿空气的密度为多少? 已知 298.15K 时水的饱和蒸汽压为 3168Pa。

6. 证明
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial V/\partial T)_p}$$

7. 定义膨胀系数 α , 压力系数 β 和压缩系数 κ 分别为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(1) 证明 $\alpha = \kappa\beta$;

(2) 试求理想气体和 Van der Waals 气体的膨胀系数和压缩系数。

8. 一球形容容器抽空后重 25.0000g, 充以 4°C 的水, 总重 125.0000g。若改充以 298.2K, $1.333 \times 10^4 Pa$ 的某气体, 则总重为 25.0163g, 试求该气体的摩尔质量和相对分子质量。

9. 维利方程为:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B_2'p + B_3'p^2 + \dots$$

或
$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots$$

试证明: (1) $B_2' = \frac{B_2}{RT}$; (2) $B_3' = \frac{B_3 - B_2^2}{R^2T^2}$

10. 1 mol N_2 在 273.2K 时体积为 $70.3 \times 10^{-6} m^3$, 计算其压力, 并将计算结果与实验值 $4.053 \times 10^4 kPa$ 进行比较。

(1) 用理想气体状态方程;

(2) 用 Van der Waals 方程;

(3) 用压缩因子图。

11. 在 900K , 101325Pa 时, SO_3 部分分解为 SO_2 和 O_2 , 平衡后 1 dm^3 混合气体重 0.94g , 求各气体的分压。

12. 总压 98.659kPa 温度为 25°C 的潮湿空气 1 m^3 , 其中水蒸汽的分压为 2933Pa , 将此空气在定压下冷却到 15°C , 水蒸汽部分冷凝后分压变为 1693Pa 。试求冷却后空气的体积和冷凝水的质量。

13. 因有少量空气漏入水银柱上方, 气压计给出不准确的读数, 压力为 100.66kPa 时读出 99.73kPa , 压力为 98.66kPa 时读出 98.13kPa 。如果气压计的截面积是 1 cm^2 , 试求当气压计读数为 99.73kPa 时气压计水银柱上方的空间是多少?

第二章 热力学第一定律

化学热力学的研究对象是以大量质点(在 10^{20} 以上)构成的宏观整体。它所得出的结论具有高度普遍性和可靠性,但不能用于解释个别粒子的行为,也不能解释微观结构和机理。

化学热力学的学科内容主要由以下三部分组成:

(1) 化学反应以及化学反应所伴随的物理过程中的能量转换。这部分内容大多数学生比较熟悉,在先修课程中或多或少地接触过,但要通过本课程的学习,将这些知识提高到更高的层次。

(2) 化学反应的方向和限度。

(3) 在平衡状态下,研究对象所遵循的客观规律。这部分内容是前两部分内容对于具体事物的应用。

热力学第一定律的任务是研究上述内容中的能量转换问题。

第一节 基本概念

一、系统与环境

我们所研究的对象称为系统。系统可以是物质也可以是空间。系统以外的其余部分称为环境。通常所说的环境,指的是在系统之外且与系统有相互作用的部分,因为讨论与系统毫无作用的部分没有什么意义。一般情况下,系统与环境之间存在界面,但在少数情况下,也会遇到二者之间不存在界面的情况。例如在 O_2 和 N_2 的混合物中,若我们以其中的 O_2 为系统,则 N_2 便是环境,此时二者之间并不存在界面。

根据系统与环境的相互关系,可以把系统分为三种:

(1) 敞开系统: 与环境既有能量交换又有物质交换的系统。例如正在被加热的一杯水即是敞开系统,因为这杯水与环境交换能量(例如从热源吸热),同时有一些水蒸发掉。

(2) 封闭系统: 与环境只有能量交换而无物质交换的系统。这种系统最为多见,其中所含物质的总量不变。一个密闭容器一般属于封闭系统。

(3) 孤立系统: 不能以任何方式与环境发生相互作用的系统。显然,孤立系统与环境既无物质交换也无能量交换。应该说明,绝对的孤立系统是不存在的,但在有些情况下适当近似,忽略掉某些次要因素,便可以把系统视为孤立的。如一个保温效果良好的暖水瓶及其内含物便可作为孤立系统。

系统是人为划定的。处理同一个问题时,随人考虑问题的角度不同,可能选择不同的系统。例如桌子上放一个密闭的铝制容器,其中装有半容器水。通常选整个容器为系统,则为封闭系统。如果以容器中的液体水为系统,则为敞开系统,因为液体水不仅可与环境交换热量而且还可以与液面上的水蒸汽交换物质。如果将容器以及它外面的空气选作系

统,则为孤立系统。在处理热力学问题时,虽然不同选择系统的方法都可以解决问题,但如何合适地选择系统,是以解决问题方便为原则的。同样一个实际问题,如果能够合理地划定系统,往往十分有利于问题的处理,否则会人为地造成许多麻烦。因此,在解决热力学问题时,选择合适的系统是首先要解决的问题。

二、热力学平衡状态

在不改变环境条件的情况下,如果系统的所有性质(如温度、压力、组成等)均不随时间而变化,且当系统与环境脱离接触后不会引起系统任何性质的改变,这时我们认为系统处于热力学平衡状态。不满足这个条件的状态称为非平衡态。

平衡状态是针对一定环境条件而言的,如果改变环境条件,系统的平衡状态一般便被打破。

热力学平衡状态包括以下四方面内容:

(1) 热平衡:如果没有绝热壁存在,系统各部分之间以及系统与环境之间没有温度差别。

(2) 力学平衡:如果没有刚性壁存在,系统各部分之间以及系统与环境之间没有不平衡的力存在。物理化学中一般忽略重力场的影响,于是在系统中压力处处相等。

(3) 相平衡:我们把系统中物理和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。所谓相平衡是指系统中各相的组成与数量均不随时间而变化,即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在相间传递。

(4) 化学平衡:系统组成不随时间而变化,即宏观上化学反应已经停止。当几种物质共存时,如果反应速率很小以致在短期内检测不到化学反应发生,则可近似作为平衡处理。例如在通常情况下 H_2 和 N_2 的混合气体即可近似视为化学平衡系统。

应该指出,系统的性质不随时间改变的状态未必是平衡状态。例如某金属棒两端分别与两个不同的恒温热源接触,则在金属棒内形成稳定热流,其中任一局部区域的性质都不随时间而改变。但由于金属内的温度是不均匀的,所以不处于热平衡;再如在管中稳定流动的液体,其中各处的压力不随时间而改变。但由于液体内部压力不均匀,所以不处于力学平衡。由此可见上述的金属棒和液体所处的状态都不是平衡状态,而称为定态。定态不一定是平衡状态。

三、平衡状态的描述与状态函数

原则上讲,一个系统的状态只能用它的性质及特征来描写,但描写系统状态的方法与学科本身的特点密切相关。经典力学中用组成系统之粒子的坐标与动量或者系统的广义坐标和广义动量描述系统的状态,这是状态的经典力学微观描述法。量子力学中用波函数描述的状态称为量子态,这是状态的量子力学微观描述法。统计力学中用分布律描述系统的状态称为统计态,这是状态的统计描述法。热力学的特点是将含有大量粒子的系统作为一个整体来研究,因此用系统的宏观参量来描述系统的状态,这是状态的热力学描述法,也称为宏观描述法。

用于描述系统热力学状态的宏观参量,例如物质的量 n 、温度 T 、压力 p 、体积 V 等称

为系统的状态性质,人们更习惯于称它们为状态函数。根据它们的不同特点,把状态函数分为两类:容量性质和强度性质。容量性质的值与系统中所含物质的量成正比。如果将系统机械地分成若干部分,则各部分某一容量性质的和即等于系统该容量性质的值。例如,在一定条件下液体水的体积与 H_2O 的物质的量成正比。另一方面,如果将水分成两杯,则水的体积即等于两杯水体积之和,就是说 V 是容量性质。像物质的量、质量、热容等都是容量性质。根据上面的讨论不难看出,在数学上,容量性质是物质的量的一次齐函数。即系统中物质的量扩大 λ 倍,则容量性质便扩大 λ 倍。强度性质是指与物质的量无关,无“加和性”的另一类性质,如温度 T 就属于强度性质,显然系统的温度不等于各部分温度的加和。像压力 p 、密度 ρ 、摩尔体积 V_m 等即是强度性质。显然,在数学上强度性质是物质的量的零次齐函数。

一个系统的状态函数是相互关联的。众多的状态函数之间并不是相互独立的,一个状态函数改变了,往往影响到其他状态函数使之发生变化。例如系统的温度升高通常会伴随着体积增大、密度减小等变化。由于系统的状态函数相互关联,所以描述系统状态并不需要逐个列出它的全部状态函数。只要指定少数几个的值,其他所有状态函数便有了确定的大小。也就是说,描述系统状态时,几个独立变量的值一旦指定,其它量的值便随之而定。描述系统状态时,将哪几个状态函数作为独立变量可以人为选择。关键问题是一个系统究竟有几个独立变量。这是个十分复杂的问题,热力学告诉人们:对于单组分单相的封闭系统具有两个独立变量。例如 $1\text{mol H}_2\text{O}$ (蒸气),若指定其 $T=273.2\text{K}$, $p=101325\text{Pa}$,则其 V 便有确定值 0.02242m^3 , ρ 便有确定值 $0.08922\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,其他状态函数如粘度、热容等也随之而定。更普遍一点说,对于不发生化学反应、相变和混合的封闭系统,用两个变量描述状态,最常用的变量是 T, p 或 T, V 。

应该指出,一个系统平衡状态的完全描述应包括相态和变量两个方面。例如 1 摩尔水蒸气,若用符号 $\text{H}_2\text{O}(T, p)$ 代表状态,它不能清楚地表明系统的情况,因为不知道 H_2O 是气态、液态还是固态,所以通常写作 $\text{H}_2\text{O}(g, T, p)$,其中 g 是 gas 的缩写,代表相态是气态,这样状态就完全描写清楚了。当然,当不会引起误解时,相态的符号也可省略不写,例如 $1\text{mol H}_2\text{O}(T, p)$ 。

状态函数仅取决于系统所处的平衡状态,面与此状态的历史无关。一旦系统的状态确定,其所有状态函数便都有唯一确定的值,在数学上称为单值性。若系统由一个状态变化到另一个状态,则状态函数的变化值(也称状态函数变或状态函数增量)仅取决于系统的初末状态,而与具体变化过程无关。系统由 A 状态变化到 B 状态,若遵循两个不同途径 c_1 和 c_2 ,如图 2-1,则任一状态函数 Y 的增量 ΔY 与变化所遵循的途径无关,即

$$\Delta Y = \int_{c_1(AB)} dY = \int_{c_2(AB)} dY = Y_B - Y_A$$

在数学上,把这种情况叫做 dY 的积分与路径无关,有时也称 dY 是全微分,也可称 dY 的环路积分等于零,这是同一问题的不同说法,因此几种说法是等效的。在物理化学中,则将

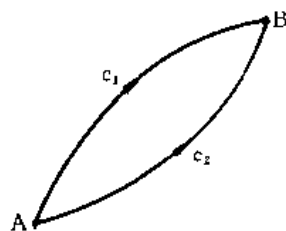


图 2-1 状态函数的变化值只决定于系统的初末状态

具有这种性质的函数 Y 称为状态函数。

四、过程与途径

系统由一个状态变化到另一个状态,我们就说它经历了一个过程,变化的具体方式常称为途径。例如一杯水由 10°C 升温到 50°C , 可以用一个 500°C 的热源将其加热;也可以先将水蒸发,然后将水蒸汽升温,而后再冷凝成液态水;还可以用高速搅拌的方式使水温升高。这便是实现同一个状态变化的三种不同途径,也常叫做不同过程。

通过比较系统变化前后的状态差异,可把常见的过程分成三类:

(1) 简单物理过程: 系统的化学组成及聚集状态不变,只发生 T, p, V 等参量的改变。

(2) 复杂物理过程: 这类过程包括相变和混合等。一般说来,这类过程从对系统的描述到过程本身都较上面一种物理过程复杂。

(3) 化学过程: 即化学反应。

如果依照过程本身的特点,过程可能有多种多样。下面几种典型过程在热力学中常常用到:

(1) 等温过程: 环境温度恒定不变的情况下,系统初态和末态温度相同且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数} \quad (2-1)$$

其中 T_1, T_2 和 $T_{\text{环}}$ 分别代表系统初态温度、末态温度和环境温度。

所谓等温过程,是指式(2-1)中三个等号同时成立的过程。有人认为等温过程是系统温度始终不变的过程,这是一种误解。诚然,在某一过程中如果系统温度始终保持不变,该过程必是等温过程,因为该过程满足式(2-1)要求。但这并非等温过程的全部,这只不过是等温过程的一种特殊情况。例如,在室温条件下,某容器中发生爆炸反应,瞬间内其温度为 700K ,但最终恢复到室温。这是一个等温过程,但并不是温度始终不变。

(2) 等压过程: 外压(即环境压力)恒定不变的情况下,系统初态和末态的压力相同且等于外压的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数} \quad (2-2)$$

其中 p_1, p_2 和 $p_{\text{环}}$ 分别代表系统初态压力、末态压力和环境压力。

所谓等压过程是指式(2-2)中三个等号同时成立的过程。有人把等压过程说成是系统压力始终不变的过程。这同样是一种不全面的理解,因为这只是等压过程的一种特殊情况。需要说明的是,在热力学中会遇到 $p_1 = p_2$ 的过程,称为初末态压力的相等的过程,还会遇到 $p_{\text{环}} = \text{常数}$ 的过程,称为等外压过程,但它们都不可与等压过程相提并论。

(3) 等容过程: 系统体积始终不变化的过程。

(4) 绝热过程: 系统与环境之间不发生热交换的过程。绝对的绝热过程是不存在的。如果传递的热量很少,例如系统外面包一层绝热性较好的材料,即可作为绝热过程处理。

(5) 循环过程: 系统从一初态出发,经过一系列的变化,最终回到初态,称系统经历了一个循环过程。循环过程的初末态是同一个状态。

五、热量和功

热量,也称做热,是指由于温度不同而在系统与环境之间传递的能量。热用符号 Q 表示。因为热是“传递”的能量,即“交换”的能量,所以不能说系统本身有多少热。热不是系统本身固有的东西,而是系统与环境交换的一部分能量。为了区别传热的方向,必须给 Q 规定一套符号。我们规定:系统吸热为正,即 $Q > 0$;系统放热为负,即 $Q < 0$ 。例如,在一过程中系统放热 10J ,则该过程 $Q = -10\text{J}$ 。

系统与环境可以以多种方式传递能量。人们把除热以外,在系统与环境之间传递的一切能量叫做功,用符号 W 表示。我们规定:系统做功为正,即 $W > 0$;环境做功为负,即 $W < 0$ 。

系统与环境之间传递能量,必然伴随着系统状态发生变化,因此,只有当系统经历一个过程时,才有功和热。系统处在一个平衡状态时,无功和热可言。也就是说,功和热不是系统的性质,它们与过程紧密地联系着,有过程才可能有功和热,没有过程就没有功和热。所以 W 和 Q 不是状态函数而是过程量。如果经历不同的过程(也称不同途径),系统由状态 A 到达状态 B ,一般来说,各种过程的功和热都互不相等,因此 W 和 Q 与过程有关,是过程的函数。这一点是过程量 W 和 Q 与状态函数增量的根本区别。

由以上讨论可知,功和热不是系统本身的能量,而是系统与环境之间能量传递的方式。功的具体形式虽然多种多样,但它们在本质上是等价的。经验表明,各种形式的功在原则上能无代价地完全相互转化,而且只要在过程中无摩擦,它们都可以通过适当的装置使一物体在重力场中升降,从而改变该物体的势能。由此可见,功所代表的是一种机械有序的能量传递,在宏观上可用机械装置进行控制。热是由于温差而在系统与环境之间引起的能流,它是在分子水平上的能量传递,使系统的无序程度改变,它在宏观上不能用任何机械装置加以控制,所以功和热是两种不同的能量传递方式,两者在量上可以相互量度,但它们在本质上是不同的。关于这一点我们将在下一章讨论,因为它是热力学第二定律的基础。

第二节 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。它的表述形式很多,例如一种说法为:孤立系统中能量的形式可以转化,但能量总值不变。还有一种说法是:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机,就是一种不消耗任何燃料而能不断循环做功的机器。不论哪一种表述,它们都是等价的,从本质上反映了同一个规律:能量不可能自生,也不可能自灭。能量守恒原理,是人们经过长期的实践,总结了大量失败的教训和成功的经验之后才认识到的,它是具有普遍意义的自然规律之一。100多年以前,有许多人曾一度热衷于设计制造第一类永动机,结果无一例外的以失败而告终,这就最有力地证明了使能量无中生有是一种梦想。至今还没有发现一件违背能量守恒原理的事实。把能量守恒原理应用于宏观热力学系统,就形成了热力学第一定律。

一、内能是状态函数

一个宏观系统是具有能量的。如果它在进行宏观运动,则具有动能,在外场作用下它具有势能。这两种能量统称为机械能,它们已在普通物理学的力学部分中研究过。但除此之外,系统内部还具有能量,例如在一个静止的容器中存放的某些物质在适当条件下可能发生剧烈化学反应而放出大量的热,一个静止的地雷会因为一个小的“扰动”而爆炸。这就说明,除了宏观的机械能以外,系统内部还具有能量。我们把系统内部所包含的一切能量称为内能,用符号 U 表示。这样,系统的能量共包括三部分:

系统的总能量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{动能} \\ \text{势能} \\ \text{内能} \end{array} \right.$

物理化学中讨论的系统,一般都是静止的,通常也不存在外场。虽然重力场一直存在,但在一个容器中发生化学反应前后,势能是不改变的,因为一般情况下反应容器并不改变它的空间位置,因此,物理化学中不考虑动能和势能,所说系统的能量一般是指系统的内能。

内能包括系统内部所有粒子具有能量的总和,具体包括分子平动的平动能、分子转动的转动能、振动能、分子之间的作用势能、电子运动的能量以及核运动的能量等等。

不难理解,处于一个确定状态的系统必有确定的能量,因此内能是状态函数。在一定条件下 $2\text{mol H}_2\text{O(l)}$ 所具有的能量是 $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$ 具有能量的两倍,即内能是容量性质。对于物质的量确定的封闭系统

$$U = f(T, V)$$

则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

是全微分。

内能的绝对值是不可知的。它包括系统内部的所有能量,随着人们对微观世界认识的不断深入,还会出现新的微观粒子和新的运动形式,因此欲用计算的方法求得 U 的绝对值是不可能的,而且至今也没有一台设备能够直接测量系统中所含全部能量的数值,但是,幸运的是,我们对于系统中究竟蕴藏着多少能量不感兴趣,需要知道的是在一个过程中系统能量变化了多少,即 ΔU (称内能变)。在统计力学中,常把 0K 时的能量当作零,这样一来,其他任意状态下的能量 U 实际上只是与 0K 时能量的差值。不论内能的零点如何人为指定,对于求算系统两个状态间的 ΔU 是毫无影响的。

二、封闭系统热力学第一定律的数学表达式

对于一个封闭系统,热和功是系统与环境之间的两种能量传递形式。如果系统吸收热量 Q ,则使其内能有同值的增加;如果系统做功 W ,则使其内能有同值的减少,所以系统的内能变与功和热的关系可写成

$$\Delta U = Q - W \quad (2-3)^*$$

对于一个微小的状态变化为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2-4)$$

式(2-3)和(2-4)便是热力学第一定律的数学表达式。它们只能适用于非敞开系统,因为敞开系统与环境可以交换物质,物质的进入和外出必然伴随着能量的增减。我们说热和功是能量的两种传递形式,显然这种说法对于敞开系统没有意义。因为我们遇到的绝大多数系统是封闭系统,因此可以说表达式(2-3)和(2-4)具有普遍意义。

式(2-4)中 dU 表示微小过程的内能变化,而 δQ 和 δW 则分别为微小过程的热和功。它们之所以采用不同的符号,是为了区别 dU 是全微分,而 δQ 和 δW 不是微分。或者说 dU 与过程无关而 δQ 和 δW 却与过程有关。例如系统由状态 A 分别经历两个不同过程 I 和 II 到达状态 B,则由第一定律

$$\Delta U_I = U_B - U_A = Q_I - W_I$$

$$\Delta U_{II} = U_B - U_A = Q_{II} - W_{II}$$

不难看出 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$,这说明 ΔU 与过程无关。另一方面,虽然 $Q_I - W_I = Q_{II} - W_{II}$,但我们没有理由说 $Q_I = Q_{II}$, $W_I = W_{II}$ 。事实上,在一般情况下 $Q_I \neq Q_{II}$, $W_I \neq W_{II}$ 。

例 2-1 某干电池做电功 100J,同时放热 20J,求其内能变。

解: 据题意 $W=100\text{J}$, $Q=-20\text{J}$, 所以

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W \\ &= (-20\text{J}) - 100\text{J} = -120\text{J} \end{aligned}$$

即,在这个过程中,电池的能量减少了 120J。

需要注意的是,我们把在系统与环境之间传递的除热以外的一切能量都叫做功,这里功是广义的。功有许多种,如电功、机械功等,而式(2-3)和(2-4)中的 W 和 δW 应该是功的全部,而不是特指的某一种功。如果系统与环境之间存在着多种功,在应用表达式时应把它们全部减去。

在热力学中总是把系统作为整体来研究的。不管热还是功,都是指在系统与环境的界面处传递的能量。至于系统的不同部分之间传递的能量,热力学中不予考虑,因为它们与系统的内能变化无关。这一点应该引起大家的注意。

因为系统初末态的内能不像温度那样可以直接测量,所以系统的内能变往往需要通过功和热进行计算。下面我们分别讨论功和热的计算。

第三节 功的计算

一、功的分类

热力学中,功的形式是多种多样的。例如,系统的体积改变时克服外力所做的功称为体积功,电流通过导体时要做电功,液体克服其表面张力而改变其表面积时所做的表面功,发光的系统也在做功,等等,但最常遇到的是体积功,因为在科学研究和生产活动中,系统的体积常常变化,例如液体气化伴随着体积增大,有气体参加的化学反应在反应前后一般发生较大的体积变化,因此,我们把众多形式的功分为两大类:一类叫体积功,另一类是除体积功以外的其他所有形式的功,称为非体积功。体积功最为普遍,本节将讨论体积功的计算,并且在讨论体积功的同时引出热力学中一个至关重要的概念——可逆过程。

二、体积功的计算

如果系统与环境之间有界面,系统的体积变化时,便克服外力做功。将一定量的气体装入一个带有理想活塞(无重量、无摩擦)的容器中,如图 2-2,活塞上部施加外压 $p_{\text{外}}$ 。当气体膨胀微小体积 dV 时,活塞便向上移动微小距离 dl ,此微小过程中气体克服外力所做的功等于作用在活塞上的推力 F 与活塞上移距离 dl 的乘积

$$\delta W = F dl$$

因为我们假设活塞没有重量和摩擦,所以此活塞实际上只代表系统与环境之间可以自由移动的界面。因此推力 F 实际上作用于环境,而由 $p_{\text{外}}$ 产生的外力则作用于系统,两者属于作用力与反作用力。根据牛顿第三定律,这两个作用力大小相等,若 A 代表活塞的面积,则 $F = p_{\text{外}} A$ 。于是

$$\delta W = p_{\text{外}} A dl$$

即

$$\delta W = p_{\text{外}} dV \quad (2-5)^*$$

式(2-5)*告诉我们,如果系统体积膨胀,即 $dV > 0$,则 $\delta W > 0$,表示系统做功。相反,如果系统被压缩,体积缩小, $dV < 0$,则 $\delta W < 0$,表示环境做功。这与我们在前面所规定功的符号一致。如果系统发生明显的体积变化($V_2 - V_1$),则

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (2-6)^*$$

式(2-5)*和(2-6)*是计算体积功的基本公式。式中的压力 $p_{\text{外}}$ 是指环境的压力。由牛顿第三定律,在数值上 $p_{\text{外}}$ 等于在系统与环境界面处系统一侧的压力。但在实际的体积变化过程中,系统不处于力学平衡,因此界面处的压力无法进行具体测量和描述,而环境压力 $p_{\text{外}}$ 能够实际测量,且不论系统是否处于力学平衡它时刻都有确定的值。

对于恒外压过程, $p_{\text{外}} = \text{常数}$,式(2-6)*变为

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_{\text{外}} \Delta V \quad (2-7)$$

对于等压过程,式(2-7)可写成

$$W = p \Delta V \quad (2-8)$$

其中 p 是系统初态及末态的压力

O_2	N_2
$T, V(O_2)$	$T, V(N_2)$

图 2-3 关于计算功的说明

只有当系统与环境之间存在界面或可以人为地设想界面时,才能够计算体积功。如图 2-3,容器中装有 O_2 和 N_2 ,中间有隔板隔开。当把隔板去掉后,两种气体便会自动混合。如果我们选 O_2 为系统,则在混合过程中系统的

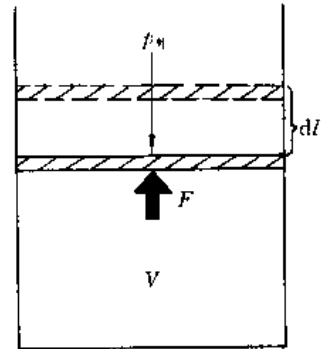


图 2-2 体积功的计算

对于等容过程, $dV = 0$,则由式(2-6)*得

$$W = 0 \quad (2-9)$$

即等容过程无体积功,这是由体积功的定义所决定的。

体积由 $V(\text{O}_2)$ 变为 $[V(\text{O}_2) + V(\text{N}_2)]$, 在这个体积变化过程中, 由于 O_2 与作为环境的 N_2 之间不存在界面, 所以无法计算体积功。如果我们以整个容器中的气体为系统, 则上述混合过程是一个功等于 0 的过程。是否有利于功的计算, 是选择系统时要考虑的因素之一。

三、功与过程

功是过程量, 与过程有关。下面通过一个具体例子说明各种过程功的计算以及功对于过程的依赖关系。

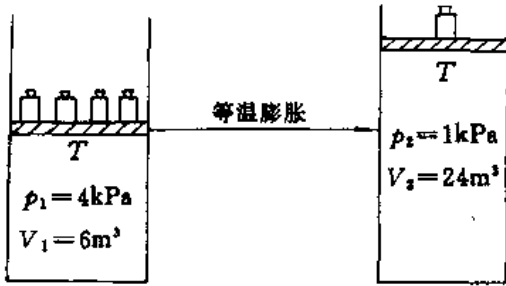


图 2-4 功与过程

一个带有理想活塞的容器中装有一定量的理想气体, 在温度 T 时压力为 4kPa , 体积为 6m^3 。在等温情况下让其膨胀到压力为 1kPa , 系统的初末状态如图 2-4 所示。图中活塞上面的每一个砝码各代表 1kPa 的外压。等温膨胀过程可遵循下列不同途径来实现。

(1) 自由膨胀: 也称向真空膨胀, 即将活塞上的四个砝码同时全部取走, 使气体在瞬间内完成膨胀过程。此过程中 $p_{\text{外}} = 0$, 所以 $W = 0$ 。

(2) 一次膨胀: 即将四个砝码中的三个一次取走, 气体膨胀后到达的平衡状态便是图中的末态。此膨胀过程中 $p_{\text{外}}$ 恒定为 1kPa , 所以

$$W = p_{\text{外}} \Delta V = 1 \times 10^3 \times (24 - 6)\text{J} = 18\text{kJ}$$

(3) 二次膨胀: 膨胀过程分两步完成, 即首先取走两个砝码, 气体便在 2kPa 的恒外压下膨胀到 2kPa 的中间平衡状态, 然后再取走一个砝码, 则气体在 1kPa 的恒外压下膨胀到末态。整个等温膨胀过程如图 2-5 所示。所以二次膨胀过程的功:

$$W = W_1 + W_2 = 2 \times 10^3 \times (12 - 6)\text{J} + 1 \times 10^3 \times (24 - 12)\text{J} = 24\text{kJ}$$

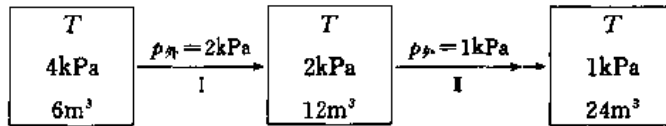


图 2-5 功与过程有关

可见二次膨胀比一次膨胀做的功多一些。

(4) 三次膨胀: 膨胀过程分三步完成, 即砝码一个一个地取走, 气体经过两个中间平衡状态最后到达末态。过程见图 2-6。三步都是恒外压膨胀, 所以整个过程的功

$$W = W_1 + W_2 + W_3$$

$$= 3 \times 10^3 \times (8 - 6)\text{J} + 2 \times 10^3 (12 - 8)\text{J} + 1 \times 10^3 \times (24 - 12)\text{J} = 26\text{kJ}$$

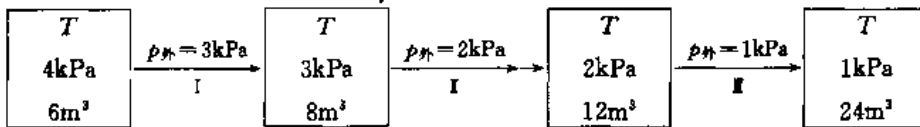


图 2-6 功与过程有关

可见三次膨胀比二次膨胀做功更多。

由此看来,同样都是等温膨胀过程,遵循的途径不同,功的大小不同,而且膨胀的次数越多,做的功就越大,对人们就越有利。可以设想。如果将活塞上的四个砝码代之以一堆很细的砂粒,若将砂粒逐个地取走,气体便经历许多恒外压膨胀步骤才到达末态。砂粒越小,则步骤越多,若砂粒无限小,步骤数就无限多,这时做的功就是最大功。这种膨胀过程称为可逆膨胀。

(5) 可逆膨胀: 膨胀过程分无穷多步完成,其中的每一步都是在外压比气体压力小无穷小量的情况下进行的,即 $p_{外} = p - dp$ 。其中 p 是气体的压力。所以可逆膨胀过程的功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{外} dV = \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$

积分的第二项是二阶无穷小量,与第一项相比应当略去。于是

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

等温过程 T 为常数,将上式积分即得

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2-10)'$$

所以可逆膨胀过程的功

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left(4 \times 10^3 \times 6 \times \ln \frac{24}{6} \right) \text{J} = 33.3 \text{kJ} \end{aligned}$$

这就是在等温膨胀中系统所能做的最大功。

式(2-10)是理想气体等温可逆过程中求功的公式,十分有用。

如果我们将膨胀后的气体经过等温压缩过程使它回到原始状态,可以通过一次压缩(即将一次膨胀时取下的三个砝码同时加到活塞上面)、二次压缩、三次压缩和可逆压缩等不同的途径来实现。四种不同的等温压缩过程的功分别为 -72kJ , -48kJ , -44kJ 和 -33.3kJ (读者可以自己计算)。为了便于比较,我们将以上计算结果列于表 2-1 中。

表 2-1 不同过程的体积功

	一次	二次	三次	可逆
膨胀过程 W/kJ	18	24	26	33.3
压缩过程 W/kJ	-72	-48	-44	-33.3

从表 2-1 中不难看出:

(1) 功与过程有关。同样都是膨胀过程,它们的功各不相同。压缩过程亦然。这一点是过程量与状态函数变的最大不同。例如三种膨胀过程的功虽然不同但它们的 ΔV 却都是 18m^3 。

(2) 除可逆膨胀与可逆压缩以外,其他的正、逆过程的功绝对值不相等。例如二次压

缩是二次膨胀的逆过程,但二者功的绝对值不同。因此一般说来 $W_{\text{正}} \neq -W_{\text{逆}}$ 。这一点是过程量与状态函数变的又一个区别。正、逆过程的状态函数增量总是大小相等符号相反。例如上面的膨胀过程 $\Delta V = 18\text{m}^3$, 压缩过程 $\Delta V = -18\text{m}^3$ 。

(3) 与不可逆膨胀相比,可逆膨胀功值最大;与不可逆压缩相比,可逆压缩功值最大。与不可逆过程不同,可逆膨胀与可逆压缩过程的功大小相等,符号相反。由此可见,可逆过程不同于一般过程,它具有明显的特殊性。

四、可逆过程

热力学中的一个过程,其每一步骤都可以在相反的方向进行而不在环境中引起其它变化,我们称这个过程叫可逆过程。有人把可逆过程理解成可以逆向进行的过程,这是不对的。例如在上面的例子中,气体的一次膨胀可以通过一次压缩使其逆向进行,结果系统恢复到原来状态,但在一次膨胀过程中系统对环境做了 18kJ 的功,而在一次压缩过程中环境对系统做了 18kJ 的功,在环境中引起了变化,因此一次膨胀是不可逆过程。在可逆膨胀过程中,系统做功 33.3kJ,而在可逆压缩过程中环境做功 33.3kJ,结果在系统恢复原来状态的同时在环境中没有引起其他变化。

可逆过程具有以下特点:

(1) 可逆过程中的每一步都可以在相反方向进行,当系统复原时环境也必复原,称之为“双复原”。反向进行后系统复原,是指系统恢复到初始状态;环境复原,是指在可逆过程中系统与外界交换的热和功,在反向进行时环境又原封不动地还给系统,在环境中不引起其他变化。即对于可逆过程

$$Q_r = -Q_{\text{逆}} \quad (2-11)$$

$$W_r = -W_{\text{逆}} \quad (2-12)$$

式中 Q_r 和 W_r 代表可逆过程的热和功,下标“r”代表可逆过程。 $Q_{\text{逆}}$ 和 $W_{\text{逆}}$ 代表可逆过程在相反方向进行时的热和功。因此,“双复原”特点是指任一个可逆过程进行后,在系统与环境中所产生的后果能够同时完全消除。

(2) 可逆过程是由一连串无限接近于平衡的状态所构成,可逆就意味着平衡。因而可逆过程进行的动力必然无限小,进行的速度无限缓慢,否则就不能保持在整个过程中系统无限接近平衡状态。

(3) 各种等温过程相比较,等温可逆过程的功值最大。

可逆过程是热力学中一个极其重要的概念,实际上并不存在。比如说,一切实际过程都是以有限的速度进行,因此都不会是可逆过程。尽管如此,有些实际过程可以近似为可逆过程。例如前而所讨论的气体等温膨胀的例子,如果活塞的重量和摩擦很小,活塞上面放的砂粒也足够小,若将砂粒逐一取走,此膨胀过程可以近似认为是可逆过程。

可逆过程不是实际存在的过程,而是一种科学的抽象。它之所以重要,首先因为在科学研究中它往往给人们一种启示。例如,在某一个过程,人们总是希望系统为我们做更多的功,可逆过程告诉人们,这个功不能无限地增大,可逆过程的功便是希望的极限,而且过程越接近于可逆,人们获得的功就越多。另外,热力学中经常需要计算过程的某些状态函数变,而许多状态函数变只有在可逆过程中才能求得。

下面我们分别讨论几种典型的可逆过程。

(1) 可逆膨胀和可逆压缩：在此过程中，系统始终无限接近于力学平衡。因此没有摩擦力，且外压总是与系统压力相差 dp ，因而在可逆过程中可以用 p 代替 $p_{外}$ 。

(2) 可逆传热：在此过程中，系统始终无限接近于热平衡。系统中各处温度相同，因而热源(也包括冷源)的温度 $T_{外}$ 与系统的温度只能相差无穷小量，即

$$T_{外} = T + dT$$

如图 2-7，其中热源是变温热源。随着系统温度 T 的变化，热源温度也不断变化以保持二者总是相差 dT ，这样就保证在整个传热过程中系统的热平衡不被破坏。系统从 T_1 变温到 T_2 将需要无限长的时间。

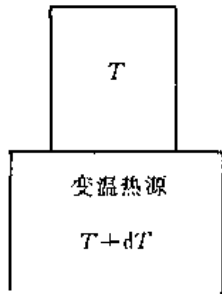


图 2-7 可逆传热

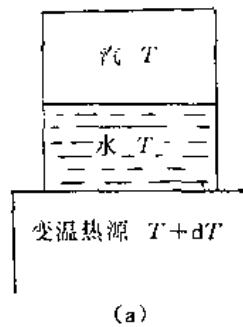
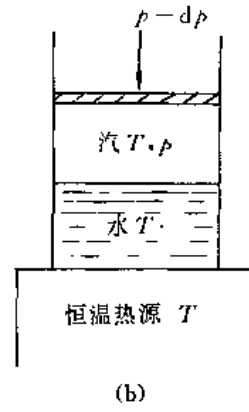


图 2-8 水的可逆汽化过程



(3) 可逆相变：系统在无限接近于相平衡的情况下发生的相变过程称可逆相变。在一个预先抽成真空的容器中装入液体水，水面上有水蒸汽与水平衡共存，以整个容器为系统，系统处在相平衡状态。在不破坏容器中汽-液平衡的情况下使水继续汽化就是可逆汽化。如图 2-8 中(a)和(b)是两种可逆汽化过程。(a)中有一温度为 $(T+dT)$ 的变温热源与容器可逆传热，在升温过程中水不断地汽化成水蒸汽，但在此过程中水与汽始终无限接近于汽-液平衡。(b)中将容器的上盖换成理想活塞，在保持整个容器的温度恒定不变的条件下，在活塞上面施加 $(p-dp)$ 的恒定外压，于是活塞便缓慢上移，水不断汽化成水蒸汽，以保持水蒸汽的压力始终等于该温度下水的蒸汽压。这个汽化过程是等温等压下的可逆相变过程。热力学中的讨论的可逆相变一般是在等温等压下进行的。

(4) 可逆化学反应：在此过程中反应系统始终无限接近于化学平衡。例如在温度 T 时，巨大容器中的理想气体反应 $aA(p_A) + bB(p_B) = cC(p_C)$ 已达平衡，其中 p_A, p_B, p_C 分别为 A, B, C 三种气体的平衡分压。图 2-9 中(a)和(b)是两种可逆化学反应。在(a)中，如果该反应为吸热反应，则将一个温度比容器高 dT 的变温热源与容器可逆传热，则随着温度的升高，平衡向右移动，容器中发生上述反应是在无限接近于化学平衡的情况下进行的。(b)中在容器上方分别安装三个唧筒，活塞均是理想的。其中两个唧筒中分别装入与容器中的气体同温同分压的 a mol 纯 A 气体和 b mol 纯 B 气体。在保持温度恒定的条件

下分别在三个唧筒上面施加 $(p_A + dp)$, $(p_B + dp)$ 和 $(p_C - dp)$ 的外压, 同时将三个唧筒与容器间的器壁分别换成三个气体的半透膜。盛 A 气体的唧筒下面的半透膜只允许 A 的分子通过而不允许 B 和 C 的分子通过, 其他类同。在此情况下左边唧筒和中间唧筒的活塞缓慢下移, 按照反应系统比例将 A 和 B 同时压入容器。与此同时, 右边唧筒的活塞缓慢上移, 按照比例将 C 从容器中抽出。在此过程中, 容器中的化学平衡没有被破坏, 各气体的分压一直等于平衡分压。经过无限长时间之后, a mol A 和 b mol B 进入容器, 同时 c mol C 从容器中抽出, 而容器中的气体组成没有发生改变。反应系统中在等温下可逆的进行了上述化学反应。

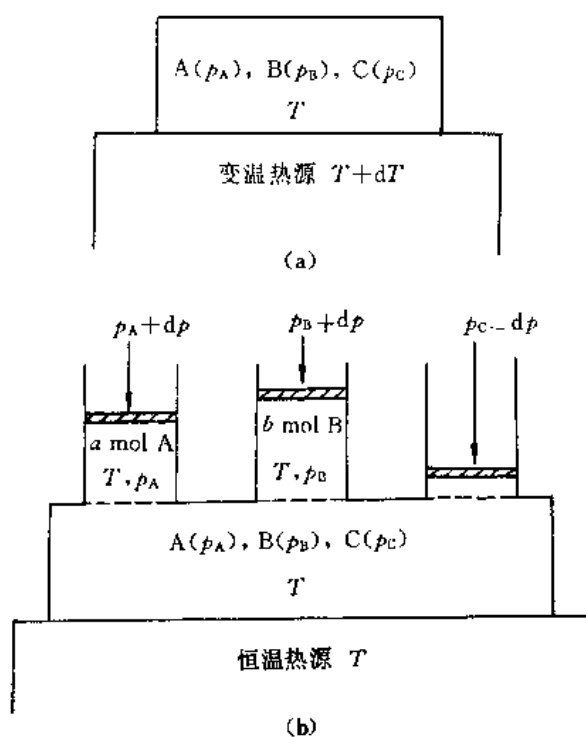


图 2-9 可逆化学反应

第四节 热的计算

在生产实践和科学研究中, 人们所遇到的过程多数是等容过程和等压过程, 等压过程最多。例如许多化学反应和物理过程在大气中进行, 它们都是等压过程。因此, 我们将在本节中讨论等容热效应和等压热效应的计算, 重点是等压热效应。

一、等容热效应

等容热效应也叫做等容热, 用符号 Q_V 表示, 下标“V”代表等容过程。如用 W 代表体积功而以 W' 代表非体积功, 由热力学第一定律, 对于任意封闭系统

$$\Delta U = Q - (W + W')$$

即
$$Q = \Delta U + (W' + W)$$

如果不做非体积功, $W' = 0$, 则

$$Q = \Delta U + W$$

如果等容, 即体积功等于零, $W = 0$

于是
$$Q_v = \Delta U \quad (2-13)^*$$

此结果表明, 等容且不做非体积功过程的热效应等于系统的内能变。因为等容且不做非体积功的过程是无功过程, 所以在无功过程中系统所吸收的热量全部用来增加系统的内能, 这就是式(2-13)*的物理意义。 ΔU 与过程无关, 可以通过初末状态之间的任意过程求得, 所以式(2-13)*为人们计算等容热带来了极大的方便。

二、等压热效应和焓

等压过程是人们最常遇到的过程, 等压热效应通常称作等压热, 用符号 Q_p 表示, 下标“ p ”代表等压过程。由热力学第一定律

$$Q = \Delta U + (W + W')$$

如果系统经历等压过程, 体积功 $W = p\Delta V$, 所以

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V + W' \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) + W' \end{aligned}$$

整理得
$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) + W' \quad (2-14)$$

上式右端第一项 $(U_2 + p_2V_2)$ 只与系统的末态有关, 而第二项 $(U_1 + p_1V_1)$ 只与系统的初态有关。为了方便起见我们定义

$$H = U + pV \quad (2-15)^*$$

由于 U, p, V 均为状态函数, 所以 H 也是状态函数, 叫做焓。因为 U 和 V 是物质的量的一次齐函数, 而 p 是物质的量的零次齐函数, 很容易证明 H 是物质的量的一次齐函数, 即焓是容量性质, 单位是 J 或 kJ。 pV 虽然具有能量量纲, 但并无物理意义, 因此焓本身没有确切的物理意义, 不能把它误解为是“系统中所含的热量”。由于我们不能确定内能的绝对数值, 所以不可能确定焓的绝对数值。

式(2-15)只适用于压力处处相等的系统。若一个多相系统中有刚性壁存在, 各相的压力就可能不相等, 即系统有多个压力, 此时上式中的 p 就无确定意义, 因此不能用式(2-15)定义这类系统的焓。在这种情况下, 应该用各相焓的总和来定义整个系统的焓。例如某系统由 α 和 β 两相组成, 它们的压力分别为 $p(\alpha)$ 和 $p(\beta)$, 则系统的焓

$$H = H(\alpha) + H(\beta)$$

即
$$H = [U(\alpha) + p(\alpha)V(\alpha)] + [U(\beta) + p(\beta)V(\beta)]$$

在处理较复杂的系统时, 往往利用焓的这种加和性质将一个复杂问题分解成多个简单问题, 从而使问题简化。

将式(2-15)代入式(2-14)得

$$Q_p = H_2 - H_1 + W'$$

即

$$Q_p = \Delta H + W' \quad (2-16)^*$$

式(2-16)适用于一切等压过程,它表明,等压热等于焓的变化(简称焓变)与非体积功之和。如果将上式改写成

$$-\Delta H = -Q_p + W'$$

其中 $-\Delta H$ 代表系统焓的减少, $-Q_p$ 代表在等压过程中系统放出的热量。因此,在等压过程中,系统焓的减少等于系统放出的热与系统所做的非体积功之和。即在等压过程中焓的减少分为两部分使用,一部分用于做非体积功,其余部分作为热量放出。这就是式(2-16)的物理意义。

如果系统经历等压且不做非体积功的过程,式(2-16)变为

$$Q_p = \Delta H \quad (2-17)^*$$

即在不作非体积功的等压过程中,系统焓的减少,全部作为热放出。虽然式(2-17)只是式(2-16)的特殊情况,但由于不做非体积功的条件在一般情况下是满足的,因此式(2-17)比(2-16)有更大的实用价值。由于 ΔH 与过程无关,可以通过初末态之间的任意过程求得,所以式(2-17)为人们计算等压热带来方便。

等压热等于焓变,但不是等压过程才有焓变。任意过程中系统都有焓变:

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= \Delta U + \Delta(pV) \end{aligned}$$

对于等压过程, $p_1 = p_2$,则上式变为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2-18)$$

对于等容过程, $V_1 = V_2$,则

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \quad (2-19)$$

三、热容及简单变温过程热的计算

在只发生简单物理变化的封闭系统中,等容变温过程和等压变温过程称为简单变温过程。由物理学中知道,计算这类过程的热效应要用到系统的热容。

在物理学中,热容定义为

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

其意义是在无非体积功的情况下将系统的温度升高1K时所吸收的热量,单位是 $J \cdot K^{-1}$ 。由于热量 δQ 与过程有关,所以在不同的过程中系统有不同的热容。我们最关心等容过程的热容和等压过程的热容,分别称为等容热容和等压热容。

等容热容代表在等容情况下,系统温度升高1K时所吸收的热量,记作

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$$

在无非体积功的条件下 $\delta Q_v = dU$,于是

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2-20)^*$$

这就是等容热容的定义。由此可知,对于微小的等容简单变温过程,

$$dU = C_v dT$$

若系统的温度由 T_1 变化到 T_2 , 则此式两端积分, 得

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

即

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (2-21)$$

此式是计算等容简单变温过程热量的公式。

等压热容代表在等压情况下, 系统的温度升高 1K 时所吸收的热量, 记作

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

在无非体积功的条件下, $\delta Q_p = dH$, 于是

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-22)$$

这就是等压热容的定义。由此可知, 在等压简单变温过程中, 系统的温度由 T_1 变化到 T_2 , 则

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

即

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2-23)$$

此式是计算等压简单变温过程热量的公式。

由等压热容的定义式(2-22)可以看出, C_p 是 T 和 p 的函数。实际上, 与温度的影响相比, 压力对于热容的影响很小, 当压力改变不很大的情况下, 通常可以忽略掉这种影响, 而只把热容表示成温度的函数。目前, 这种函数关系主要是经验公式, 人们习惯上将实验结果整理成如下幂级数形式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (2-24a)$$

或
$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (2-24b)$$

其中 $C_{p,m}$ 代表摩尔等压热容, 单位 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; $a, b, c, c' \dots$ 是经验常数, 由各种物质本身的特性决定。常用物质的 $C_{p,m}$ 数据都可以由热力学手册中查得, 其中一些物质的 $C_{p,m}$ 列于附录中。

用式(2-23)计算等压热 ΔH 时, 如果温度变化不大, 可近似将 C_p 当作常数。

例 2-2 试计算在常压下将 10kg 甲烷由 300K 加热到 700K 所需要的热量。

解: 这是等压简单变温过程, 因为从 300K 到 700K 温度变化范围较大, 所以如果将 $C_{p,m}$ 当作常数处理, 势必造成较大误差。由热力学数据表中查得 $CH_4(g)$ 的摩尔等压热容

$$C_{p,m}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 14.32 + 74.66 \times 10^{-3} T/K - 17.43 \times 10^{-6} (T/K)^2$$

$CH_4(g)$ 的摩尔质量 $M = 16 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$, 所以系统中 $CH_4(g)$ 的物质的量

$$n = \frac{10}{16 \times 10^{-3}} \text{mol} = 625 \text{mol}$$

根据式(2-23)得

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \\ &= 625 \left(14.32(700 - 300) + \frac{74.66}{2} \times 10^{-3}(700^2 - 300^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{17.43}{3} \times 10^{-6}(700^3 - 300^3) \right) \times 10^{-3} \text{kJ} \\ &= 1177 \times 10^3 \text{kJ} \end{aligned}$$

处在某状态的某物质,在等容情况下升温 1K 与在等压情况下升温 1K,两种情况不仅过程不同,而且到达的末态也不相同,所以两个过程的热量不相等,即等容热容与等压热容不相同。下面我们讨论它们的差异。

对于任意系统:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \end{aligned} \quad (2-25)$$

设 $U=U(T,V)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

在等压条件下两端除以 dT , 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-26)$$

将式(2-26)代入式(2-25)

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$\text{即} \quad C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-27)^*$$

此式是适用于任意系统的关系式。其中 $(\partial U/\partial V)_T$ 具有压力的量纲,称为内压。在一般情况下,分子间力表现为引力,在等温条件下增大系统的体积,分子间距离增大,于是分子的引力势能增大,因而 $(\partial U/\partial V)_T > 0$, 而且 $(\partial U/\partial V)_T$ 的数值越大,表明分子间的相互作用越大。所以,内压是分子间相互作用大小的标志。液体和固体的内压比气体的大得多。另外, p 和 $(\partial V/\partial T)_p$ 都大于零,因此

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$$

于是式(2-27)告诉我们: $C_p > C_v$ 。此处对于 C_p 与 C_v 关系的讨论是粗浅的,在第三章第九节中我们还将对该问题进行更深入的讨论。

等压热容大于等容热容,这是不难理解的。在等容过程中,系统不做功,温度升高时所

吸收的热量全部用于增加分子热运动的动能。但在等压升温过程中,系统除增加分子动能外还要多吸收一些热量以对外做体积功并增加分子的作用势能。

四、相变热

相变是物质的聚集状态发生变化,通常有液体气化、气体冷凝、固体熔化和液体凝固,此外还有升华、凝华和固体的晶形转变。一般情况下,相变过程是在等温等压下进行的,相变热属于没有非体积功时的等压热,所以相变热是相变过程中末态与初态的焓差 ΔH 。例如 373K, 101325Pa 下水的气化过程和水蒸气的冷凝过程如图 2-10 所示。

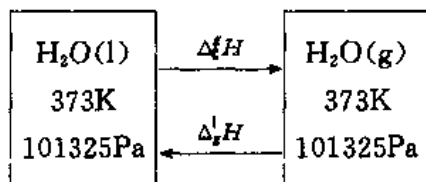


图 2-10 水的气化过程和水蒸气的冷凝过程

若以 $H(l)$ 和 $H(g)$ 分别代表液态水的焓和水蒸气的焓,则气化热(也称气化焓)为

$$\Delta^g H = H(g) - H(l)$$

而冷凝热为

$$\Delta^l H = H(l) - H(g)$$

所以

$$\Delta^g H = -\Delta^l H$$

同样,由于在一定条件下熔化过程与凝固过程方向相反,所以

$$\Delta^l H = -\Delta^s H$$

大量纯物质在正常沸点时的摩尔气化热 $\Delta^g H_m$ 以及在正常冰点时的摩尔熔化热(也称摩尔熔化焓) $\Delta^l H_m$ 可以通过实验测定,这类数据可以从化学及化工手册中查到。它们的单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。由于焓与温度和压力有关,所以相变热与相变的温度和压力有关。但由于压力对于固体、液体和气体的焓的影响都很小,在压力变化不很大的情况下可以忽略掉这种影响,所以相变热也主要受温度影响。从手册上查到的 $\Delta^g H_m$ 和 $\Delta^l H_m$ 分别是正常沸点和熔点时的数据。如果需要其他温度下的相变热,则可以利用状态函数变与途径无关的特性,通过设计途径的方法求得。

例 2-3 已知 373K, 101325Pa 下,水的 $\Delta^g H_m = 40.6 kJ \cdot mol^{-1}$, 求 363K, 70928Pa 时,水的摩尔气化热。

解: 为了求 363K, 70928Pa 时水的气化热 $\Delta^g H_m(363K)$, 将此相变过程设计一个新的途径,由五步组成(图 2-11): 由于在压力变化不大时可忽略压力对 H 的影响,

$$\Delta H_1 \approx 0 \quad \Delta H_5 \approx 0$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta^g H_m(363K) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= \int_{363K}^{373K} C_{p,m}(H_2O, l) dT + 40.6 \times 10^3 J \cdot mol^{-1} + \int_{373K}^{363K} C_{p,m}(H_2O, g) dT \\ &= 40.6 \times 10^3 J \cdot mol^{-1} + \int_{373K}^{363K} [C_{p,m}(H_2O, g) - C_{p,m}(H_2O, l)] dT \end{aligned}$$

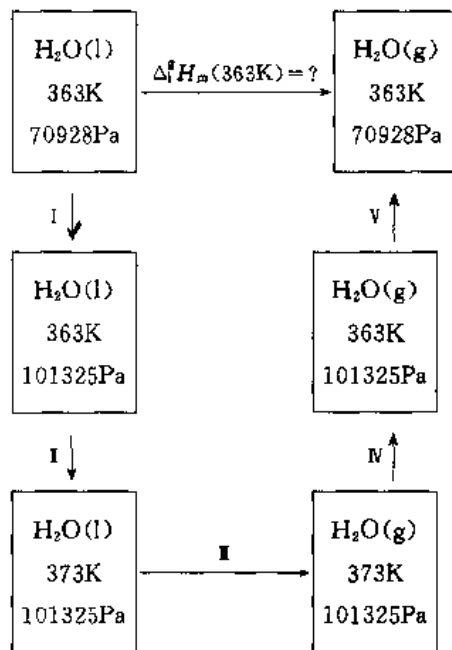


图 2-11 例 2-3 图示

因此,只要再从手册中查得 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔热容,即可求得 363K 时水的气化热。

本例题中,通过设计途径求取 ΔH 的方法,在热力学中具有普遍意义,也常用于求算其他状态函数的变化。这是热力学处理具体问题的基本方法之一。

* 五、混合热

混合过程是一类物理过程,它是指将组成不同的多个相掺合在一起形成均匀的一相。通常的混合过程都是在等温等压条件下进行的,此时的混合热实际上是混合过程的焓变,因此也称作混合焓,用符号 $\Delta_{\text{mix}}H$ 表示,其中下标“mix”代表混合过程,其意义如图 2-12 所示。

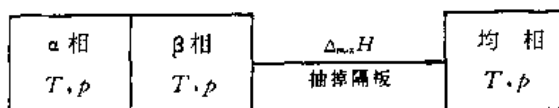


图 2-12 混合热

常遇到的混合过程有以下两种:

一种是溶质的溶解过程,如图 2-13 所示,此时的混合热称为溶解热,用符号 $\Delta_{\text{sol}}H$ 表示,

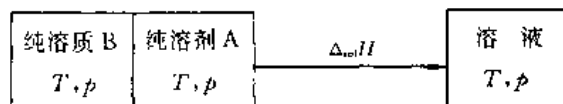


图 2-13 溶解热

其中下标“sol”代表溶解过程。定义物质 B 在 A 中的摩尔溶解热为

$$\Delta_{\text{sol}}H_{m,B} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H}{n_B} \quad (2-28)^*$$

$\Delta_{\text{sol}}H_{m,B}$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它表示在一定温度和压力下 1mol 物质 B 溶解时的热效应, 其大小与溶液的浓度有关。298.15K, 101325Pa 下许多物质在各种浓度水溶液中的 $\Delta_{\text{sol}}H_m$ 可以从手册中查得, 从而为计算水溶性物质的溶解热提供了方便。

另一种常见的混合过程是稀释过程, 即将一定量的纯溶剂加入某溶液中形成一种较稀的溶液, 如图 2-14 所示, 此时的混合热称为稀释热, 用符号 $\Delta_{\text{dil}}H$ 表示, 其中下标“dil”代表稀释过程。定义物质 B 的摩尔稀释热为

$$\Delta_{\text{dil}}H_{m,B} = \frac{\Delta_{\text{dil}}H}{n_B} \quad (2-29)^*$$

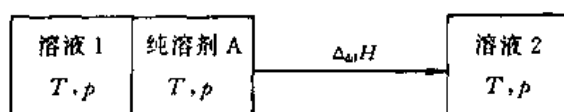


图 2-14 稀释热

$\Delta_{\text{dil}}H_{m,B}$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它表示在一定温度和压力下含有 1mol 溶质 B 的某溶液被冲稀过稀中的热效应。

稀释热可以由稀释前后两个溶液的溶解热求得。在稀释过程的初末态之间设计一个由步骤 I 和 II 组成的新途径(见图 2-15)。若以 $\Delta_{\text{sol}}H_1$ 和 $\Delta_{\text{sol}}H_2$ 分别代表稀释过程前后两

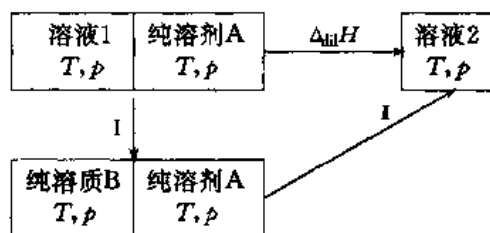


图 2-15

个溶液的溶解热, 则

$$\Delta H_1 = -\Delta_{\text{sol}}H_1, \quad \Delta H_2 = \Delta_{\text{sol}}H_2$$

所以

$$\Delta_{\text{dil}}H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

即

$$\Delta_{\text{dil}}H = \Delta_{\text{sol}}H_2 - \Delta_{\text{sol}}H_1 \quad (2-30)^*$$

此式表明, 稀释热等于稀释后溶液的溶解热减去稀释前溶液的溶解热。其中 $\Delta_{\text{sol}}H_1$ 和 $\Delta_{\text{sol}}H_2$ 可由手册上查 $\Delta_{\text{sol}}H_m$ 数据依式(2-28)求得。

例 2-4 已知 298.15K, 101325Pa 时 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{B})$ 溶于水(A)的摩尔溶解热与水的物质的量 n_A 的关系为

$$\Delta_{\text{sol}}H_{m,B}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{-74.73n_A/\text{mol}}{n_A/\text{mol} + 1.789}$$

今将 0.2kg 的 H_2SO_4 溶于水形成 40% 的 H_2SO_4 溶液, 试计算:

- (1) 此过程放出的热量;
 (2) 若把上述溶液的浓度稀释到 30%, 此稀释过程的热量及摩尔稀释热。

解: (1) 设该溶液为溶液 1, 则其中 H_2SO_4 和 H_2O 的物质的量分别为

$$n_B = \frac{0.2\text{kg}}{M_B} = \frac{0.2\text{kg}}{98 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.04\text{mol}$$

$$n_{A,1} = \left[\left(\frac{0.2}{40\%} - 0.2 \right) / (18 \times 10^{-3}) \right] \text{mol} = 16.67\text{mol}$$

由题意知, 该溶液中 H_2SO_4 的摩尔溶解热为

$$\Delta_{\text{sol}}H_{m,B}(\text{溶液 1}) = \frac{-74.73 \times 16.67/2.04}{16.67/2.04 + 1.789} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -61.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 $\Delta_{\text{sol}}H_1 = n_B \Delta_{\text{sol}}H_{m,B}(\text{溶液 1}) = 2.04 \times (-61.32)\text{kJ} = -125.09\text{kJ}$

即 0.2kg H_2SO_4 溶于水形成 40% 的溶液时放热 125.09kJ。

(2) 设浓度为 30% 的溶液为溶液 2, 则

$$n_{A,2} = \left[\left(\frac{0.2}{30\%} - 0.2 \right) / (18 \times 10^{-3}) \right] \text{mol} = 25.93\text{mol}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_{m,B}(\text{溶液 2}) = \frac{-74.73 \times 25.93/2.04}{25.93/2.04 + 1.789} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -65.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_2 = n_B \Delta_{\text{sol}}H_{m,B}(\text{溶液 2})$$

$$= 2.04 \times (-65.51)\text{kJ} = -133.64\text{kJ}$$

所以稀释热为 $\Delta_{\text{dil}}H = \Delta_{\text{sol}}H_2 - \Delta_{\text{sol}}H_1$
 $= [-133.64 - (-125.09)]\text{kJ} = -8.53\text{kJ}$

H_2SO_4 的摩尔稀释热为

$$\Delta_{\text{dil}}H_{m,B} = \frac{-8.53}{2.04} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于指定的溶剂 A 和溶质 B, 在一定温度和压力下, 溶解热的大小取决于 A 和 B 的物质的量, 即 $\Delta_{\text{sol}}H = f(n_A, n_B)$ 。由于该函数的两个偏导数具有理论意义, 将 $(\partial \Delta_{\text{sol}}H / \partial n_B)_{T,p,n_A}$ 叫做微分溶解热, 而将 $(\partial \Delta_{\text{sol}}H / \partial n_A)_{T,p,n_B}$ 叫做微分稀释热。

$(\partial \Delta_{\text{sol}}H / \partial n_B)_{T,p,n_A}$ 在数学上是 $\Delta_{\text{sol}}H$ 随 n_B 的变化率, 是曲线上某点的斜率, 它的物理意义是: 在保持温度、压力和溶剂的数量不变的条件下, 向大量溶液中单独加入 1mol 溶质 B, 此过程吸收或放出的热量。此过程由于溶液浓度没发生变化 (因为溶液是大量的), 所以微分溶解热也称为定浓溶解热。微分溶解热的大小能反映溶液中的溶质与纯溶质在性质上的差别, 这对于溶液的理论研究具有一定意义。

$(\partial \Delta_{\text{sol}}H / \partial n_A)_{T,p,n_B}$ 的物理意义是: 在保持温度、压力和溶质的数量不变的条件下, 往大量溶液中单独加入 1mol 溶剂 A, 此过程吸收或放出的热量。微分稀释热也称为定浓稀释热, 它的大小能反映溶液中的溶剂与纯溶剂在性质上的差别。

第五节 第一定律对于理想气体的应用

一、理想气体的内能和焓

在 1843 年 Joule (焦耳) 做了如下实验: 将两个容积较大的相等容器放入大水浴中,

它们之间有旋塞连通,其中一个容器装以低压气体,另一个抽成真空,如图 2-16 所示。将旋塞打开,用温度计测量气体膨胀前后水的温度。当时 Joule 的测量不是十分精确。在实验过程中,发现气体膨胀以后水的温度没有发生改变。

我们以气体为系统,对 Joule 的实验结果进行如下讨论:

水温没有变化,说明气体与水没有热交换,即 $Q=0$ (意味着气体经历了等温膨胀过程, $\Delta T=0$)。另外,向真空膨胀,表明此过程不做功, $W=0$, 因此,由热力学第一定律得知,此过程 $\Delta U=0$ 。

设气体的内能是温度和体积的函数, $U=f(T, V)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

由以上讨论得知,此过程 $dT=dU=0$, 于是上述全微分式变为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

对于膨胀过程, $dV \neq 0$, 因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2-31)$$

同理,如果将 U 视为 T 和 p 的函数,便得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2-32)$$

因为是低压气体,可当作理想气体,于是式(2-31)和(2-32)告诉我们:在温度不改变的情况下,理想气体的内能不随气体的体积和压力而改变,即理想气体的内能与 V 和 p 无关。因此,理想气体的内能只是 T 的函数。这就是 Joule 实验得出的重要结论:即对于一定量、一定组成的理想气体 $U=f(T)$ 。后人将这个结论称为 Joule 定律。因此,理想气体内能的全微分为

$$dU = C_V dT \quad (2-33)^*$$

此可见,对理想气体式(2-21) $\Delta U = \int_T^T C_V dT$ 不再要求等容条件,而能适用于任意过程。

理想气体分子之间没有相互作用,因而没有作用势能,所以改变 V 或 p 不会影响它的能量,只有改变 T 时才能改变分子的动能。不难想象, Joule 定律是理想气体分子间无相互作用的必然结果。

如果将 H 视为 T 和 p 的函数,则

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2-34)$$

因为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T$$

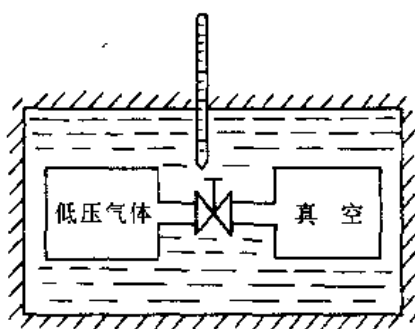


图 2-16 Joule 实验

对于理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = 0$$

所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2-35)$$

同理可证,理想气体有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2-36)$$

因此,理想气体的焓只是温度的函数,这是 Joule 实验的另一个重要结论。于是,对于理想气体, H 的全微分式(2-34)变为

$$dH = C_p dT \quad (2-37)^*$$

此式表明,对于理想气体式(2-23) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 不再要求等压条件,而能适用于任意过程。

二、理想气体的热容

由式(2-33)和(2-37)可知,对于理想气体,有

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \frac{dH}{dT}$$

由于 U 和 H 均为 T 的一元函数,所以 C_V 和 C_p 也只是 T 的函数。

将式(2-31)代入式(2-27),便可求得理想气体的等压热容与等容热容的差,

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= p \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_p = p \frac{nR}{p} = nR \end{aligned}$$

于是

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2-38)^*$$

理想气体的 $C_{p,m}$ 比 $C_{V,m}$ 大摩尔气体常数。

统计力学告诉我们,在温度不高的情况下,如果理想气体的温度变化不很大,可将单原子理想气体(如 He, Ar)的 $C_{V,m}$ 当作常数 $(3/2)R$, 双原子理想气体(如 H_2, O_2)的 $C_{V,m}$ 近似当作 $(5/2)R$ 。低压下气体的热容测定表明,这一结论是正确的。

三、理想气体的绝热过程

如果系统与环境用绝热壁隔开,则系统内发生的过程即为绝热过程。因为在绝热过程中系统与环境之间只能以功的方式交换能量,所以系统所做的功一定等于系统内能的减少。

$$W = -\Delta U \quad (2-39)^*$$

理想气体经绝热膨胀后,由于做功而使内能减少,温度便会降低,于是压力必然下降。同样,如果绝热压缩,则内能增加,温度必然升高,压力增大。因此,在绝热过程中,只要做

功,理想气体的 p, V, T 便会同时改变。

由热力学第一定律,对于绝热过程,

$$dU = -\delta W$$

如果不做非体积功,则 δW 即为体积功,

$$dU = -p_{\text{外}} dV$$

如果是理想气体可逆过程, $p_{\text{外}}$ 可用系统压力 p 代替,并将式(2-33)代入上式,得

$$C_V dT = -p dV$$

即

$$nC_{V,m} dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

整理得

$$C_{V,m} d \ln T = -R d \ln V$$

$$C_{V,m} d \ln T = -(C_{p,m} - C_{V,m}) d \ln V$$

$$d \ln T = \frac{C_{V,m} - C_{p,m}}{C_{V,m}} \cdot d \ln V$$

为了书写方便,令热容比 $C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$,则上式变为

$$d \ln T = (1 - \gamma) d \ln V$$

在绝热过程的初末态之间对上式进行积分

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln T = \int_{V_1}^{V_2} (1 - \gamma) d \ln V$$

为了使积分运算简化,将 γ 近似视为常数,则

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2^{1-\gamma}}{V_1^{1-\gamma}}$$

于是

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (2-40)^*$$

此式是在上述绝热过程中,气体的不同状态(初态和末态)之间所应满足的关系,它与状态方程不同,叫作过程方程。如果将理想气体状态方程代入式(2-40),可得

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (2-41)^*$$

或

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} \quad (2-42)^*$$

式(2-41)和(2-42)也叫作过程方程。三个过程方程是统一的,它们只不过是用不同变量描述系统的状态罢了。

由以上推导可以看出,过程方程只能适用于理想气体的绝热、可逆且不做非体积功的过程。它常用来确定绝热过程的末态。

例 2-5 273.15K, 1013.25kPa 的 0.01m^3 的理想气体 He 经下列过程膨胀到压力为 101.325kPa, 求:各过程的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。

(1) 等温可逆过程;

(2) 等温 $p_{\text{外}} = 101.325\text{kPa}$;

(3) 绝热可逆过程;

(4) 绝热 $p_{\text{外}} = 101.325\text{kPa}$ 。

解: (1)和(2)两过程的末态相同,为清楚起见,将系统的初末态表示如图 2-17 所示。系统中 He 的物质的量为

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1013250 \times 0.01}{8.314 \times 273.15} \text{mol} = 4.461 \text{mol}$$

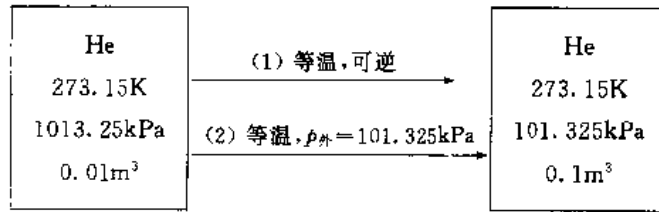


图 2-17

(1) 由于理想气体的 U 和 H 只是 T 的函数, 所以等温过程中 U 和 H 均不发生变化, 即

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0, \quad \Delta H = 0 \\ Q = W &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left(1013250 \times 0.01 \ln \frac{0.1}{0.01} \right) \text{J} = 2.33 \times 10^4 \text{J}\end{aligned}$$

(2) 此过程的初末态与(1)相同, 因此状态函数变 ΔU 和 ΔH 必与(1)相同,

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0, \quad \Delta H = 0 \\ Q = W &= p_{\text{外}} \Delta V \\ &= 101325 \times (0.1 - 0.01) \text{J} = 9.12 \times 10^3 \text{J}\end{aligned}$$

过程(2)是等温不可逆过程, 功和热与可逆过程的不同。计算结果又一次说明等温可逆过程功值最大。

过程(3)和(4)如图 2-18 所示。

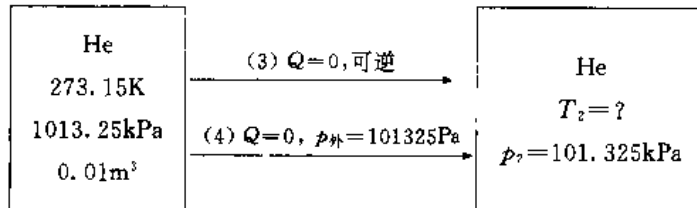


图 2-18

(3) 因为 ΔU 和 ΔH 只决定于 He 的初末态, 而未态尚不清楚, 因此首先用过程方程确定气体的末态。由式(2-42)得

$$\begin{aligned}T_2 &= \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 \\ &= \left(\frac{1013250}{101325} \right)^{\frac{1-5/3}{5/3}} \times 273.15 \text{K} = 108.80 \text{K}\end{aligned}$$

理想气体的 ΔU 和 ΔH 只与 T_1 和 T_2 有关, 于是

$$\begin{aligned}\Delta U &= C_V \Delta T = n \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) \\ &= 4.461 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (108.80 - 273.15) \text{J} = -9.15 \times 10^3 \text{J} \\ \Delta H &= C_p \Delta T = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1)\end{aligned}$$

$$= 4.461 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (108.80 - 273.15) \text{J} = -1.53 \times 10^4 \text{J}$$

因为绝热过程 $Q=0$, 所以

$$W = -\Delta U = 9.15 \times 10^3 \text{J}$$

(4) 此过程是不可逆过程, 不服从过程方程, 为求末态, 须利用关系

$$W = -\Delta U$$

即

$$p_2(V_2 - V_1) = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

$$p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = n \frac{3}{2} R(T_1 - T_2)$$

$$p_2 \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) = \frac{3}{2} (T_1 - T_2)$$

$$101325 \text{Pa} \times \left(\frac{T_2}{101325 \text{Pa}} - \frac{273.15 \text{K}}{1013250 \text{Pa}} \right) = \frac{3}{2} \times (273.15 \text{K} - T_2)$$

解得 $T_2 = 174.80 \text{K}$

于是 $\Delta U = n \frac{3}{2} R \Delta T$

$$= 4.461 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (174.80 - 273.15) \text{J} = -5.47 \times 10^3 \text{J}$$

$$\Delta H = n \frac{5}{2} R \Delta T$$

$$= 4.461 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (174.80 - 273.15) \text{J} = -9.12 \times 10^3 \text{J}$$

$$Q = 0$$

$$W = -\Delta U = 5.47 \times 10^3 \text{J}$$

由本题的计算结果, 我们可以引出下面两个重要结论:

(1) 绝热可逆过程与绝热不可逆过程具有不同的末态。如果两过程的末态压力相同(或末态体积相同), 则绝热可逆过程功值较大。可以验证, 此结论对于绝热压缩过程也成立。由于绝热可逆过程与绝热不可逆过程的功值不同, 所以内能变不同, 末态的内能不同, 即两过程的末态不同。

(2) 在等温可逆膨胀过程中, 系统做功的同时, 从环境吸收等值的热量以维持温度不变。而在绝热可逆膨胀过程中, 系统只做功不吸热, 使得温度不断降低, 因此, 体积同是膨胀 1m^3 , 绝热过程的压力变化要比等温过程的压力变化显著得多, 即

$$\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{Q=0} \right| > \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$$

在 p - V 图上, 绝热线比等温线要陡, 如图 2-19 所示。因为可逆膨胀过程的体积功 $W =$

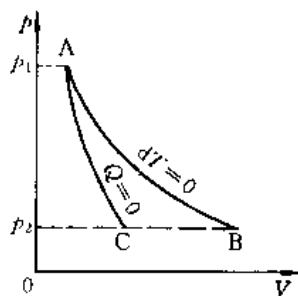


图 2-19 理想气体的等温线和绝热线

$\int_{V_1}^{V_2} p dV$, 所以根据定积分的几何意义, 等温线 AB 和绝热线 AC 下面的面积分别代表等温可逆膨胀过程和绝热可逆膨胀过程的功。显然, 等温可逆过程的功比绝热可逆过程的功大。这一点已被例题的计算结果证实。

* 第六节 第一定律对于实际气体的应用

1843 年 Joule 所做的自由膨胀实验, 由于环境(即水浴)的热容比气体大得多及测量不够精确等原因, 没能观察到气体膨胀前后可能发生的温度变化。1852 年, Joule 和 Thomson(汤姆逊)设计了新的实验, 克服了以上弊端, 精确地观察了气体由于膨胀而发生的温度变化, 后人称之为 Joule-Thomson 效应。

一、节流过程及其特点

图 2-20 是实验装置的示意图, 在一个圆形绝热筒的中部, 有一个用软木塞或丝绸等制成的多孔塞。当有气体流过多孔塞时, 便会在塞两侧形成压力差。把压力和温度恒定在 p_1 和 T_1 的某种气体连续地压过多孔塞, 使气体在多孔塞右边的压力恒定在 p_2 ($p_1 > p_2$)。当气体经过一定时间达到稳定后, 可以观察到双方气体的温度分别稳定在 T_1 和 T_2 。这个过程称为节流过程。

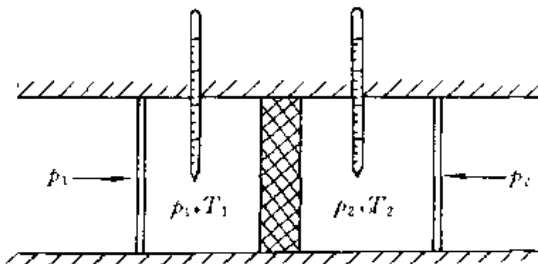


图 2-20 Joule-Thomson 实验示意图

实验结果表明, 在 273K, 101325Pa 时, 经节流过程以后大多数气体温度降低, 即 $\Delta T < 0$ 。但不同气体温度降低的程度却各不相同。在相同的条件下节流, 也有少数气体, 例如 H_2 , 温度非但没有降低, 反而升高, 即 $\Delta T > 0$, 所以, 节流过程中温度的变化与气体的本性有关。

下面我们讨论节流过程的特点。设一定量的某气体节流前处于 p_1, T_1 , 所占体积为 V_1 ; 节流后到达多孔塞右边为 p_2, T_2 , 所占体积为 V_2 。在节流过程中, 这部分气体在多孔塞左边接收了环境所做的功 $p_1 \Delta V = -p_1 V_1$, 而在多孔塞右边进行膨胀时对环境做功 $p_2 \Delta V = p_2 V_2$ 。因此, 节流过程的净功

$$W = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

由于过程绝热, $Q=0$, 所以

$$\Delta U = -W$$

即

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

整理后可得

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

即

$$H_2 = H_1 \quad (2-43)^*$$

因此,节流过程是等焓过程。有时也称之为等焓节流。此处“等焓”是指节流过程前后的焓值相等,即节流过程不引起焓值变化, $\Delta H = 0$ 。

二、Joule-Thomson 系数及其应用

实验表明,各种气体 Joule-Thomson 效应的情况不同,为了定性和定量地描述各种气体这种效应的情况,定义

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2-44)^*$$

μ_{J-T} 称为 Joule-Thomson 系数,它表示在节流过程中,降低单位压力所引起的温度改变。若 $\mu_{J-T} > 0$ 节流后温度降低,称正 Joule-Thomson 效应;若 $\mu_{J-T} < 0$,节流后温度升高,称负 Joule-Thomson 效应。 μ_{J-T} 的绝对值越大,表示 Joule-Thomson 效应的效果越显著。 μ_{J-T} 的值与气体种类及其温度和压力有关,因此,对于同一种气体,其 μ_{J-T} 随气体的状态不同而变化。

为了求得一种气体的 μ_{J-T} ,需要进行多次 Joule-Thomson 实验。在 p_1, T_1 的初始状态下,选定比 p_1 小的压力 p_2 做节流实验,测量温度 T_2 ,然后在 $T-p$ 图上画出两点 (T_1, p_1) 和 (T_2, p_2) ,即图 2-21 中的点 1 和点 2。然后再选定新的压力 p_3 ,代替 p_2 ,重复这一实验,在图中画出点 3。经过多次实验,便在 $T-p$ 图上得到许多等焓点,最后用一条平滑曲线把这些点联结起来,称为等焓曲线。曲线上任一点处的斜率 $(\partial T / \partial p)_H$ 即是在该状态下气体的 μ_{J-T} 值。点 4 是等焓曲线上的极值点,其左边各点具有正 Joule-Thomson 效应,节流后气体变冷;其右边各点具有负 Joule-Thomson 效应,节流后气体变热。点 4 处 $\mu_{J-T} = 0, T_4$ 称为转化温度。在转化温度时,气体节流后不改变温度。每一种气体都有自己的转化温度。同一种气体其转化温度与其压力有关。例如 H_2 在 101325Pa 下的转化温度为 195K。如果我们采用不同的初始温度 T_1 进行上面的实验,就可得到许多条等焓曲线。将这些等焓曲

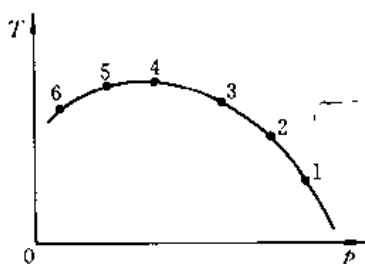


图 2-21 等焓曲线

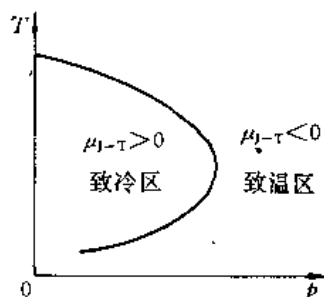


图 2-22 转化温度曲线

线上的极值点用一条平滑曲线依次联接起来,便得到图 2-22 中的曲线,称为转化温度曲线。曲线上各点均无 Joule-Thomson 效应,转化温度曲线将坐标平面划分为两部分。在曲线包围的区域里 $\mu_{J-T} > 0$,称为致冷区;曲线外面的区域 $\mu_{J-T} < 0$,称为致温区。

Joule-Thomson 效应有广泛的应用。在科学研究及生产活动中,经常通过气体或液体的节流过程来获得低温。另外,还经常利用 Joule-Thomson 效应使气体液化。当然,在这

种情况下,只有在致冷区操作方能达到降温的目的。

三、实际气体的内能和焓

对于一定量的气体

$$H = f(T, p)$$

所以 $dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

节流过程为等焓过程, $dH=0$, 于是上式可写成

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

即 $\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ (2-45)*

由于理想气体的焓只是温度的函数, $(\partial H/\partial p)_T=0$, 所以 $\mu_{J-T}=0$, 说明理想气体没有 Joule-Thomson 效应, 理想气体节流后温度不发生变化。

除在转化温度外, 实际气体 $\mu_{J-T} \neq 0$, 且 $C_p \neq 0$, 由式(2-45)知

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{J-T} C_p \neq 0$$

这表明, 在保持温度不变的情况下, 实际气体的 H 随压力的改变而改变, 即实际气体的 H 不仅与 T 有关, 而且与 p 有关。如果实验测定了气体的 μ_{J-T} 和 C_p , 便可得到实际气体的焓与压力的关系。待学习第二定律之后, 我们还可以利用气体的状态方程直接求得 $(\partial H/\partial p)_T$ 的值。总之, 实际气体任意过程的焓变要通过下式

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

来求取。

以前我们曾讨论过, 内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 是分子间相互作用大小的标志, 实际气体分子间有相互引力, 所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$$
 (2-46)

因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

气体有较大的可压缩性, $(\partial V/\partial p)_T \neq 0$, 因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \neq 0$$
 (2-47)

式(2-46)和(2-47)表明, 在保持温度不变的情况下, 实际气体的内能随气体的体积和压力而变化, 即实际气体的内能不只是 T 的函数, 而且与 p 或 V 有关, 因此, 实际气体任意过程的内能变应通过下式

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

求取。待学习第二定律之后, 就可通过气体状态方程计算式中的 $(\partial U/\partial V)_T$ 。

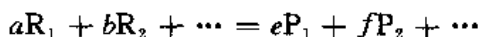
第七节 第一定律对于化学反应的应用——热化学

化学反应发生时,会吸收或放出热量。若一个化学反应在等温下进行且不做非体积功,反应系统吸收或放出的热量,称为该化学反应的热效应,也叫反应热。研究反应热的计算与测量的科学称为热化学。热化学除了研究反应热以外,也研究伴随化学反应所发生的一切物理过程(如混合、相变等)的热效应。

在一定条件下,反应热与反应系统中化学反应进行的程度有关。例如,在 298.15K, 101325Pa 时,反应系统中有 1mol C(石墨)完全燃烧,则放热 393.5kJ;如果系统中有 2mol C 完全燃烧,则放热 787.0kJ。为此,在讨论反应热之前,先引入一个描述化学反应进行程度的量——化学反应进度。

一、化学反应进度

任意化学反应



其中 R_1, R_2, \dots 是反应物; P_1, P_2, \dots 是产物; a, b, \dots, e, f, \dots 是系数。若将反应物移到方程式右端,得

$$0 = -aR_1 - bR_2 - \dots + eP_1 + fP_2 + \dots$$

若用 B 代表反应系统中的任意物质,则上式可简写成

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (2-48)^*$$

式中 ν_B 是物质 B 的化学计量数,对于反应物它为负值,对于产物它为正值。化学计量数 ν_B 是没有量纲的纯数字。对于一个指定的物质 B, ν_B 与化学反应方程式的写法有关。例如反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 中 $\nu(N_2) = -1$ 。若将反应方程式写作 $2N_2 + 6H_2 \rightarrow 4NH_3$, 则 $\nu(N_2) = -2$ 。

设反应开始前系统中物质 B 的物质的量为 n_0 , 反应进行到某时刻时为 n_B , 则 $\Delta n_B = n_B - n_0$ 。一般情况下,反应过程中各物质的量的变化并不相等:

$$\Delta n(R_1) \neq \Delta n(R_2) \neq \dots \neq \Delta n(P_1) \neq \Delta n(P_2) \neq \dots$$

但是这些增量是相互关联的,它们与各自化学计量系数之比必定相等而与物质种类无关,即

$$\frac{\Delta n(R_1)}{\nu(R_1)} = \frac{\Delta n(R_2)}{\nu(R_2)} = \dots = \frac{\Delta n(P_1)}{\nu(P_1)} = \frac{\Delta n(P_2)}{\nu(P_2)} = \dots = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

令此比值为 ξ

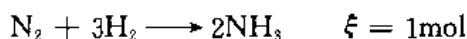
$$\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \xi \quad (2-49)$$

ξ 称为化学反应进度。因为 ν_B 是无量纲的纯数,所以反应进度 ξ 与物质的量 n 有相同的量纲,其单位为 mol。

由反应进度的定义式(2-49)可以看出,反应开始前, $\Delta n_B = 0, \xi = 0$, 随反应进行, Δn_B 的绝对值不断增大, ξ 也逐渐增大,所以反应进度 ξ 是表示化学反应进行程度的一个量。

当系统中物质的量的变化 $\Delta n_B = \nu_B \text{mol}$ 时, $\xi = 1 \text{mol}$, 我们说系统中发生了 1mol 化学反应, 因此, 发生 1mol 化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 时, 各物质的量的变化恰是 $\nu_B \text{mol}$ 。例如, 当系统中发生 1mol 反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ 时, N_2 和 H_2 分别减少 1mol 和 3mol, NH_3 增加了 2mol。

在反应过程中各物质的量变化时, ξ 值与物质种类无关。由于式(2-49)中的化学计量数 ν_B 与反应方程式的写法有关, 因此 ξ 的值与方程式写法有关。例如, 系统中有 1mol N_2 与 3mol H_2 反应生成 2mol NH_3 时, 对反应



而对反应



所以使用反应进度这个量时, 必须用确定的反应方程式指定反应。这一点与使用物质的量时必须写出基本单元一样。

式(2-49)可写成

$$n_B - n_0 = \nu_B \xi$$

当化学反应进行时 n_0 和 ν_B 并不发生变化, 对上式两端微分, 得

$$dn_B = \nu_B d\xi \quad (2-50)^*$$

因此, 我们可以利用式(2-50), 将物质的量的变化用反应进度的变化来表示。用宏观参量 ξ 描述化学反应系统, 是本世纪初由比利时的热力学家 De donder 首先提出的。上式表明将 ξ 作为变量具有重要意义。

二、化学反应的热效应

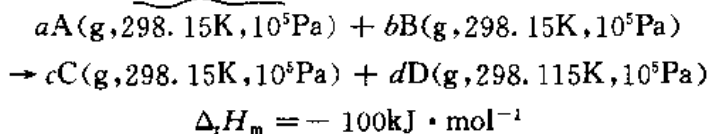
绝大多数化学反应是在等温等容或等温等压条件下发生的。因此, 反应热是反应系统的 ΔU 或 ΔH , 通常所说的反应热是指反应系统的 ΔH 。为了便于比较不同的化学反应热效应的大小, 通常研究在一定条件下反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的反应热时, 人们不关心反应系统总的焓变, 而关心发生 1mol 反应时系统的焓变, 称反应的摩尔焓变, 用符号 $\Delta_r H_m$ 表示。其中下标“r”代表化学反应过程, “m”代表反应进度为 1mol。如果反应系统中反应进度从 ξ_1 变化到 ξ_2 时焓变为 ΔH , 则

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad (2-51)^*$$

同样, 等容反应热是指反应的摩尔内能变, 即

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} \quad (2-52)^*$$

既然反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的热效应是指发生 1mol 该反应时的焓变 $\Delta_r H_m$, 因此在写热化学方程式时必须注明每一个物质的状态。通常若不写明温度和压力, 则均指 298.15K, 101325Pa。另外, 在方程式之后写出反应热 $\Delta_r H_m$ 的值。例如, 在 298.15K 10⁵Pa 下, 气体反应 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, 放热 100kJ, 应写作:



此热反应方程式所代表的反应模型见图 2-23。它代表独立存在的 a mol 纯 A 气体和 b mol 纯 B 气体完全反应后,生成独立存在的 c mol 纯 C 气体和 d mol 纯 D 气体,此过程的焓变为 -100kJ ,所以

$$\Delta_r H_m = (cH_{m,C} + dH_{m,D}) - (aH_{m,A} + bH_{m,B})$$

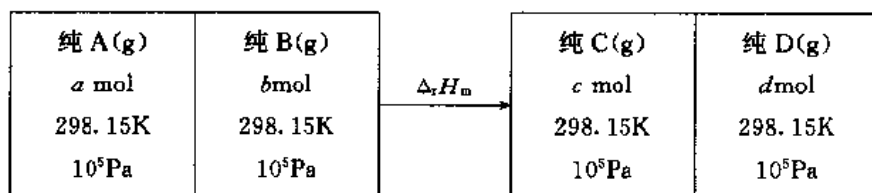


图 2-23 一种化学反应模型

这里 $H_{m,A}$, $H_{m,B}$, $H_{m,C}$ 和 $H_{m,D}$ 分别为纯的气体 A, B, C 和 D 的摩尔焓。根据这种反应模型,对于任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 反应热为

$$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_{m,B} \quad (2-53)$$

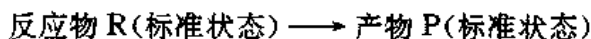
显然,这种模型与反应的实际情况不完全相符(因为实际反应既不进行完全,物质也不以纯态存在),因此,这样计算出的 $\Delta_r H_m$ 与实际测量的反应热略有差异。但这种差异对于化工设计不致产生显著影响。

原则上讲,应该用式(2-53)计算化学反应的热效应,但因为 $H = U + pV$, 而 U 的绝对值无法知道,所以 H 的绝对值也无法知道。为了解决式(2-53)中 $H_{m,B}$ 的值,人们规定 298.15K 时标准状态的所有稳定单质的摩尔焓为零,记作

$$H_m^\ominus(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) = 0 \quad (2-54)$$

这一规定并不影响一个化学反应的 $\Delta_r H_m$ 。式(2-54)中上标“ \ominus ”代表标准状态。习惯上,纯液体和纯固体的标准状态分别取 101325Pa 下的纯液体和纯固体,而气体的标准状态则取 101325Pa 下的理想气体。至于其他情况下物质的标准状态将在第四章中介绍。因为所有物质处在标准状态时的压力均规定为 101325Pa,所以该压力也称为标准压力,用符号 p^\ominus 表示。按照式(2-54)的规定,任意物质 B 在任意状态时的 H_m 便有了相应的规定值。

若参与反应的所有物质都处于标准状态,该反应的摩尔焓变称为标准摩尔焓变,记作 $\Delta_r H_m^\ominus$, 因此, $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是指反应



的摩尔焓变。

对于标准状态下的任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 显然

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_{m,B}^\ominus \quad (2-55)$$

由上述可知,一个反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 所对应的物质状态不同,但在指定温度下,两者的值较接近,因此经常用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 来近似 $\Delta_r H_m$ 。

三、反应热的计算

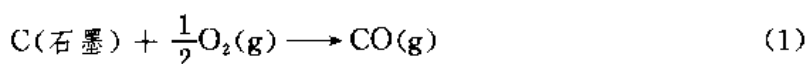
如果直接利用式(2-53)或(2-55)计算反应热,程序十分繁琐,于是人们逐渐摸索出几

种更为行之有效的方法,以下分别予以介绍。

1. 代数法

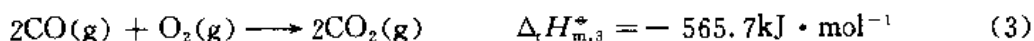
在第一定律理论发展以前,1840年 Hess(盖斯)在实验基础上归纳出如下规律:一个化学反应不论一步完成还是分几步完成,其热效应相同。即化学反应的热效应与中间经过的反应步骤无关,人们称之为 Hess 定律。热是过程量,本来与途径有关,但因为 Hess 的实验都是在等容或等压条件下完成的,因此反应热是 $\Delta_r U_m$ 或 $\Delta_r H_m$,二者只决定于反应系统的初末态而与中间步骤无关。从这个意义上说,Hess 定律是“ U 和 H 是状态函数”的必然结果。

例 2-6 计算 298.15K 下反应

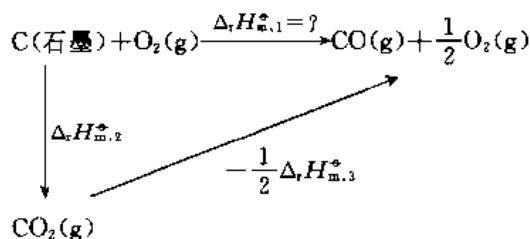


的 $\Delta_r H_{m,1}^{\circ}$ = ?

解: 因为碳燃烧时不可能完全生成 CO,在实验上无法完全实现上述反应,所以该反应热无法进行实验测量。但 298.15K,101325Pa 时下面两个反应的热效应已被精确测出:



我们将反应(1)分如下两步完成:



比较方程式(1),(2),(3)发现:(1) = (2) - $\frac{1}{2}$ (3)

由 Hess 定律知:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,1}^{\circ} &= \Delta_r H_{m,2}^{\circ} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,3}^{\circ} \\ &= -393.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times (-565.7) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -110.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此看出,Hess 定律告诉我们:热化学反应方程式可以像普通代数式一样进行运算,同时它们的摩尔焓变也可以进行相应的运算。也就是说,若有几个化学反应相互关联,则它们的摩尔焓变必以相同的形式相互关联。这一规律对于其他的状态函数变(如 $\Delta_r U_m$ 等)都能适用。必须注意,对化学反应方程式进行运算时,相同物质的状态(聚集状态、温度、压力等)必须完全相同,才可作为同类项进行运算。

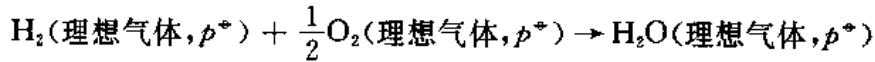
Hess 定律的意义在于,通过几个能够测量的反应热计算某个不可测量的反应热。

2. 由生成焓计算反应热

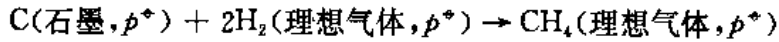
在标准状态下,由稳定单质生成 1mol 物质 B 的反应称为 B 的生成反应(其反应方程

式中 B 的计量数为 1), 它的反应热叫做物质 B 的标准生成焓(也简称作生成焓), 用符号 $\Delta_f H_{m,B}^\circ$ 表示, 单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下标“f”代表生成反应。

例如, 298.15K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K})$ 实际上就是指 298.15K 时反应

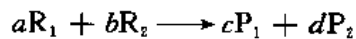


的摩尔焓变。同样, 300K 时 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}, 300\text{K})$ 实际上就是指 300K 时反应

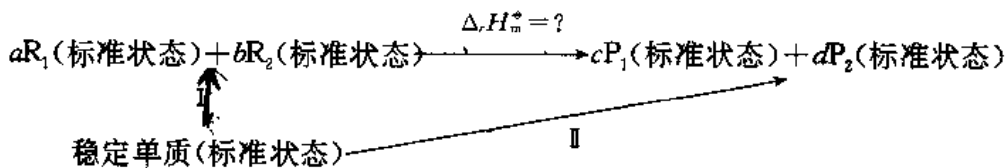


的摩尔焓变。其中用石墨而不用金刚石是因为在 300K, 101325Pa 下石墨是 C 的稳定单质。

$\Delta_f H_m^\circ$ 可通过测量生成反应的热效应而得到。对于那些不能进行或不易测量的生成反应, $\Delta_f H_m^\circ$ 可通过易测反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 利用盖斯定律求得。显然, 稳定单质的标准生成焓等于零。298.15K 时各种物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K})$ 均可从手册中查得, 这些数据实际上是 298.15K, 101325Pa 下化合物摩尔焓的规定值。以下讨论如何由物质的标准生成焓计算反应热。例如, 为了计算 298.15K 时反应



的 $\Delta_r H_m^\circ$, 可将反应按如下设计的途径进行:



其中 $\Delta H_1 = -a\Delta_f H_m^\circ(\text{R}_1) - b\Delta_f H_m^\circ(\text{R}_2)$

$$\Delta H_2 = c\Delta_f H_m^\circ(\text{P}_1) + d\Delta_f H_m^\circ(\text{P}_2)$$

所以 $\Delta_r H_m^\circ = \Delta H_2 + \Delta H_1$

$$= c\Delta_f H_m^\circ(\text{P}_1) + d\Delta_f H_m^\circ(\text{P}_2) - a\Delta_f H_m^\circ(\text{R}_1) - b\Delta_f H_m^\circ(\text{R}_2)$$

其中 $\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K})$ 可查手册。此结果表明, 只要查得参与反应的各物质的生成焓, 就可计算反应热。显然, 对于 298.15K 时的任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 有

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\circ \quad (2-56)^*$$

此式说明, 标准状态下一个化学反应的反应热等于反应物和产物的生成焓的代数和, 即等于产物的生成焓减去反应物的生成焓。运用上式计算反应热时, 切忽忘记每种物质的生成焓须乘以它的化学计量数。

例 2-7 试计算反应



的 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K})$ 。

解: 298.15K, 101325Pa 下, O_2 是稳定单质, 所以 $\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2) = 0$ 。由附录中查得 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\circ$ 分别为 $-285.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-187.61\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 据式(2-56)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= 2 \times (-285.84)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times (-187.61)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -196.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

此结果表明,在 298.15K, 10132Pa 下, 2mol $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ 分解成液态水和氧气时放热 196.46kJ。

3. 由燃烧焓计算反应热

在标准状态下, 1mol 物质 B 完全燃烧时的热效应, 称 B 的标准燃烧焓, 简称燃烧焓, 用符号 $\Delta_c H_{m,B}^\ominus$ 表示, 单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其中下标“c”代表燃烧反应。完全燃烧的意思是指定燃烧产物: C 变成 $\text{CO}_2(\text{g})$; H 变成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; S, N 和 Cl 等元素分别变成 $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{水溶液})$ 等。298.15K 时各种有机物的燃烧焓已列入物理化学手册。

可以证明, 对于 298.15K 时的任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 存在下列关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus \quad (2-57)^*$$

即标准状态下的反应热等于反应物的燃烧焓减去生成物的燃烧焓。在运用此式计算时切勿忘记每种物质的燃烧焓须乘以该物质的化学计量数。

一般情况下, 物质的燃烧焓在数值上比生成焓要大得多, 因此, 相对说来, 用燃烧焓计算反应热会造成较大的误差。对于那些热效应不大的化学反应, 最好不用式(2-57)计算反应热。

四、反应热的测量

不论用哪种方法计算反应热, 都需要足够的实验数据, 因此热效应的测量是热化学的重要内容, 也称作量热。量热技术是物理化学的一项重要实验技术。测量方法、技术以及仪器设备近些年来都有较大发展。

用以测定热效应的设备称为量热计。量热计有许多种, 对于有气体参加且热效应很大的化学反应(如燃烧反应), 通常用弹式量热计进行测定, 如图 2-24 所示。将反应物装入一种叫做氧弹的刚体容器, 设法使反应在其中发生, 用温度计准确测定反应前后水浴温度的

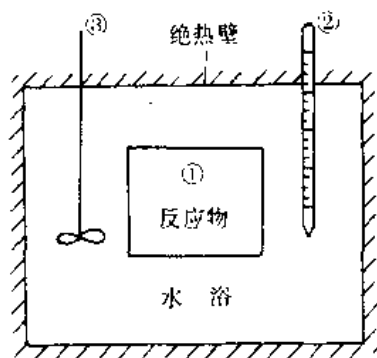


图 2-24 绝热弹式量热计示意图

① 氧弹 ② 温度计 ③ 搅拌器

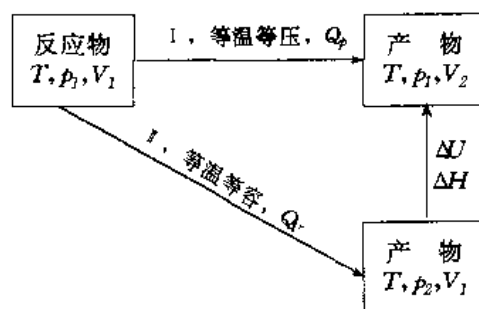


图 2-25 等压热与等容热的关系

变化。如果知道了整个量热计的热容(可以通过许多种方法进行测定),就不难计算出该反应若在等温条件下发生时的热效应,即反应热。显然,用弹式量热计测得的是等容热。但在工作中用得最多的是等压热数据,下面我们讨论如何由等容热计算等压热。

设化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 分别经等温等压过程 I 和等温等容过程 II 完成(图 2-25),则等压热(反应 I 的摩尔焓变) $Q_p = \Delta H_1$; 等容热(反应 II 的摩尔内能变) $Q_v = \Delta U_1$ 。过程 I 和 II 生成的产物,温度相同但压力和体积不同。

如果反应物和产物均为理想气体,则

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_1 = \Delta H_1 + \Delta H \\ &= \Delta U_1 + \Delta(pV)_1 + 0 \\ &= Q_v + \sum_B \nu_B \cdot RT \end{aligned} \quad (2-58)$$

如果参与反应的物质没有气体,则在 p_1 和 p_2 相差不很大的情况下,可以忽略压力对于内能的影响,即 $\Delta U \approx 0$

$$\Delta U_1 = \Delta U_1 + \Delta U \approx \Delta U_1$$

因此

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(pV)_1 \\ &= \Delta U_1 + p_1(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

因为反应前后体积变化很小,所以略掉第二项得

$$Q_p = \Delta U_1$$

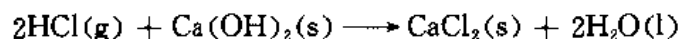
即

$$Q_p = Q_v \quad (2-59)$$

由式(2-58)和(2-59)看出,无气体参加的反应等压热与等容热几乎相等,气体反应的等压热与等容热之差取决于气体化学计量数的代数和,所以,对于任意反应

$$Q_p = Q_v + \sum_{B(g)} \nu_B \cdot RT \quad (2-60)^*$$

其中 $\sum_{B(g)}$ 代表对气体物质进行加和。例如反应



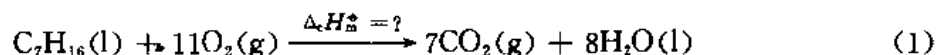
$$\sum_{B(g)} \nu_B = -2$$

所以

$$Q_p = Q_v - 2RT$$

例 2-8 0.500g 正庚烷放在 298.2K 的弹式量热计中,燃烧后温度升高 2.94K。若整个量热计的热容为 $8.177\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$,试计算 298.2K 时正庚烷的燃烧焓。

解: 在 298.2K 时反应



的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 即是正庚烷的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

选量热计及氧弹中的所有物质为系统,则系统经历绝热等容过程;故 $\Delta U = 0$ 。在系统初末态之间设计一个新的途径如图 2-26 所示(其中 n 代表 C_7H_{16} 的物质的量)。

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_1$$

即

$$0 = \Delta U_1 + \Delta U_1$$

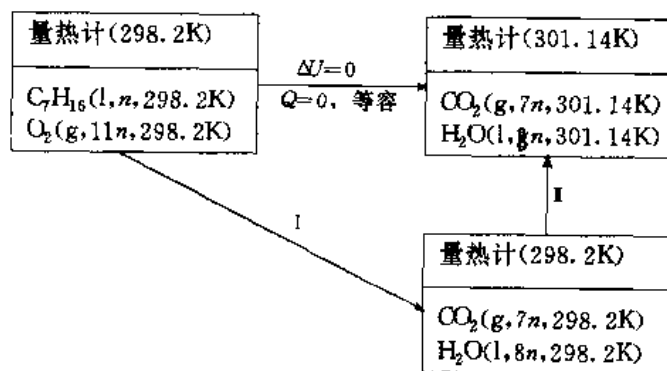


图 2-26

所以
$$\Delta U_1 = -\Delta U_1 = -C_V \Delta T$$

$$= -8.177 \times (2.94) \text{kJ} = -24.04 \text{kJ}$$

显然, ΔU_1 是在等容情况下反应(1)在 $\Delta \xi = n$ 时的内能变, 所以反应(1)的摩尔内能变(即反应热 Q_V)为

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U_1}{\Delta \xi} = \frac{\Delta U_1}{n} = \frac{\Delta U_1}{0.500 \times 10^{-3} \text{kg/M}(\text{C}_7\text{H}_{16})}$$

$$= \frac{-24.04}{0.500/100} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4808 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据式(2-60), 得

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_{\text{B}(\text{g})} \nu_{\text{B}} \cdot RT$$

$$= -4808 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (7 - 11) \times 8.314 \times 298.2 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -4818 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若近似认为 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\circ$, 则 $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l})$ 的燃烧焓等于 $-4818 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、反应热与温度的关系

压力对于反应热的影响很小, 一般情况下可以忽略。下面讨论温度对于反应热的影响, 即一个等温等压下的化学反应在只改变反应温度时其反应热如何变化。298.15K, 101325Pa 下反应热的求法已在前面介绍过, 现在解决在任意温度 T_2 及 101325Pa 下反应热的求法。

由式(2-53)知, 对任意反应 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$,

$$\Delta_r H_m = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} H_{m, \text{B}}$$

若在保持压力不变的情况下改变反应温度, 则

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} H_{m, \text{B}}}{\partial T} \right)_p = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \left(\frac{\partial H_{m, \text{B}}}{\partial T} \right)_p = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} C_{p, m, \text{B}}$$

因为 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} C_{p, m, \text{B}}$ 代表产物与反应物的热容之差, 记作 $\Delta_r C_{p, m}$, 其中下标“m”代表 1mol 化学反应, 于是

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_{p, m} \quad (2-61)'$$

此式是 Kirchhoff(基尔霍夫)于 1858 年提出来的, 称作 Kirchhoff 公式。它描述了一个等

温等压化学反应的热效应对反应温度的依赖关系：即产物与反应物的热容相差越大，反应热对于温度的变化就越敏感。若一个反应不引起热容变化，则该反应热不受温度影响。

若反应温度由 T_1 改变为 T_2 ，则须将上式在两温度之间积分，

$$\int_{\Delta_r H_m(T_1)}^{\Delta_r H_m(T_2)} d\Delta_r H_m = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

即

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT \quad (2-62)^*$$

此式是式(2-61)的积分形式，也称为 Kirchhoff 公式，其中 $\Delta_r H_m(T_1)$ 和 $\Delta_r H_m(T_2)$ 分别为温度 T_1 和 T_2 的反应的摩尔焓变。因此，只要知道参与反应的各物质的热容数据，即可由 T_1 (一般是 298.15K) 下的反应热求得任意温度 T_2 下的反应热。应该注意，只有在 T_1 到 T_2 之间参与反应的各种物质均不发生相变时式(2-62)才能使用。如果有相变发生，只能通过设计途径的办法进行计算。

例 2-9 由手册上查得如下数据：

$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -285.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2) = C_{p,m}(\text{O}_2) = 29.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}) = 40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算 423.15K 时水蒸汽的生成焓。

解：在 101325Pa 下，水的温度由 298.15K 改变为 423.15K，液体水将气化为水蒸汽，因此不能简单套用 Kirchhoff 公式。设计如图 2-27 所示的途径：

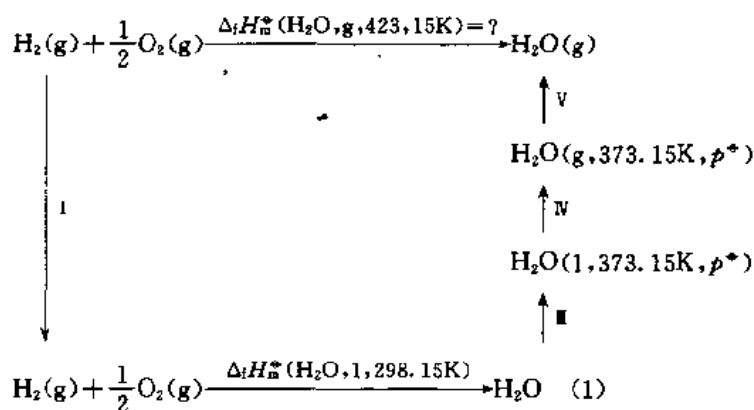


图 2-27 设计的图径

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{I}} &= \int_{423.15\text{K}}^{298.15\text{K}} \left[C_{p,m}(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_{p,m}(\text{O}_2) \right] dT \\
 &= \frac{3}{2} \times 29.1 \times (298.15 - 423.15) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.456 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{U}} &= C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot (373.15\text{K} - 298.15\text{K}) \\
 &= 75.3 \times (373.15 - 298.15) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.648 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{W}} = \Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}) = 40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{V}} = \int_{373.15\text{K}}^{423.15\text{K}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT$$

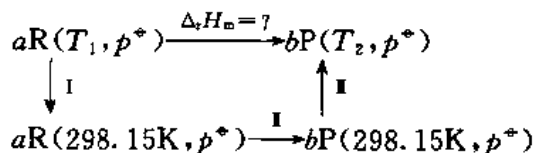
$$= 33.6 \times (423.15 - 373.15) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.680 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 423.15\text{K}) &= \Delta H_1 + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\ &= (-5.456 - 285.84 + 5.648 + 40.6 + 1.680) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -243.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

设计途径计算状态函数变是热力学的基本方法之一,它是各种计算反应热方法的本质,因此,掌握这种方法远比记住那些具体计算公式重要。通过第一定律的学习。一定要把这种处理问题的方法真正学会。

* 六、非等温反应系统

有些化学反应以较快的速率进行,反应系统与环境不能及时交换热量,致使反应系统温度发生变化,产物温度与反应物不同。一般说来,只要知道了产物温度,即可计算该过程的热效应。若过程等压,热效应为 $\Delta_r H_m$; 若过程等容,热效应为 $\Delta_r U_m$ 。于是可通过设计途径的方法计算它们的值。例如,温度为 T_1 的反应物经等压(如 101325Pa)反应生成温度为 T_2 的产物,则 $\Delta_r H_m$ 可按如下方法求得:



步骤 I 是反应物 R 的简单变温过程,

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{298.15\text{K}} a C_{p,m}(\text{R}) dT$$

步骤 II 是 298.15K 的化学反应,可由生成焓求焓变,

$$\Delta H_2 = b\Delta_f H_m^\circ(\text{P}) - a\Delta_f H_m^\circ(\text{R})$$

步骤 III 是产物 P 的简单变温过程

$$\Delta H_3 = \int_{298.15\text{K}}^{T_2} b C_{p,m}(\text{P}) dT$$

所以,只要从手册上查得各物质的热容及生成焓数据,便可求得以上三步骤的焓变,可通过

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

求得非等温反应的热效应。

对于非等温反应系统,如果知道该过程的热效应,往往能够求得产物温度。

例 2-10 在 298.15K, 101325Pa 下把甲烷与理论量的空气(设空气中 $n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2) = 1 : 4$) 混合后,等压下使之燃烧,求火焰所能达到的最高温度。

解: 如果视为绝热反应,则末态温度即为最高火焰温度。初态为 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2) = 1 : 2 : 8$ 。现设计由步骤 I 和 II 组成的新途径(见图 2-28)。

步骤 I 为 298.15K 时的化学反应,焓变可由生成焓求得,

$$\Delta H_1 = -802.32 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程 II 为简单变温过程:

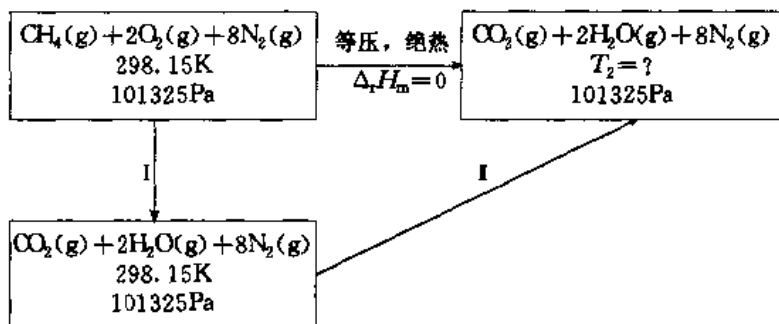


图 2-28 新途径

$$\Delta H_{II} = \int_{298.15K}^{T_2} [C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 8C_{p,m}(\text{N}_2)] dT$$

由热容数据, 运算后得

$$\begin{aligned} \Delta H_{II} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} &= \int_{298.15}^{T_2/K} [305.12 + 104.56 \times 10^{-3} T/K - 125.02 \times 10^{-7} (T/K)^2] dT/K \\ &\approx 305.12 T_2/K - 305.12 \times 298 + \frac{1}{2} [104.56 \times 10^{-3} (T_2/K)^2 \\ &\quad - 104.56 \times 10^{-3} \times 298.15^2] \end{aligned}$$

因为

$$\Delta_r H_m = \Delta H_{II} + \Delta H_{I} = 0$$

所以

$$898095 \approx 305.12 T_2/K + 52.28 \times 10^{-3} (T_2/K)^2$$

解得

$$T_2 = 2151\text{K}$$

以上主要讨论了等压反应热(即 $\Delta_r H_m$)的部分内容。原则上讲, 所介绍的规律和方法也适用于相变过程。通过本章内容的学习, 不仅要掌握一些基本概念, 还应该初步掌握分析和处理问题的规律, 从而为下一章的学习打好基础。

总之, 在解决热力学有关问题时, 应该注意以下几点:

- (1) 明确系统。如果题目本身没有明确指定, 首先根据问题的性质确定系统。
- (2) 明确系统的初态和末态。对于封闭系统, 初末状态的物料应该守恒。
- (3) 明确系统经历的实际过程的特点。
- (4) 在计算状态函数变时, 若实际过程不能或不易求得, 可通过设计途径进行计算。
- (5) 功和热是过程量, 不可以设计途径进行计算。

习 题

1. 如图 2-29 所示, 若系统从状态 1 变到状态 2 是沿途径 1-a-2 进行时, 系统从环境得到了 167.4J 的功, 同时放出 397.5J 的热量。试问: (1) 当系统沿途径 1-b-2 变化时, 系统得到 83.68J 的功, 这时放热多少焦耳? (2) 若系统沿途径 c 由状态 2 回到状态 1, 系统做 125.5J 的功, 则系统吸收或放出多少热量?

2. 一理想气体在恒压 101325Pa 下由 10dm³ 可逆膨胀到 16dm³, 同时吸热 1255J, 计算此过程的 ΔU 和 ΔH 。

3. (1) 1mol H₂O(l), 在 373K 和外压等于 101325Pa 时完全蒸发成水蒸汽, 试求蒸发过程中环境所得到的功, 已知在 373K, 101325Pa 时 1 kg H₂O(l) 体积为 1.043 × 10⁻³ m³, 1 kg H₂O(g) 的体积为

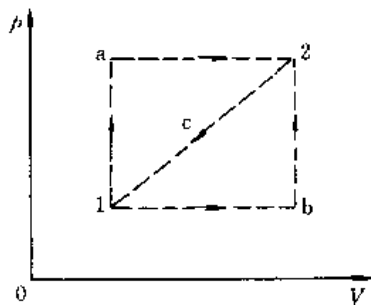


图 2-29 1 题图示

1. 677m^3 , 汽化热为 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 假定液态水的体积忽略不计, 试求蒸发过程中的功, 并计算所得结果的相对误差, 此结果说明什么问题?

(3) 假定把水蒸汽看作理想气体, 且略去液态水的体积, 求系统所做的功。

(4) 求(1)中变化的 ΔH 和 ΔU 。

(5) 解释为何汽化热大于系统所做的功。

4. 在 298.2K 下, 将 50g N_2 等温可逆压缩, 从 101325Pa 压缩到 202650Pa , 试计算此过程的功。如果被压缩了的气体反抗 101325Pa 的恒外压进行等温膨胀到原来的状态, 此膨胀过程的功为多少?

5. 1mol 某 Van der Waals 气体 0.010m^3 , 在 300K 等温可逆膨胀到 0.030m^3 。已知该气体的 Van der Waals 常数 $a=0.5563\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b=8.4 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算此过程的功。

6. 设某气体的一循环过程如 2-30 图, 问如何在该图上表示以下各量:

(1) 循环过程 ABCA 中系统净做的功;

(2) 过程 B→C 的 ΔU ;

(3) 过程 B→C 的 Q 。

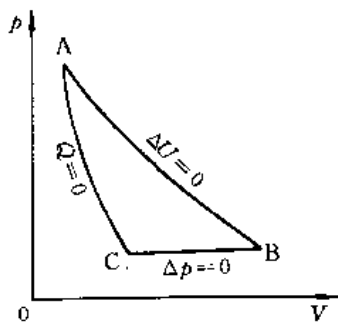


图 2-30 6 题图示

7. 1mol 理想气体 He, 由 0°C , 202650Pa 变成 50°C , 101325Pa , 经由甲、乙两种途径, 甲: ① 等压加热, ② 等温可逆膨胀; 乙: ③ 等温可逆膨胀, ④ 等压加热。分别求①至④各步骤以及甲、乙两种途径的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。计算结果说明什么问题?

8. $1\text{mol H}_2(\text{g})$ 在 298.2K , 101325Pa 下经绝热可逆压缩到 5dm^3 , 计算:

(1) 氢气的最终压力;

(2) 氢气的最终温度;

(3) 环境所做的功。

9. 在 300℃ 及 0~6.080MPa 的范围内, N_2 的 Joule-Thomson 系数可用下式表示:

$$\mu_{J-T}/K \cdot Pa^{-1} = 1.401 \times 10^{-7} - 2.532 \times 10^{-14}(p/Pa)$$

设此式与温度无关。当 N_2 自 6.080MPa 节流膨胀到 2.027MPa, 求温度的变化。

10. 已知 298.2K, 101325Pa 下的下列数据:

燃烧焓: $CH_2=CHCN(l, \text{丙烯腈})$	$-1761 kJ \cdot mol^{-1}$
$C(\text{石墨})$	$-393.5 kJ \cdot mol^{-1}$
$H_2(g)$	$-285.8 kJ \cdot mol^{-1}$
生成焓: $HCN(g)$	$129.7 kJ \cdot mol^{-1}$
$C_2H_2(g)$	$226.8 kJ \cdot mol^{-1}$

又知 298.2K 时丙烯腈(l)的蒸发焓为 $32.8 kJ \cdot mol^{-1}$, 求反应 $HCN(g) + C_2H_2(g) \rightarrow CH_2=CHCN(g)$ 在 298.2K, 101325Pa 下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

11. 在 101325Pa, 303K 附近, H_2 和 Cl_2 在恒压量热计中化合, 生成 0.1527mol HCl 时温度上升 0.9116K。上述仪器在相同条件下, 测得升温 1.0000K 要消耗 15418J 的电能。试求 303K 时 HCl 的生成焓是多少? 若上述物质均为理想气体, 上述反应的 Q_v 为多少?

12. 试计算 473.2K 101325Pa 下反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。已知: $I_2(g)$, $I_2(l)$ 和 $I_2(s)$ 的 $C_{p,m}$ 分别 $36.86 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $62.76 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $55.65 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $I_2(l)$ 的沸点为 2116K, 汽化焓为 $42677 J \cdot mol^{-1}$, $I_2(s)$ 的熔点为 386.7K, 熔化焓为 $16736 J \cdot mol^{-1}$, 在 291.2K, 101325Pa 时反应 $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = 49450 J \cdot mol^{-1}$ 。若需其它数据请自己查索。

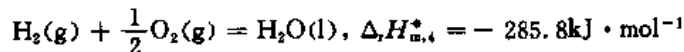
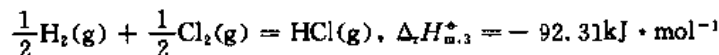
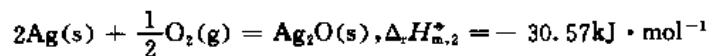
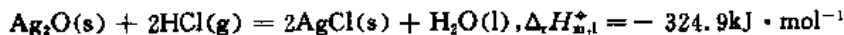
13. 在 298K, 101325Pa 时, 把甲烷与理论需要量的空气混合, 在等压下燃烧, 求所能达到的最高温度。

14. 在 101325Pa 下, 把一个极微小的冰块投入 100g 268K 的过冷水中, 结果使系统的温度变为 273K, 并有一定数量的水凝结成冰。由于过程进行得很快, 可以看作绝热过程。已知冰的熔化焓为 $6.003 kJ \cdot mol^{-1}$, 在 268~273K 水的热容为 $75.8 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

(1) 写出系统的物态变化, 并求 ΔH 。

(2) 求析出冰多少克?

15. 根据下列反应的反应热, 求 298K 时 $AgCl$ 的生成焓



16. Deacon 法制氯气时, 用 O_2 和 $HCl(g)$ 以 $n(O_2) : n(HCl) = 1 : 2$ 的比例混合, 然后在 298K 时通入 659K 的容器中(容器中有催化剂)。气体缓慢通入, 平衡后有 80% 的 $HCl(g)$ 转变为 $Cl_2(g)$ 和 $H_2O(g)$, 试计算每通入 1mol $HCl(g)$, 自平衡容器放出的热量为多少? (为保持容器的温度不变, 所放出的热应及时用冷却设备除去)。

17. 1 mol $NaCl$ 溶于水形成含 $NaCl$ 20% (质量分数) 的溶液, 此过程的 $\Delta_{sol} H$ 在 20℃ 和 25℃ 时分别为 3230J 和 2920J, 已知 $C_{p,m}(NaCl, s)$ 和 $C_{p,m}(H_2O, l)$ 分别为 $50.0 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $75.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 试求溶液的比热容。(以 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ 为单位)。

18. 1mol $N_2(g)$ 在 300K, 101325Pa 下被等温压缩到 $500 \times 101325Pa$, 计算其 ΔH , 已知 Van der Waals 常数为 $a=0.1358Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$, $b=3.9 \times 10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}$, 并且

$$\mu_{j-T} = \left(\frac{2a}{RT} - b \right) / C_{p,m} \quad (C_{p,m} = 20.92J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

19. 证明:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\ C_p - C_V &= - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \end{aligned}$$

20. 1mol 373.2K, 101325Pa 的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发成 373.2K, 101325Pa 的水蒸汽, 吸热 aJ , 问过程的 ΔU 和 ΔH 各为多少?

21. 在一绝热恒容容器中有一绝热隔板用销钉固定。隔板两边均装 1mol $N_2(g)$, 状态如图 2-31。拔掉销钉后隔板移到一个新的平衡位置。以容器内 N_2 为系统, 求此过程的 ΔU 和 ΔH 各等于多少?

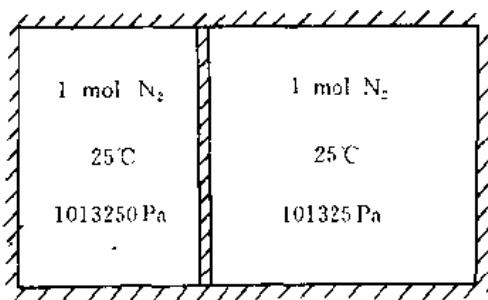


图 2-31 21 题图示

22. 某理想气体的 $C_{p,m} = 35.9J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,

(1) 当 2mol 此气体在 298K, $15 \times 101325Pa$ 时, 经绝热可逆膨胀长到最后压力为 $5 \times 101325Pa$;

(2) 上述气体在 $5 \times 101325Pa$ 的恒外压时绝热膨胀到 $5 \times 101325Pa$ 。

试求以上两过程的 $W, \Delta U$ 和 ΔH 。

23. 1mol 理想气体 He, 初态为 202650Pa, 11.2dm³, 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆过程压缩到末态为 $4 \times 101325Pa$, 求:

(1) 末态的体积和温度;

(2) ΔU 和 ΔH ;

(3) 所做的功。

24. 298.2K, 101325Pa 下, 某电池内发生化学反应的同时, 放热 10J, 做电功 20J, 求此过程的 ΔH 。

25. 373.2K 时水的 $\Delta_f^* H_m = 40.6kJ \cdot mol^{-1}$, 水蒸汽的 $C_{p,m}$ 为 $35J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。若将 1mol 373.2K 的 $H_2O(l)$ 放入一个足够大的绝热真空容器中, 水是否全部汽化?

26. 有一绝热真空容器, 在其上面穿一小孔, 空气 (273.2K, 101325Pa) 便由小孔慢慢流入容器内, 直至容器内空气为 101325Pa, 求容器内空气的温度。假设空气为双原子理想气体。

27. 在 373.2K, 101325Pa 下水的汽化热为 $40.6kJ \cdot mol^{-1}$ 。如果汽化过程处于一个抽成真空的容器中, 在 373.2K 时, 1mol $H_2O(l)$ 全部变成水蒸汽后, 容器压力恰好为 101325Pa, 求此过程的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 各为多少?

28. 1mol 理想气体 He 经 $p/V = \text{常数}$ 的可逆过程由状态 (T_1, p_1) 到达 (T_2, p_2) , 试计算此过程中 He 的热容。

29. 将一根橡皮带拉长, 它即产生一抵抗力 f , f 是 T 及长度 l 的函数, 设橡皮带之内能是 T 和 l 的函数, 证明其热容

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_l + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right] \frac{dl}{dT}$$

设以 G 代表 $(U - fl)$, 则

$$C = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_f + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial f} \right)_T + l \right] \frac{df}{dT}$$

30. 一气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$, 其中 a 只是 T 的函数。

(1) 在等压下将气体自 T_1 升温至 T_2 , 求 W ;

(2) 若在等温下由 V_1 可逆膨胀到 V_2 , 求 W 。

31. (1) 一个礼堂的体积是 1000m^3 , 室温是 10°C , 气压为 101325Pa , 今欲将温度升至 20°C , 求应供给的热量。已知空气的 $C_{p,m} = 29.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 若将上述礼堂内温度自 20°C 降回到 10°C , 而当时室外温度为 0°C , 求需导出的热量。

32. 某化学反应在烧杯中进行时放热 6276J , 今设计一电池, 让此反应在电池中进行, 做电功 3347J 。若两个过程的初末态分别相同, 而且可忽略掉体积功, 问反应在电池中进行时放热多少?

33. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 Joule-Thomson 系数

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 1.070 \times 10^{-6} \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

求在 298.2K 时将 50g CO_2 由 101325Pa 等温压缩至 1013250Pa 时的 ΔH 。已知 $C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 36.61\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

34. 298.2K 时, 物质的量为 n 的 $\text{NaCl}(\text{s})$ 溶于 1kg 水中, 其溶解热可表示为:

$$\Delta_{\text{sol}}H/\text{J} = 3862n/\text{mol} + 1992(n/\text{mol})^{3/2} - 3012(n/\text{mol})^2 + 1019(n/\text{mol})^{5/2}$$

试计算:

(1) 1mol NaCl 形成质量摩尔浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液时的溶解热;

(2) 将(1)中溶液冲稀到 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的稀释热;

(3) 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液的微分溶解热;

(4) $1\text{mol NaCl}(\text{s})$ 加入到大量的无限稀薄的溶液中的溶解热。

35. 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的反应热与温度间的关系为:

$$\Delta_r H_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -177820 - 2.761T/\text{K} + 9.02 \times 10^{-3}(T/\text{K})^2 + 17.15 \times 10^5(T/\text{K})^{-1}$$

求 $\Delta_r U_m$, $\Delta_r C_{p,m}$, $\Delta_r C_{V,m}$ 与温度的函数关系。

36. (1) 试证明, 在等压过程中, 系统的内能变化可用下式表示:

$$dU = \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT$$

(2) 对于理想气体, 证明上式可变为:

$$dU = C_{V,m} dT$$

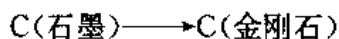
37. 若 μ_{J-T} 和 C_p 均是 T 的函数而与 p 无关, 证明乘积 $C_p \mu_{J-T}$ 必是常数。

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

第三章 热力学第二定律

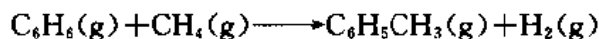
热力学第一定律告诉人们,违背能量守恒原理的过程不可能发生。但是,在一定条件下并不违背能量守恒原理的许多过程却不能发生。例如,一个长方体容器中间有一固定挡板,左侧装有 298.15K,101325Pa 的理想气体,右侧是真空。若将挡板抽掉,气体便充满整个容器。由热力学第一定律知道,此过程无功无热。但在无功无热的情况下气体却不能自动地全部回到左侧。此过程虽不违犯能量守恒原理,但却不可能发生。第一定律不能回答这一问题。这类问题的解决,是热力学的另一内容:过程的方向和限度。判断一个过程的方向和限度,属于热力学第二定律的主要任务。

一个过程的方向和限度是化学工作者十分关心的问题之一。例如,人们早就知道,具有很高工业价值和经济价值的金刚石与廉价的石墨,虽然物理性质有天壤之别,但都是单质碳。人们希望用石墨来制造金刚石,设计了这样一个变化:



希望过程能朝着生成金刚石的方向进行,但是在很长一个时期内,人们在当时所能达到的条件下做了许多实验,耗资巨大,均以失败而告终。事实说明,在一定条件下,并非任何变化都能朝着人们希望的方向进行,因此科研工作者,在进行试验之前,迫切需要知道:在一定条件下,哪些方向的变化可以进行,哪些方向的变化根本不可能进行;或者,要使变化朝着人们所希望的方向进行,应该具备什么样的外界条件。

另外,历史上许多人曾试图用苯和甲烷直接合成甲苯



做了大量的试验,发现苯与甲烷混合后,只生成少量甲苯反应即告停止。在常温常压下大约只有千分之一的苯转化成甲苯。这样小的转化率,使得上述反应没有生产价值,因此,在进行试验之前,人们迫切希望知道:一个过程进行的程度有多大;或者,要想最大限度地获得所希望的产品,应该如何改变外界条件。

为了解决以上问题,首先从经验出发,总结自然界宏观过程的共性。

第一节 自发过程的共同特征

一、自发过程的方向和限度

在一定环境条件下,如果不做非体积功(即不耗电、光等等),系统中自动发生的过程即为自发过程。相反,只有通过耗电、耗光等形式的非体积功才能发生的过程称非自发过程。实践告诉我们,自然界一切自发过程都有确定的方向和限度。例如:

(1) 水流的方向:高水位→低水位。

水总是自发地由高水位流向低水位,一直流到两处水位相等为止。从来没有人发现水自发地由低水位流向高水位而使得两处水位差越来越大。水位相等便是水自发流动过程

的限度。

(2) 气流的方向：高压→低压。

气体总是自发地由高压区流向低压区，直至各处气压相等为止。从来没有人发现气体自发地由低压区流入高压区，而使得低压区气体渐少高压区气体渐多。各处压力相等是气体自发流动过程的限度。

(3) 电流方向：高电位→低电位。

导体中的电流总是自发地由高电位端流向低电位端，直至导体两端的电位相等为止。从来没有人发现电流自发地由低电位端流向高电位端，而导致导体两端的电位差越来越大。电流自发流动过程的限度是导体两端电位相等。

(4) 热传递方向：高温物体→低温物体

热量总是自发地由高温物体传向温度较低的物体，直至两物体温度相等为止。从来没有人发现热量自发地由温度较低的物体传向温度较高的物体，而导致两物体的温度差越来越大。自发传热过程的限度是两物体温度相等。

(5) 扩散过程的方向：高浓度→低浓度。

分子或离子总是自发地由浓度较高的地方向浓度较低的地方扩散，直至各处浓度相等为止。从来没有人发现过分子或离子由浓度较低的地方自发地扩散到浓度较高的地方，而导致两处浓度差越来越大。自发扩散过程的限度是各处浓度相等。

(6) 化学反应的方向：例如下述反应



NaOH 和 HCl 总是自发的变成盐和水，直至水溶液中 OH^- 的浓度与 H^+ 的浓度的乘积等于 $10^{-14} \text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ 为止。从来没有人发现过 NaCl 水溶液自发的变成酸和碱。化学反应自发过程的限度是化学平衡。

以上过程的逆过程，如果使之发生，人们必须做非体积功才行。例如，只有安装水泵才能将水由低水位转移到高水位，结果是要耗电，即做电功；只有安装冷冻机才能将热量由温度较低的冷藏箱传递到温度较高的空气中去，但结果是做电功，因此，自发过程的逆过程都是非自发过程。这些现象都不违反能量守恒原理，是第一定律无法解释的。

现在，我们讨论一类更具有普遍意义的过程：热功转换。这类过程比上述各例要复杂一些。如果把“功变为热”和“热变为功”看作两个相反的方向，那么，这两个方向是不等价的。无数的经验告诉人们：功能够无代价地全部变为热，而热不能无代价地全部变为功。例如，我们将两物体摩擦，则功无代价地全部变为热，但是，要使热全部变为功，则必须付出代价。如果不付出代价，则热只能部分变为功。例如，理想气体的等温膨胀，气体从环境中吸收的热量全部变成了功，代价是气体的状态(体积、压力)发生了变化。又如蒸气机、内燃机等工作时，经过热机吸热做功的循环，热机恢复到原来状态，但一定有一部分热散失掉。要想不散失这部分热，就设计不出能循环工作的热机来，因此，热机都有一定的小于1的热功转换效率，这就是热变为功的限度。

二、自发过程的共同特征

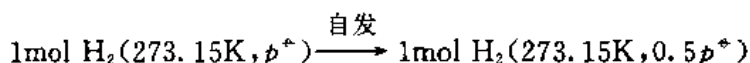
通过以上事例的讨论，不难发现，自发过程的限度是在该条件下系统的平衡状态。例

如,气体流动过程的限度是压力相等,即力学平衡;传热过程的限度是热平衡;化学反应的限度是化学平衡。概括来讲,一切自发过程的方向总是单向地朝着平衡状态。这是自发过程的特征之一。

自发过程的另一个特征是,一切自发过程都具有做功本领。水在自发流动过程中可以水利发电;热传递过程可以使热机做功;一个自发的化学反应有时可以做成电池而做电功;扩散过程有时可以制成浓差电池而做电功。

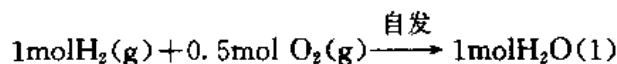
无数经验表明,任何一个自发过程,让其返回时,环境无一例外的付出代价,即环境不可能复原。例如:

(1) 理想气体向真空膨胀。



此过程 $\Delta U=0, Q=W=0$ 。若在 101325Pa 的恒定外压下将气体压缩回原来状态,则此逆过程 $Q_{\text{逆}}=W_{\text{逆}}=-2270\text{J}$ 。因此,当系统复原以后,环境得到 2270J 的热而失去 2270J 的功。

(2) 在 298.15K 及 101325Pa 下, $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧过程



此过程 $Q=-285.9\text{kJ}, W=-3.7\text{kJ}$ 。若用电解方法使上述过程逆向进行,实验发现,此逆过程 $Q_{\text{逆}}=48.7\text{kJ}$, 电功 $W'_{\text{逆}}=-237.2\text{kJ}$, 体积功 $W_{\text{逆}}=3.7\text{kJ}$ 。所以,正、逆两过程的总结果是:系统复原,同时总的热和功分别为:

$$Q = (-285.9 + 48.7)\text{kJ} = -237.2\text{kJ}$$

$$W = (-3.7 - 237.2 + 3.7)\text{kJ} = -237.2\text{kJ}$$

因此,环境得到 237.2kJ 的热而失去 237.2kJ 的功。

通过以上两例的讨论,我们发现,当自发过程返回之后,环境总是“得热失功”。如果将环境所得到的热无代价地全部变为功的话,环境也就复原了。实践证明,这是不可能的。可见一个自发过程逆向进行之后,系统恢复到原来状态的同时在环境中引起了其他变化,所以一切自发过程都是不可逆过程。

一切自发过程都是不可逆的。这是一个极其重要的结论,它给予人们两点启示:第一,任何自发过程都与热功转换的不等价性相联系着,为用同一个标准讨论各种过程的方向提供了依据,从而为热力学第二定律的发现奠定了基础;第二,不同自发过程所产生的后果在形式上是各式各样,但它们是相通的,这就暗示着不同系统一定存在着一个新的共同性质。以下三节将围绕这两点展开讨论。

第二节 热力学第二定律

在实践经验的基础上,人们总结出自然界自发过程的共同特征,提出了热力学第二定律。第二定律有许多种表述方法,下面介绍三种:

Butler(巴特勒)说法:在适当条件下,自发过程可以做功。这种说法,实际上就是自发过程具有做功本领。

Clausius(克劳修斯)说法:热不可能由低温物体传到高温物体而不引起其他变化。一

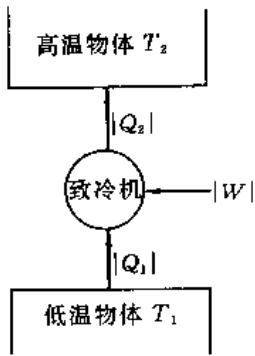


图 3-1 致冷机工作原理示意图

一定要注意“不引起其他变化”。就是说:在不引起其他变化的条件下,不可能将热由低温物体传到高温物体。即如果将热由低温物体取出传到高温物体,必定以某种其他变化作为代价。我们知道,致冷机是专门用以将热由低温物体传至高温物体的设备,图 3-1 是其工作原理示意图。以致冷机为系统,为了方便起见,系统与环境之间交换的热和功,我们均取绝对值。环境对致冷机做功 $|W|$ 使其运转,致冷机便从低温物体 T_1 取热 $|Q_1|$,而同时向高温物体 T_2 传递热量 $|Q_2|$ 。致冷机完成了一个循环,恢复到工作前的状态,此过程 $\Delta U=0$ 。显然, $|Q_2|$ 不可能等于 $|Q_1|$,因为这便违背了第一定律,因此

$$|Q_2| = |Q_1| + |W|$$

于是致冷机在工作循环之后,除了将 $|Q_1|$ 的热量从低温物体传到高温物体以外,同时将它从环境得到的功变成热传递给高温物体(环境)。对于环境来说,失去了 $|W|$ 的功而得到了等量的热。这便是热由低温物体传到高温物体所“引起的其他变化”,即所付出的代价。

Kelvin(开尔文)于 1851 年从热功转换的不可逆性表述了第二定律:从单一热源取热,使其全部转变为功而不引起其他变化,是不可能的。人们把这种从单一热源取热,使其全部转变为功而自身循环工作的热机称为第二类永动机,因此人们也常将 Kelvin 说法表述为“第二类永动机是不可能的”。第二类永动机与第一类永动机不同,它并不违背能量守恒原理,但实践告诉人们它是不可能造成的。

以上几种说法并不违反热力学第一定律,因此它们是独立于第一定律的另一条自然法则。

热力学第二定律是在人类长期的实践经验中总结出来的,它不需要从理论上证明。长期以来,人类实践活动中成功的经验和失败的教训就是最好的证明。至今还没有人发现一件违反第二定律的事情获得成功。在历史上,曾有许多人想解决航海船只的燃料问题,认为海洋是一个巨大的能源,在航海中不必携带燃料,只需从海水中取热使之变为功来开动轮船即可。他们千方百计精心设计,但无一不是以失败而告终。相反,由第二定律导出的许多具有普遍意义的结论,一直在指导人们的实践活动,获得了成功。

以上三种说法中,Clausius 说法和 Kelvin 说法使用得最多。第二定律的各种表述形式是等价的,若一种表述成立,其他表述也必成立;若一种表述不成立,其他表述也不成立。

下面,证明克氏说法和开氏说法等价,如图 3-2,假定克氏说法不成立,即热量 $|Q_1|$ 能够自动地从低温热源 T_1 传给高温热源 T_2 而不引起其他变化。今使一热机在

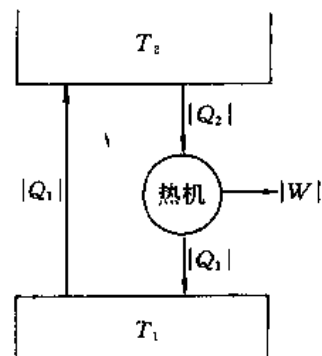


图 3-2 克氏说法与开氏说法等价

T_1 和 T_2 之间工作, 并使其传给 T_1 的热量恰为 $|Q_1|$, 则整个循环过程的总结果是: 热机从单一热源 T_2 取热 ($|Q_2| - |Q_1|$), 使之全部变成了功 $|W|$, 而没引起其他变化, 即开氏说法不成立。显然, 若克氏说法成立, 即图中左端的过程在不引起其他变化的条件下不可能, 则整个循环过程在不引起其他变化的条件下不可能, 即第二类永动机不可能, 这即为开氏说法。

同样可以证明, 若开氏说法不成立, 克氏说法也不成立; 若开氏说法成立, 则克氏说法必成立。

有了第二定律, 便可以判断“可能性”, 即可以判断过程的方向, 这类问题一般采用反证法来解决。

例 3-1 证明, 在 p - V 图上两条绝热线不可能相交。

证明: 如图 3-3, 设有两条绝热线相交于 A。作一条等温线分别交这两条绝热线于 B 和 C, 则 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 构成了一个循环。该循环过程 $\Delta U = 0$, 其中

$$\begin{aligned} A \rightarrow B; Q_1 &= 0, & W_1 &= -\Delta U_1 \\ B \rightarrow C; Q_1 & & W_1 &= Q_1 - \Delta U_1 \\ C \rightarrow A; Q_1 &= 0 & W_1 &= -\Delta U_1 \end{aligned}$$

所以整个循环过程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$:

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_1 + W_1 \\ &= Q_1 - (\Delta U_1 + \Delta U_1 + \Delta U_1) \\ &= Q_1 - \Delta U = Q_1 \end{aligned}$$

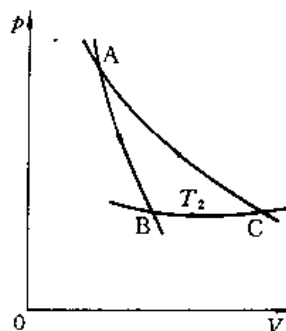


图 3-3 两条绝热线不可能相交

这就是说, 整个循环过程结果是: 从温度为 T_2 的单一热源吸热 Q_1 , 使之全部变成功 W 而没引起其他变化。这是第二类永动机, 违背了第二定律, 是不可能的。

所以, “两条绝热线相交”的假设是不能成立的, 即两条绝热线不可能相交。

原则上讲, 直接运用第二定律判别过程的方向性是可行的。但这类问题往往需要很高的技巧, 难度很大, 使用起来很不方便。为此, 应该寻找一个使用方便的判据来判别过程的方向性。为了介绍这样一个判据的由来, 要从热机的 Carnot(卡诺)循环谈起。

第三节 Carnot 循环和 Carnot 定理

自从 1769 年 Watt(瓦特)发明蒸汽机以后, 许多人致力于提高热机效率的研究。除解决具体技术问题(例如设法减小摩擦损耗)以外, 改进热机效率的途径是什么, 热机效率的极限值是多少等, 很长一段时间内人们对这些问题并不明确。在 1824 年, 法国的一位年轻工程师 Sadi Carnot(卡诺)从理论上解决了这个问题。

一、Carnot 循环的效率

任意一个热机必须在两个热源之间循环工作, 如图 3-4 所示。它从高温热源 T_2 吸热 Q_2 做功 W , 将其余的热量 Q_1 传给低温物体 ($Q_1 < 0$), 定义热机效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \quad (3-1)^*$$

热机在循环过程中

$$\Delta U = 0$$

即

$$W = Q_2 + Q_1$$

代入上式得

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \quad (3-2)$$

Carnot 将热机理想化,将热机循环设计为理想气体经过下列四步可逆过程构成的循环,人们称为 Carnot 循环(如图 3-5 所示):① 等温(T_2)可逆膨胀;② 绝热可逆膨胀,温度由 T_2 降至 T_1 ;③ 等温(T_1)可逆压缩;④ 绝热可逆压缩。显然图中面积 ABCD 即为 Carnot 循环所做的功。

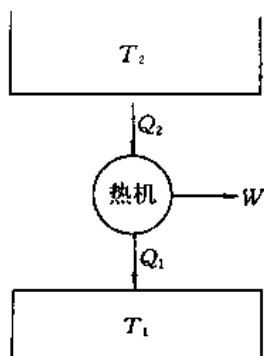


图 3-4 热机效率的说明

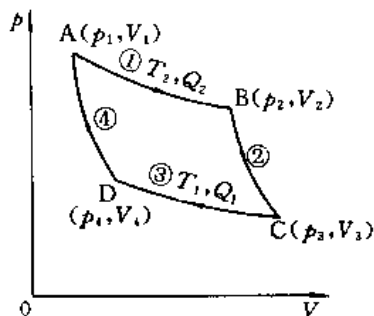


图 3-5 Carnot 循环

过程①为理想气体等温过程, $\Delta U_1 = 0$, 从高温热源吸热 Q_2 全部用于做功 W_1 , 则

$$W_1 = Q_2 = nRT_2 \ln(V_2/V_1)$$

其值为曲线 AB 下边的面积。

过程②为绝热过程, 所做的功 W_2 等于内能的减少,

$$W_2 = -\Delta U_2 = -\int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

其值等于曲线 BC 下边的面积。

过程③为理想气体等温压缩, $\Delta U_3 = 0$, 向低温热源 T_1 放出热量 Q_1 , 同时接受环境做的等量的功 W_3 。

$$W_3 = Q_1 = nRT_1 \ln(V_4/V_3)$$

其值等于曲线 CD 下边面积的负值。

过程④为绝热压缩, 环境所做的功 W_4 全部用于增加理想气体的内能。

$$W_4 = -\Delta U_4 = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

其值等于曲线 DA 下边面积的负值。

Carnot 循环过程的功等于四步功之总和,

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned}$$

根据式(3-1),得 Carnot 循环的效率

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_2} = \frac{nRT_2 \ln(V_2/V_1) + nRT_1 \ln(V_4/V_3)}{nRT_2 \ln(V_2/V_1)} \\ &= 1 - \frac{T_1 \ln(V_3/V_4)}{T_2 \ln(V_2/V_1)} \end{aligned} \quad (3-3)$$

因为过程②和④是理想气体的绝热可逆过程,根据过程方程:

$$\begin{aligned} T_2 V_2^{\gamma-1} &= T_1 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_1^{\gamma-1} &= T_1 V_4^{\gamma-1} \end{aligned}$$

两式相除得

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

代入式(3-3)

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3-4)^*$$

在上述推导过程中,虽然借助于理想气体作为工作介质,但下面将证明,即使以其他物质代替理想气体,只要保证热机做可逆循环,其效率也必服从式(3-4)。因此,式(3-4)代表一切可逆热机的效率。

二、Carnot 定理及其推论

在设计出 Carnot 循环之后,Carnot 提出:在同一组热源之间工作的所有热机,以可逆热机的效率为最高。这就是 Carnot 定理,它发表于第二定律之前。在第二定律建立之后,人们证明了它的正确性。

假设在高温热源 T_2 与低温热源 T_1 之间可逆热机的效率为 η ,如果存在一个效率 $\eta > \eta_r$ 的热机,试调整这两个热机的运转速度,使它们在同一时间间隔内从 T_2 吸收相等的热量 Q_2 ,则

$$\eta = \frac{W}{Q_2}, \quad \eta_r = \frac{W_r}{Q_2}$$

因为 $\eta > \eta_r$,所以 $W > W_r$ 。

现在将可逆机倒开,即使它变为致冷机。因为该机可逆,所以在致冷循环中的功和热与其正开时大小相等,符号相反,即需要用 $-W_r$ 的功来开动它,而它从 T_1 吸热后向 T_2 传递 $-Q_2$ 的热量。我们用上述效率为 η 的那个热机来开动此致冷机,两个机器均循环工作。以此二机为系统,工作后系统复原,如图 3-6。由于 $W > W_r$,所以工作过程中,热机 η 的输出功 W 除了用于开动致冷机外,还有净功 $(W - W_r)$ 输出。高温热源 T_2 没有净获得或散失热量。根据热力学第一定律,系统在循环工作之后,对环境做功 $(W - W_r)$,必从低温热

源净吸收了与 $(W-W_1)$ 等值的热,即整个过程的总结果是:从单一热源(T_1)吸热,使之全部变为功,而无其他变化。第二定律告诉我们,这是不可能的。因此假设 $\eta > \eta_r$ 不成立,即任意热机的效率不可能超过可逆机的效率,

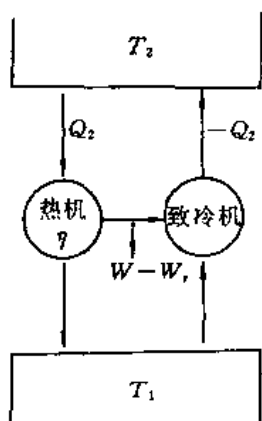


图 3-6 Carnot 定理的证明

$$\eta \leq \eta_r = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

即

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3-5)^*$$

此式就是 Carnot 定理的数学表达式。

Carnot 定理表明,当热源温度 T_2 和 T_1 确定以后,热机效率不可能无限的提高, $1 - (T_1/T_2)$ 便是热机效率的极限。Carnot 定理还指出,为了提高热机效率,应该增大高温热源与低温热源的温差。通常以空气作为低温热源最为经济,因此通过提高高温热源的温度来提高热机效率,这就是使用高压锅炉的道理。

由 Carnot 定理可以得出如下推论:工作于同一组热源之间的所有可逆热机,其效率相等而与热机中的工作介质本性无关。如果 A 和 B 为两个可逆热机,其中的工作介质不同,采用与证明 Carnot 定理相同的方法,以(A+B)为系统,若令 A 倒开,则证得 $\eta_B \leq \eta_A$;若令 B 倒开则可证明 $\eta_A \leq \eta_B$ 。显然,两个不等式同时成立的条件为 $\eta_A = \eta_B$ 。

由此看来,式(3-5)中的小于号适用于不可逆循环而等于号适用于可逆循环。卡诺定理把可逆循环与不可逆循环定量地区别开来,为一个新状态函数——熵的发现奠定了基础。从这一点讲,卡诺定理在理论上的深远意义远远超出了定理本身。

第四节 熵

1865 年 Clausius 将 Carnot 定理引伸,从中发现了熵函数的存在。

根据式(3-2),任意热机循环的效率 $\eta = 1 + Q_1/Q_2$,代入式(3-5)得

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3-6)$$

这里“<”代表不可逆循环,“=”代表可逆循环。对于 Carnot 循环(即可逆循环),

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

整理得

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3-7)$$

对于微 Carnot 循环,上式为:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (3-8)$$

式(3-7)和(3-8)的意义是: Carnot 循环过程的热温商之和等于 0。

一、熵的导出

Carnot 循环只是在两个热源之间的可逆循环,下面来讨论一个任意的可逆循环。图 3-7(a)是任一可逆循环 ABCDA。在 p - V 坐标系中画出若干条绝热线,如图 3-7(b)所示, mn 是其中的一条。再画出许多条等温线,它们分别切割相邻两条绝热线间所夹的曲线部分, op 是其中的一条,它切割曲线 rs 于 t 且使得三角面积 otr 和三角面积 tsp 近似相等,其他类同。于是,在 p - V 坐标面上出现了许多依次相邻的小 Carnot 循环。每两个相邻的小 Carnot 循环的公共部分(例如 pq),对其右边的小 Carnot 循环是绝热可逆压缩,而对其左边的小 Carnot 循环却是绝热可逆膨胀,二者相互抵消,因此,这些小 Carnot 循环的总结果构成了沿曲线 ABCDA 的一条封闭折线。不难看出,可以用这条封闭折线来近似代替封闭曲线。即任意一个可逆循环可以用许多小 Carnot 循环的总合来近似。

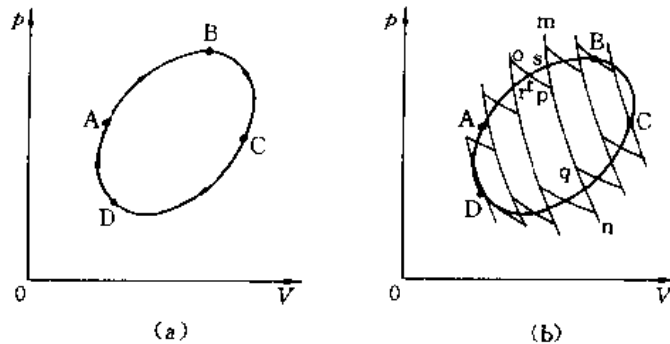


图 3-7 用许多小 Carnot 循环近似任意可逆循环

如果画出的小 Carnot 循环无限多,即绝热线无限密集,则这些微 Carnot 循环的热 $\delta Q_r \rightarrow 0$,其中下标“r”代表可逆,此时折线就成为曲线了。

对每一个微 Carnot 循环,其热温商之和等于 0:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \frac{\delta Q'_2}{T'_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q''_1}{T''_1} + \frac{\delta Q''_2}{T''_2} = 0$$

.....

将以上各式两端分别相加

$$\sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

当微 Carnot 循环无限多时 $\delta Q_r \rightarrow 0$,上式为

$$\lim_{\delta Q_r \rightarrow 0} \sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

数学上将和式的极限定义为积分,即

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (3-9)$$

此式表明,任意可逆循环的热温商之和都等于0。严格说 $\delta Q_r/T$ 的环路积分等于0。于是可以断定 $\delta Q_r/T$ 必是某个函数的全微分。Clausius 令这个函数为 S , 称之为熵,

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (3-10)^*$$

熵是状态函数,单位是 $J \cdot K^{-1}$ 。当系统经可逆过程达到一个新状态时,此过程的熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad (3-11)$$



图 3-8 熵等于可逆过程的热温商

熵函数在自然界的存在已被大量的事例所证明。任一封闭系统,从平衡状态 A 变化到平衡状态 B 可由许多个可逆途径实现。事实表明,这些可逆过程的热量各不相同,但它们的热温商之和都彼此相同,这表的可逆过程的热温商之和只与系统的初、末态有关,而与具体是什么可逆过程无关。这一事实只能做如下解释:系统存在着一个性质,它是状态函数,而且它在两个状态间的差值可由可逆过程的热温商之和来量度。可以证明: S 是物质的量的一次齐函数,

即熵是系统的容量性质。熵与 U 和 V 一样,具有加和性,构成系统的各个部分的熵之和等于系统的熵。

应该说明,系统由状态 A 分别经可逆途径 I 和不可逆途径 II 到达状态 B,如图 3-8 所示,过程的熵变只有一个,但熵变的数值等于途径 I 的热温商而不等于途径 II 的热温商,即

$$\Delta S_{II} = \Delta S_I \begin{cases} = \sum \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_I \\ \neq \sum \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{II} \end{cases}$$

二、热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式

Clausius 不仅导出了式(3-11),即系统的熵变等于可逆过程的热温商,而且也导出了熵变与不可逆过程热温商的关系。Carnot 定理指出,不可逆循环的效率 η_{ir} 服从 $\eta_{ir} < 1 - T_1/T_2$ 。将式(3-2)代入,得

$$\left(1 + \frac{Q_1}{Q_2} \right)_{ir} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

整理后得

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{ir} < 0$$

将此结果推广到任意不可逆循环,为

$$\sum_{\text{循环}} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} < 0 \quad (3-12)$$

下标“ir”代表“不可逆”,因此,一个不可逆循环的热温商之和小于0。式中 T 由卡诺定理

而来,是热源的温度,即环境的温度。严格来说,前面讨论的可逆循环和可逆过程的热温商中的温度也是指环境的温度,但由于可逆过程中系统与环境同温,因此不必加以区别。

设系统由状态 A 经不可逆过程到达状态 B,然后经一个可逆过程回到状态 A,如图 3-9 所示,那么整个循环过程 ABA 是不可逆循环。根据式 (3-12)

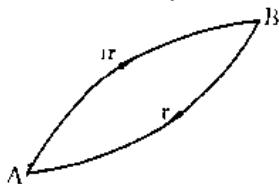


图 3-9 一个不可逆循环

(3-12)

$$\sum_{\text{循环}} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} < 0$$

可写成

$$\sum_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} + \sum_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_r < 0$$

$$\sum_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} + \Delta_B^A S < 0$$

因为 $\Delta_A^B S = -\Delta_B^A S$, 于是上式为

$$\Delta_A^B S > \sum_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} \quad (3-13)$$

可见,熵变大于不可逆过程的热温商。将式(3-13)和(3-11)联合写出,即为

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \quad (3-14)^*$$

此式称为 Clausius 不等式。此式描述封闭系统中任意过程的熵变与热温商在数值上的相互关系。系统发生一个确定的状态变化,具体遵循的过程(即途径)可以千差万别,但可分为可逆过程和不可逆过程两大类。各过程的初末态相同,因此熵变相同。在数值上,熵变等于可逆过程的热温商而大于不可逆过程的热温商,因此,Clausius 不等式表明:封闭系统中不可能发生熵变小于热温商的过程。可以证明,这一叙述与“第二类永动机不可能”的说法等价,所以 Clausius 不等式就是热力学第二定律的数学表达形式。

当系统发生状态变化时,只要设法求得该变化的熵变和过程的热温商,通过比较二者的大小,就可知道过程是否可逆。因此,Clausius 不等式可以作为封闭系统中任一过程是否可逆的判据:

$$\Delta S = \begin{cases} > \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{不可逆} \\ = \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{可逆} \\ < \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{不可能} \end{cases} \quad (3-15)^*$$

第五节 熵增加原理

Clausius 不等式将第二定律定量化,这是一大进步。应该说,用 Clausius 不等式判断过程的方向和限度比直接用第二定律本身要方便些,但是既要计算 ΔS ,又要计算 $\sum (\delta Q/T)$ 。热温商 $\sum (Q/T)$ 的计算往往较为复杂,有时甚至无法计算。若把 Clausius 不等式应用于下而两种特殊系统,会避免这种麻烦。

(1) 绝热系统(系统经历的过程是绝热过程)

对于绝热系统,热温商 $\Sigma(\delta Q/T)=0$,式(3-14)变为

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} > & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{cases} \quad (3-16)^*$$

此式表明:绝热系统若经历不可逆过程,则熵增加;若经历可逆过程,则熵不变。因此绝热系统的熵不会减少,这一结论称为熵增加原理。

(2) 孤立系统

因为孤立系统必是绝热的,所以式(3-16)也适用于孤立系统。孤立系统是环境不能以任何方式进行干涉的系统,因此孤立系统中的不可逆过程必是自发过程。通常,我们所说的过程方向,是指在一定条件下自发过程的方向;可逆意味着平衡,也就是过程的限度。因此,将 Clausius 不等式应用于孤立系统后,我们就最后解决了过程方向和限度的判别。即对于孤立系统

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} > & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{cases} \quad (3-17)^*$$

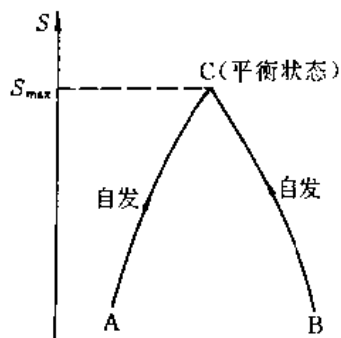


图 3-10 熵增加原理的意义

此式表明,孤立系统中发生的过程,总是自发地朝着熵增加的方向,直到系统的熵值达到最大,即孤立系统的平衡状态是其熵值最大的状态。在平衡状态时,若再发生过程,即可逆过程,系统的熵值不再改变。孤立系统中过程的限度就是熵值最大,所以式(3-17)也叫做熵增加原理,图 3-10 清楚地表明了它的意义。

熵增加原理只能用于判断孤立系统中过程的方向和限度。在实际生产和科学研究中孤立系统或可以近似作为孤立系统的情况极为少见,因此用熵增加原理作为判据有很大的局限性。为此,人们常将系统及与系统有联系的那部分事物或空间(即环境)加在一起重新

划定一个大的孤立系统。毫无疑问,这个重新划定的大孤立系统必服从熵增加原理,因此可以用以判断这个大孤立系统中的过程是自发还是可逆,显然

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} \quad (3-18)$$

至此,用熵作为过程方向和限度的判据已经解决。从 Carnot 设计 Carnot 循环,直到人们找到这样一个熵判据,在热力学的发展史上经历了近 30 年的时间。剩下的问题是如何计算熵变。

第六节 熵变的计算

熵变等于可逆过程的热温商,因此 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$ 就是计算熵变的基本公式。如果某过程不可逆,则利用 ΔS 与途径无关,在初末态之间设计可逆过程进行计算。这是计算熵变的基本思路和基本方法。

一、简单物理过程的熵变

这类过程中,系统不发生相变、混合和化学变化,只有简单的 p, V, T 变化。

1. 理想气体的等温过程

例 3-2 1mol $N_2(g)$ 由 373K, $10 \times 10^5 Pa$ 分别经下列过程膨胀到 373K, $1.0 \times 10^5 Pa$ 。

(1) 等温可逆膨胀;

(2) 等温自由膨胀。

试计算此二过程的 ΔS 。

解: 根据题意,将系统的初末状态及具体过程用图 3-11 表示。

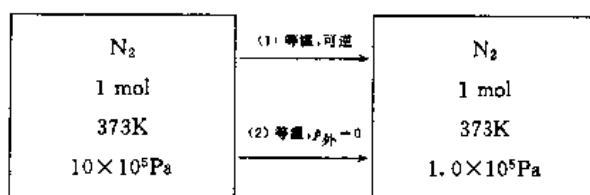


图 3-11 例 3-2 图示

(1) 因为过程等温可逆,所以熵变等于该过程的热温商

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{W_r}{T} = \frac{nRT \ln(V_2/V_1)}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3-19)$$

$$\Delta S = \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{10 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} \right) J \cdot K^{-1} = 19.15 J \cdot K^{-1}$$

(2) 因为过程为不可逆过程,不能用该过程的热温商计算熵变,应照过程(1)的热温商计算,即应用式(3-19)计算

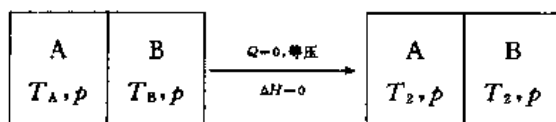
$$\Delta S = 19.15 J \cdot K^{-1}$$

可见,式(3-19)虽是理想气体等温可逆过程的熵变公式,但对于理想气体的等温不可逆过程也可以直接套用。从这个意义上讲,式(3-19)适用于理想气体的一切等温过程。

2. 简单变温过程

例 3-3 两块质量相同但温度不同的铁块,互相接触传热最后达到热平衡,求过程的熵变。

解: 以两块金属 A 和 B 为系统,设其初态温度分别为 T_A 和 T_B ,末态温度为 T_2 ,热容均为 C_p 。显然该过程为等压绝热过程,即 $\Delta H=0$



因为 H 是容量性质,所以

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$$

$$C_p(T_2 - T_A) + C_p(T_2 - T_B) = 0$$

$$T_2 = (T_A + T_B)/2$$

因为已经求出了系统的末态,只要分别计算出 A 和 B 的熵变,就可求得系统的熵变。

A 与 B 之间的热交换是不可逆的。现设计这样一个可逆过程使金属 A 在等压下由 T_A 变温到 T_2 ; 令 A 与另外一个温度始终与它相差 dT 的变温热源相接触,最终使 A 的温度达到 T_2 ,此可逆过程中 A 的熵变即为题中不可逆过程中 A 的熵变

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_2} \frac{\delta Q_r}{T}$$

δQ_r 为等压热,

$$\delta Q_r = C_p dT$$

所以

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (3-20)^*$$

若将 C_p 视为常数,则

$$\Delta S_A = C_p \ln \frac{T_2}{T_A} \quad (3-21)^*$$

式(3-20)和(3-21)是计算等压简单变温过程熵变的公式,其中 T_A 为初态温度,习惯用 T_1 表示。此二式也可由以下方法导出:

在压力不变的条件下,系统的熵随温度而变化

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\delta Q_r / T}{\partial T} \right)_p$$

其中等压热 $\delta Q_r = C_p dT$, 所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \cdot \frac{dT}{dT} = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (3-22)^*$$

此式的意义是,在压力不变的条件下,温度升高 1K,系统的熵增加 C_p/T ,此式对于分析问题有一定帮助。将式(3-22)写作

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

两端在初末态间积分,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

这便是式(3-20)。同样,可以求得 B 的熵变

$$\Delta S_B = C_p \ln \frac{T_2}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_p \ln \frac{T_2}{T_A} + C_p \ln \frac{T_2}{T_B}$$

用相同的方法,可以处理等容简单变温过程:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (3-23)^*$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (3-24)^*$$

若将 C_V 当作常数, 则

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3-25)^*$$

3. p, V, T 同时改变的过程

例 3-4 10 mol H_2 由 298.15K, 10^5 Pa 绝热压缩到 607.15K, 10^6 Pa, 试求过程的熵变。

解: 只知 H_2 的初末状态, 不知过程是否可逆, 因此不可作为可逆过程处理。在初末态之间设计如图 3-12 所示的可逆过程。过程 I 为简单变温过程, 据式(3-21)

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = n \frac{7}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left(10 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{607.15}{298.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 206.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

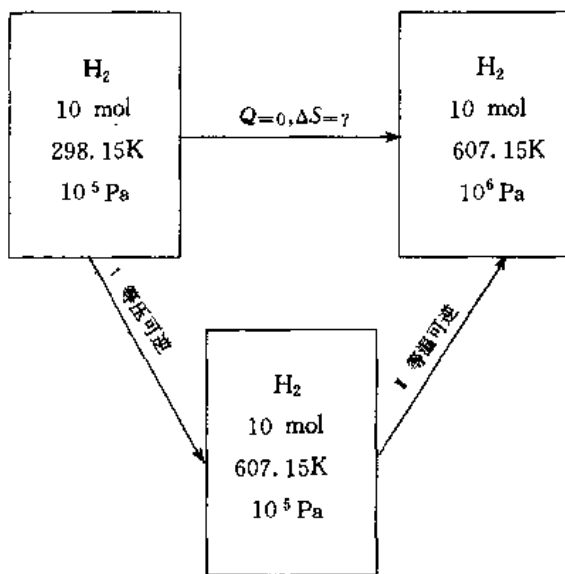


图 3-12 例 3-4 图示

过程 I 为理想气体等温可逆压缩, 据式(3-19)

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left(10 \times 8.314 \times \ln \frac{10^5}{10^6} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -191.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= (206.9 - 191.4) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 15.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

系统在上述绝热压缩过程中熵增加了 $15.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。根据熵增加原理, 该过程是不可逆的。

二、相变过程的熵变

例 3-5 从手册上查得 H_2O 的摩尔熔化热 $\Delta_f H_m = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 $263.15 \sim 273.15\text{K}$ 的热容

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

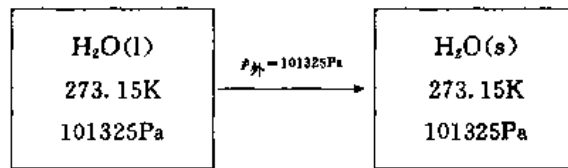
$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算下列过程的熵变:

(1) 在 273.15K , 101325Pa 下 $1\text{mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 结冰; 可逆的.

(2) 在 263.15K , 101325Pa 下 $1\text{mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 结冰。

解: (1):



在常压下, 273.15K 是水的冰点, 所以该结冰过程是等温等压下的可逆相变。设相变热为 ΔH , 则

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (3-25')$$

$$\Delta S = \frac{-n \cdot \Delta_f H_m}{T} = -\frac{1 \times 6.0 \times 10^3}{273.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 过冷水的结冰过程是不可逆相变, 不能用此过程的热温商计算熵变。设计如图 3-13 所示的可逆过程。

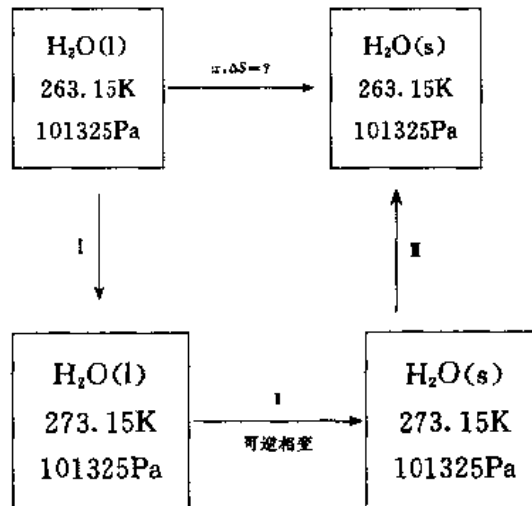


图 3-13 例 3-5 图示

过程 I 是等压可逆过程

$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \left(1 \times 75 \times \ln \frac{273.15}{263.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.8 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程 I 是可逆相变, 在(1)中已求得其熵变

$$\Delta S_1 = -22.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程 II 是等压可逆过程

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left(1 \times 36 \times \ln \frac{263.15}{273.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= (2.8 - 22.0 - 1.3) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

应该说明, 该过程虽然熵减少了 $20.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 但不能说这是不可能发生的过程, 因为这不是孤立系统或绝热系统, 它不服从熵增加原理。要对此过程进行判断, 还必须计算环境熵变, 重新划定大的孤立系统。

三、混合过程的熵变

混合过程是时常遇到的物理过程, 它包括的情况多种多样, 例如溶液的配制、两种气体的相互混合、两种不同溶液的混合等等。其中最简单的情况如图 3-14 所示, 在一个刚体容器的两侧分别装有同温同压的理想气体 A 和 B, 中间有隔板隔开。若将隔板抽掉, 则两种气体自发混合。由理想气体状态方程不难证明, 混合气的压力与混合前气体的压力相同, 因此, 这种混合过程是理想气体在等温等压下的混合过程。下面我们以这种最简单的混合过程为例, 讨论混合过程的熵变。

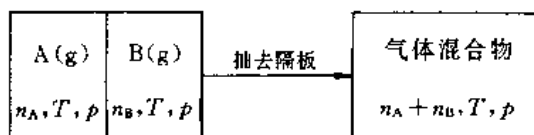


图 3-14 理想气体的等温等压混合过程

例 3-6 在 273K , 10^5Pa 下, 将 2mol N_2 和 1mol O_2 相混合, 求此过程的混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S$ 。

解: 该过程是理想气体等温过程, $\Delta_{\text{mix}}U=0$ 。因为 $W=0$, 所以 $Q=0$, 即混合过程中气体不与环境交换热量。由于该混合过程不可逆, 因此, 不能用热温商计算熵变, 必须设计可逆过程。混合过程中, N_2 和 O_2 的状态变化分别为

$$\left. \begin{aligned} \text{N}_2: 273\text{K}, 10^5\text{Pa} &\longrightarrow 273\text{K}, (2/3) \times 10^5\text{Pa} \\ \text{O}_2: 273\text{K}, 10^5\text{Pa} &\longrightarrow 273\text{K}, (1/3) \times 10^5\text{Pa} \end{aligned} \right\} \quad (3-26)$$

将此混合过程按图 3-15 所示的可逆途径进行(各状态的温度均为 273K)。可逆途径分作两步:

步骤 I: 等温可逆膨胀。将容器的上盖分别换成两个理想活塞, 隔板两侧分别成为两

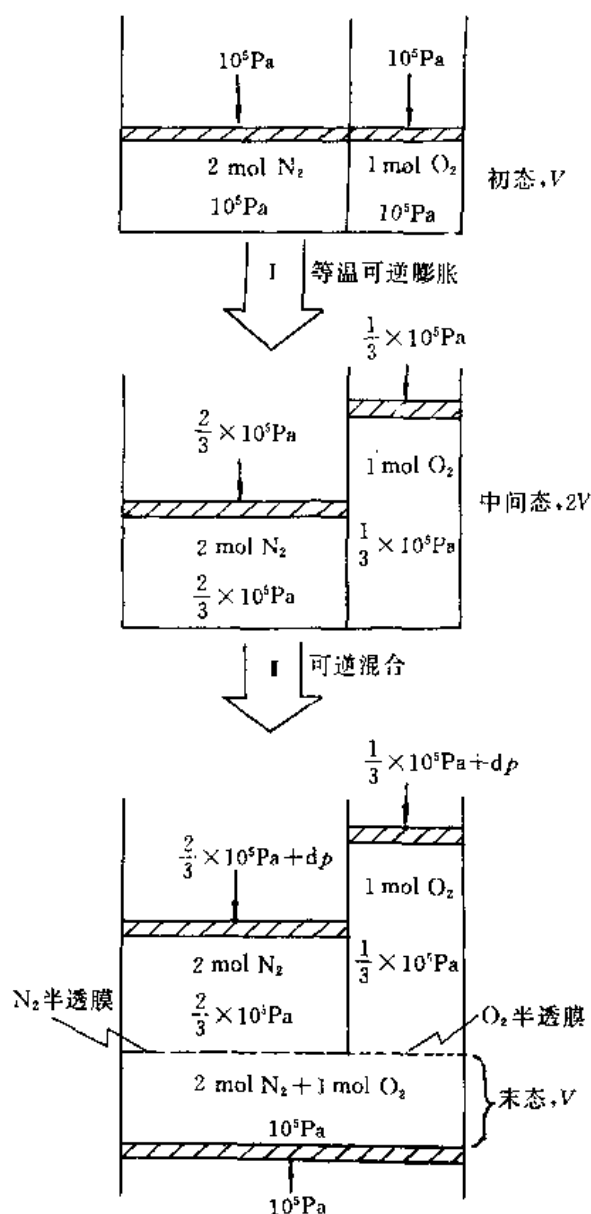


图 3-15 理想气体 N_2 和 O_2 的等温可逆混合过程

个唧筒。在可逆情况下，将两个活塞上移，使 N_2 和 O_2 分别膨胀到 $(2/3) \times 10^5 \text{Pa}$ 和 $(1/3) \times 10^5 \text{Pa}$ ，系统的体积由 V 变为 $2V$ 。显然步骤 I 就是式 (3-26) 所表示的变化，此过程的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2) \\ &= \left(2 \times 8.314 \times \ln \frac{10^5}{(2/3) \times 10^5} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} + \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{10^5}{(1/3) \times 10^5} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 15.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

步骤 II：等温可逆混合。将容器的下底分别换成 N_2 的半透膜和 O_2 的半透膜，如图

3-15所示。同时半透膜下边紧贴着半透膜装一个理想大活塞使容器成为唧筒,有 10^5Pa 的恒定外压向上作用在活塞上。然后在 N_2 和 O_2 上方的两个活塞上分别增加额外压力 dp ,则底部的大活塞便缓慢下移。于是 N_2 和 O_2 分别通过各自的半透膜,在容器下部相混合。显然混合气体的压力始终保持在 10^5Pa ,且其中 N_2 和 O_2 的分压分别为 $(2/3)\times 10^5\text{Pa}$ 和 $(1/3)\times 10^5\text{Pa}$ 。在混合过程中, N_2 半透膜两侧 N_2 的压力只相差无穷小量, O_2 半透膜两侧 O_2 的压力也只相差无穷小量,所以混合过程是可逆的,待全部气体混合之后,便达到系统的末态。

在步骤 I 中,系统通过三个活塞与环境交换功,此过程的功等于三个功之和,即

$$W_1 = (2/3) \times 10^5\text{Pa} \times \Delta V^*(\text{N}_2) + (1/3) \times 10^5\text{Pa} \times \Delta V^*(\text{O}_2) + 10^5\text{Pa} \times \Delta V$$

其中 $\Delta V^*(\text{N}_2)$, $\Delta V^*(\text{O}_2)$ 和 ΔV 分别代表纯 N_2 、纯 O_2 和混合气体在此过程中的体积变化,显然

$$\Delta V^*(\text{N}_2) = -V \quad \Delta V^*(\text{O}_2) = -V \quad \Delta V = V$$

于是 $W_1 = [-(2/3)\times 10^5V - (1/3)\times 10^5V + 10^5V] = 0$ 。因为此过程是理想气体的等温过程, $\Delta U_1 = 0$, 所以 $Q_1 = W_1 = 0$

$$\Delta S_1 = Q_1/T = 0$$

即理想气体等温可逆混合步骤的熵变等于 0。

以上分别求得了两个可逆步骤的熵变,于是原等温等压混合过程的熵变

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_2 = 15.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在此例中,因为 N_2 和 O_2 构成的系统是孤立系统,所以熵增加过程必是自发过程。

由上例可以看出,计算不同理想气体的混合熵,只需要计算步骤 I 的熵变即可。即只要写出各种气体在混合前后的状态,分别计算它们的熵变,这些熵变之和就是系统的混合熵。这是计算不同理想气体混合熵的捷径,它适用于不同理想气体的任意混合过程。这是由于理想气体分子间无相互作用,气体混合物中的每一种组分气体都不受其他气体的影响,因此可以独立地计算各种气体的熵变,然后将它们加和。对于理想气体以外的其他物质,由于分子间有相互作用,不可以采用这种方法计算混合熵,必须仿照上例的办法设计可逆途径。

在等温等压下,将多种不同的理想气体混合,其中任一气体 B 的状态变化为



p_B 是混合气体中 B 的分压,根据上述结论可知,该过程的混合熵

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_B n_B R \ln(p/p_B)$$

设 x_B 为混合物中 B 的物质的量分数,则 $p_B/p = x_B$, 于是上式记作

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B \quad (3-27)^*$$

此式是计算等温等压下不同理想气体混合熵的公式。

四、环境熵变

在讨论物理变化或化学变化时,环境是指容器及容器外边的空气。在这种情况下,环境的范围很大,在系统状态发生变化时,环境的温度 $T_{\text{环}}$ 和压力均可视为常数。环境熵变

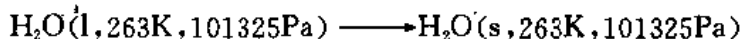
决定于环境的初末态,如果在环境初末态之间设计可逆途径,则此过程的热与实际过程中的热相等。因此对于环境而言,实际热即为可逆热。但在计算环境熵变时应以环境吸热为正,即在将实际热量前加一负号,于是

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q}{T_{\text{环}}} \quad (3-28)$$

例 3-7 已知 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Delta_{\text{l}} H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

试用热力学原理证明, 263K, 101325Pa 下, 水的结冰过程是自发过程。

解: 1mol H_2O 经历下列过程



在例 3-5(2)中已求得此过程的熵变 $\Delta S = -20.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 但由于不是孤立系统, 不能用 ΔS 判断过程是否自发。为了判断过程是否自发, 须重新划定一个包括环境在内的大的孤立系统。环境显然是指水外面的空气。为了计算环境熵变, 需首先求出上述结冰过程的热, 由 Kirchhoff 公式得

$$\begin{aligned} \Delta H(263\text{K}) &= \Delta H(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^{263\text{K}} \Delta C_p dT \\ &= -n\Delta_{\text{l}} H_{\text{m}}(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^{263\text{K}} n[(C_{p,m}(\text{s}) - C_{p,m}(\text{l}))]dT \\ &= -1 \times (6.0 \times 10^3) \text{ J} + 1 \times (36 - 75) \times (263 - 275) \text{ J} \\ &= -5610 \text{ J} \end{aligned}$$

所以
$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q}{T_{\text{环}}} = -\frac{\Delta H}{T_{\text{环}}} = -\frac{-5610 \text{ J}}{263} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = (-20.5 + 21.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据熵增加原理, 孤立系统中的熵增加过程是自发过程。

第七节 热力学第三定律和规定熵

为了计算化学反应的熵变, 需要介绍规定熵的概念。由于至今人们还无法得到熵的绝对数值, 所以在讨论熵值时需规定一个相对标准, 这是热力学第三定律所解决的课题。

一、Nernst 热定理

Nernst(能斯特)热定理是在研究低温现象中发现的一条普遍规律。

本世纪初 Richards 曾致力于低温下化学反应的研究。借助于 Richards 的研究结果, Nernst 发现: 在低温范围内, 等温过程的熵变随温度降低越来越接近于零。1906 年 Nernst 提出假设

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S = 0 \quad (3-29)$$

此式称为 Nernst 热定理, 可表述为: 在 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, 一切等温过程的熵值不变。

在当时情况下, 低温条件只能达到 20.4K, 在实验基础并不充分的条件下 Nernst 提出上述假设, 这在科学史上实属罕见。直到十几年之后, 它的适用条件才得以完善。

二、热力学第三定律

对于低温化学反应 $A \rightarrow B$, Nernst 热定理提出, 在 $T \rightarrow 0K$ 时该反应的熵变为零, 即 $T \rightarrow 0K$ 时物质 A 的熵与物质 B 的熵同值。于是在该热定理的启发下, Planck 于 1911 年提出进一步假设: 在 $0K$ 时, 一切物质的熵均等于零, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \quad (3-30)^*$$

在进一步实验的基础上, 1920 年 Lewis 和 Gibson 指出, Planck 的假设只适用于纯态的完美晶体。所谓完美晶体是指晶体中的分子或原子只有一种排列方式, 即排列有序。例如 CO 晶体中, 两种排列 $C-O$ 和 $O-C$ 不同时存在才叫做完美晶体。这就表明, 只有当参与反应的各物质都是完美晶体时, 才遵守 Nernst 热定理。

至此, 式(3-30)应该正确表述为: 在 $0K$ 时, 一切纯态完美晶体的熵值为零。这就是热力学第三定律。它为任意状态下物质的熵值提供了相对标准。其实第三定律只是一种规定, 因此人们将以此规定为基础计算出的其他状态下的熵称为规定熵。

热力学第三定律也有各种表述。例如, 除了上述表述外, 还可表述为“不可能用有限的手续使一物体冷却到 $0K$ ”。这称为 $0K$ 不可达到原理。由于本书中不直接应用这个原理, 所以此处不再论述。热力学第三定律已被实验所证实。它的意义是断定了 $0K$ 只能趋近, 但不能达到, 因此熵值为零的状态是不能实现的状态。这就是说, 热力学第三定律选择了一种假想的状态作为熵的零点。

三、规定熵的计算

下面, 以 H_2O 为例讨论规定熵的计算。

例 3-8 试计算 $423K, 101326Pa$ 下 $H_2O(g)$ 的熵。

解: 因为第三定律指出 $S(0K) = 0$, 因此以 $0K, 101325Pa$ 的冰为初态, 以 $423K, 101325Pa$ 的水蒸汽为末态的过程的 ΔS 即为 $423K, 101325Pa$ 下 $H_2O(g)$ 的熵值。我们设计如图 3-16 所示的可逆过程:

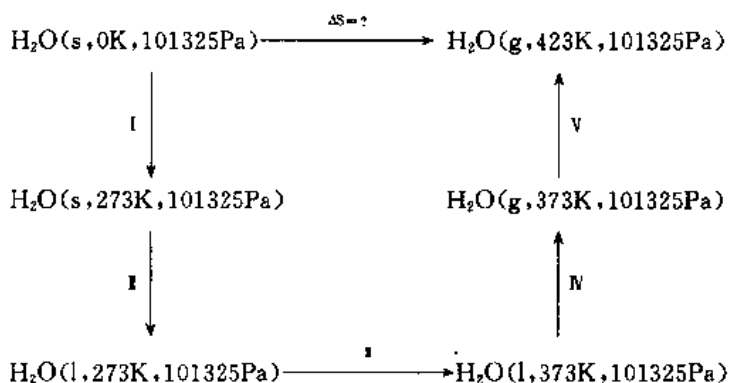


图 3-16 例 3-8 图示

$$\begin{aligned} S(H_2O, g, 423K, 101325Pa) &= \Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} + \Delta S_{IV} + \Delta S_V \\ &= \int_{0K}^{273K} \frac{nC_{p,m}(s)}{T} dT + \frac{n\Delta_f H_m}{273K} + \int_{273K}^{373K} \frac{nC_{p,m}(l)}{T} dT + \frac{n\Delta_v H_m}{373K} \end{aligned}$$

$$+ \int_{373\text{K}}^{423\text{K}} \frac{nC_{p,m}(\text{g})}{T} dT$$

因此,通过量热手段测得冰、水和水蒸汽的热容以及熔化热 $\Delta_f H_m$ 和汽化热 $\Delta_g H_m$ 之后,便能够求出熵值。人们也把用这种方法求得的规定熵称为量热熵,意思是“利用量热数据”。298.15K 时处于标准状态的各种物质的摩尔熵称标准摩尔熵,用符号 S_m^\ominus 表示。各物质的 S_m^\ominus 值可由手册中查得。

由上例可以看出,根据热力学第三定律我们能够利用量热数据确定各种物质在任意状态时的熵,从而开辟了一条由量热数据求算平衡数据的途径。也就是说,我们可以不用平衡实验而用量热实验就能解决有关平衡问题,在热力学中,这是解决相平衡和化学平衡问题的重要方法之一。

由量热数据计算规定熵时,困难在低温区域。因为在低温(20K 以下)难于测定晶体的热容。为了解决这一困难,可用 Debye 立方定律计算晶体热容,

$$C_{p,m} = aT^3 \quad (3-31)$$

其中 a 是晶体的特性参数。

这样,我们就解决了任一物质在某一确定状态时的规定熵(即量热熵)的值。从这个意义上讲,热力学第三定律的意义在于选择了一个特定的状态(0K)作为量热熵的零点。

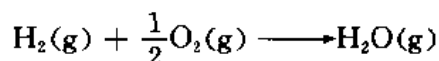
四、化学反应的熵变

对于任意化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 如果所有物质均处于 298.15K 时的标准状态,则反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可通过手册中的标准熵数据计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus \quad (3-32)^*$$

其中 $S_{m,B}^\ominus$ 是物质 B 标准摩尔熵。

例 3-9 试计算 298.15K 下反应



的标准摩尔熵变。

解: 由手册查得 298.15K 时各物质的标准摩尔熵为

$$S_m^\ominus(\text{H}_2) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, S_m^\ominus(\text{O}_2) = 205.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据式(3-32)得

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= \left(188.7 - 130.6 - \frac{1}{2} \times 205.0 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -44.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

只要算得 298.15K 下化学反应的标准熵变,其他任意温度和任意压力下反应的熵变就可途径法进行计算。

第八节 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数

用熵作为自发过程的方向和限度的判据只适用于孤立系统,但在处理具体问题时允许近似作为孤立系统的情况并不多见。另外系统与环境熵变的计算也较繁琐。在实际工作中,对于化学反应、相变及混合等过程,等温等容和等温等压两种情况最为常见,因此我们希望将 Clausius 不等式应用到这两种特定条件下以找到更为实用的判据。新判据是 Helmholtz(亥姆霍兹)函数和 Gibbs(吉布斯)函数。

一、Helmholtz 函数及 Helmholtz 函数减少原理

封闭系统由状态 1 经等温过程到达状态 2。根据 Clausius 不等式,此过程的熵变大于或等于热温商

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S - Q \geq 0$$

因为等温,所以 $T\Delta S = \Delta(TS)$,再将第一定律代入上式得

$$\Delta(TS) - (\Delta U + W) \geq 0$$

$$(T_2S_2 - T_1S_1) - (U_2 - U_1 + W) \geq 0$$

整理得

$$(U_2 - T_2S_2) - (U_1 - T_1S_1) \leq -W \quad (3-33)$$

其中 W 是体积功与非体积功的总合。左端两项形式相同,定义

$$A = U - TS \quad (3-34)^*$$

A 叫做 Helmholtz 函数。因为 U, T, S 都是状态函数,因而 A 是状态函数,是容量性质,单位是 J 或 kJ。

以上定义只适用于温度处处相等的系统。有的多相系统,若相间有绝热壁,则系统可能有多个温度,此时式(3-34)中的 T 就无明确意义,因此不能用式(3-34)来定义这类系统的 Helmholtz 函数。在这种情况下,应该用各相 Helmholtz 函数的和定义系统的 Helmholtz 函数。例如,系统由 α 和 β 两相组成,它们的温度分别为 $T(\alpha)$ 和 $T(\beta)$,则

$$A = A(\alpha) + A(\beta)$$

$$A = [U(\alpha) - T(\alpha)S(\alpha)] + [U(\beta) - T(\beta)S(\beta)]$$

根据式(3-34)的定义,式(3-33)可写成

$$\Delta A \leq -W \quad (3-35)^*$$

式(3-35)适用于封闭系统的等温过程,其中等号代表等温可逆过程,小于号代表等温不可逆过程。如图 3-17,等温可逆过程 I 与等温不可逆过程 II 是系统由状态 1 变化到状态 2 的不同途径,它们的 ΔA 相同,据式(3-35)

$$W_I = -\Delta A \quad (3-36)$$

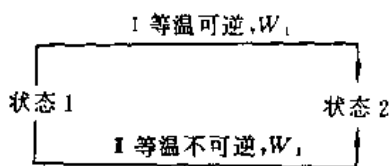


图 3-17 关于等温可逆过程功值最大的说明

$$W_1 < -\Delta A$$

所以

$$W_1 > W_2$$

这就是说,等温可逆过程的功大于等温不可逆过程的功,这可以看作“等温可逆过程功值最大”的理论根据。

式(3-36)表明:在等温过程中,系统 Helmholtz 函数的减少恰等于在此过程中系统所能做的最大功。由此看来,系统的 Helmholtz 函数

似乎代表着系统的做功本领,因此人们也时常把 A 叫作功函。

当系统经历等温等容且无非体积功的过程时,功值为零,则式(3-35)变为

$$\Delta A \leq 0 \begin{cases} < & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{cases} \quad (3-37)^*$$

本来“<”代表不可逆过程,但由于非体积功 $W' = 0$,所以是自发过程。

式(3-37)就是等温等容且 $W' = 0$ 条件下过程方向和限度的判据,即如果 A 减少,是自发过程;如果 A 不变,是可逆过程。此式的意义可以表述为:在等温等容且无非体积功的条件下,封闭系统中的过程总是自发地朝着 Helmholtz 函数减少的方向,直至达到在该条件下 A 值最小的平衡状态为止。在平衡情况下再进行过程,便是 A 值不变的可逆过程。这就是 Helmholtz 函数减少原理。

能量最低原则是自然界的普遍规律, Helmholtz 函数减少原理是能量最低原则在等温等容且 $W' = 0$ 条件下的具体体现。

二、Gibbs 函数及 Gibbs 函数减少原理

对于封闭系统的等温过程,据式(3-35)

$$\Delta A \leq -W \begin{cases} < & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{cases}$$

在等压情况下,体积功为 $p\Delta V$,所以

$$\Delta A \leq -(p\Delta V + W')$$

$$\Delta A + p\Delta V \leq -W'$$

$$\Delta A + \Delta(pV) \leq -W'$$

$$[(U_2 - T_2S_2) - (U_1 - T_1S_1)] + (p_2V_2 - p_1V_1) \leq -W'$$

整理得

$$(U_2 + p_2V_2 - T_2S_2) - (U_1 + p_1V_1 - T_1S_1) \leq -W' \quad (3-38)$$

上式左端两项形式相同,我们定义

$$G = U + pV - TS \quad (3-39)^*$$

G 叫做 Gibbs 函数,它是状态函数,是系统的容量性质,单位是 J 或 kJ。

以上定义只适用于温度和压力处处相等的系统。对于多相系统,若各相的温度或压力不同,此时上式中的 T 和 p 就无确定意义,因此不能用式(3-39)定义这类系统的 Gibbs 函数。在这种情况下,应该用各相 Gibbs 函数的和来定义系统的 Gibbs 函数。例如某系统

由 α 和 β 两相组成, 它们的温度和压力分别为 $T(\alpha), T(\beta)$ 和 $p(\alpha), p(\beta)$, 则系统的 Gibbs 函数为

$$G = G(\alpha) + G(\beta)$$

$$G = [U(\alpha) + p(\alpha)V(\alpha) - T(\alpha)S(\alpha)] + [U(\beta) + p(\beta)V(\beta) - T(\beta)S(\beta)]$$

据式(3-39)的定义, 式(3-38)可写作

$$\Delta G \leq -W' \quad (3-40)^*$$

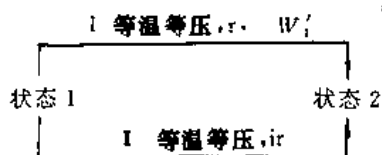


图 3-18 关于 ΔG 的物理意义的说明

其中“ $<$ ”代表等温等压下的不可逆过程, “ $=$ ”代表等温等压下的可逆过程。如图 3-18, 过程 I 为等温等压的可逆过程, II 为等温等压的不可逆过程。两个过程 ΔG 相同, 但在数值上 ΔG 恰等于过程 I 中非体积功的负值, 即 $\Delta G = -W'$, 或 $-\Delta G = W'$ 。因此, 封闭系统 Gibbs 函数的减少等于在等温等压的可逆过程中系统所做的最大非体积功。

这只说明在这种特殊条件(等温等压的可逆过程)下, ΔG 表现出一定的物理意义。由于 G 是状态函数, 在任意过程中都有 ΔG , 但在其他条件下 ΔG 本身却没有物理意义。

当系统经历等温等压且无非体积功的过程时, 式(3-40)变为

$$\Delta G \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{array} \right) \quad (3-41)^*$$

本来“ $<$ ”代表不可逆过程, 但由于 $W' = 0$, 所以是自发过程。

式(3-41)是等温等压且 $W' = 0$ 条件下过程方向和限度的判据, 即如果 G 减少, 是自发过程; 如果 G 不变, 是可逆过程。它的意义可表述为: 在等温等压且无非体积功的条件下, 封闭系统中的过程总是自发地朝着 Gibbs 函数降低的方向, 直至达到在该条件下 G 值最小的平衡状态为止。在平衡状态下再进行的过程是 G 不变化的可逆过程。这就是 Gibbs 函数减少原理。它是能量最低原则在等温等压且 $W' = 0$ 条件下的具体形式。

三、关于判据的总结

在本章我们重点讨论了用热力学第二定律判断过程的方向和限度。具体介绍了如何利用 S, A 和 G 三个状态函数作为判据进行判断。有关内容的主要结构为: 由 Carnot 定理出发, 导出了封闭系统中具有普遍意义的 Clausius 不等式。然后将 Clausius 不等式分别应用于三种特殊情况下, 分别发现了熵增加原理、Helmholtz 函数减少原理和 Gibbs 函数减少原理。现将主要内容总结于图 3-19。

在具体应用这些判据时, 必须注意它们的适用条件, 这是初学者容易忽视的问题。Gibbs 函数减少原理比其他判据有更大的实用价值。需要说明, 热力学中所说的自发过程的方向, 只是指“有可能发生”, 至于实际上是否发生或以多大速率进行则不是热力学的研究范畴。

四、功和热在特定条件下与状态函数变的关系

功和热是过程量, 其值与过程有关, 但在一些特定条件下, 功和热常与某个状态函数

对封闭系统的任意过程 $\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T}$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆)

条件: 孤立系统	条件: 等温等容, $W' = 0$	条件: 等温等压, $W' = 0$
$\Delta S \geq 0$ ($>$ 自发) ($=$ 可逆)	$\Delta A \leq 0$ ($<$ 自发) ($=$ 可逆)	$\Delta G \leq 0$ ($<$ 自发) ($=$ 可逆)

图 3-19 过程方向和限度的判断

的变化值相等。这不仅为这些特定过程中功和热的计算带来方便,而且也可通过功和热的测量求得状态函数变,因此,熟练掌握在特定条件下功和热与状态函数变的互换,对于处理热力学问题是十分有益的。现将有关内容总结于表 3-1。

表 3-1 功和热在特定条件下与状态函数变的关系

关系式	条件	关系式	条件
$Q = \Delta U$	等容, $W' = 0$	$W = -\Delta U$	绝热
$Q = \Delta H$	等压, $W' = 0$	$W = -\Delta A$	等温, 可逆
$Q = \Delta H + W'$	等压	$W' = -\Delta A$	等温等容, 可逆
$Q = T\Delta S$	等温可逆	$-W' = \Delta G$	等温等压, 可逆

第九节 各热力学函数间的关系

在第一定律和第二定律中,人们最常遇到的有以下八个主要状态函数: T, p, V, U, H, S, A 和 G 。其中 T 和 p 是强度性质,其他是容量性质。这八个函数中 T, p, V, U, S 是基本函数,它们都有明确的物理意义。而 H, A 和 G 是导出函数,它们是由基本函数经过数学组合而成,因而本身没有物理意义,它们与其他函数的关系为:

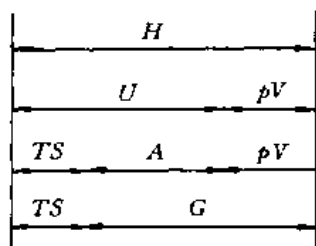


图 3-20 热力学函数间的关系

这些基本关系可用图 3-20 形象地表示出来。

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ A &= U - TS \\ G &= U + pV - TS \end{aligned}$$

很容易导出

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ G &= A + pV \end{aligned}$$

G = H - TS
G = A + pV

一、Gibbs 公式

对于封闭系统的微小过程

$$dU = \delta Q - \delta W$$

若过程可逆且不做非体积功, 则

$$dU = TdS - pdV \quad (3-42)^*$$

式(3-42)是第一定律与第二定律的联合表达式, 适用于封闭系统中无非体积功的可逆过程。

由焓的定义 $H=U+pV$, 两端微分得

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

将式(3-42)代入, 上式变为

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

即

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-43)^*$$

由定义式 $A=U-TS$ 取微分, 得

$$dA = dU - TdS - SdT$$

将式(3-42)代入, 整理后得

$$dA = -SdT - pdV \quad (3-44)^*$$

由关系式 $G=A+pV$ 取微分得

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

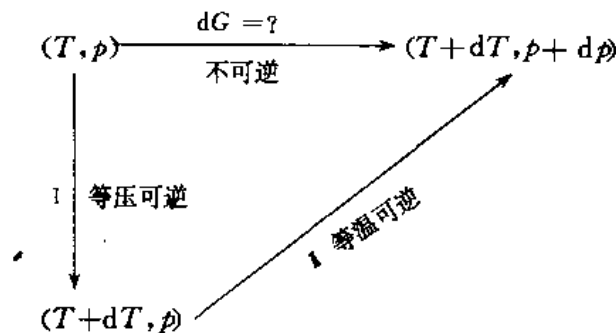
将式(3-44)代入, 即变为

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-45)^*$$

式(3-42)~(3-45)是四个十分重要的关系式。这一组关系式叫做 Gibbs 公式, 也称为封闭系统的基本关系式。

严格讲, Gibbs 公式只适用于封闭系统中无非体积功的可逆过程, 若遇到不可逆过程, 只有设计可逆过程方能使用。下面以 Gibbs 函数为例对 Gibbs 公式的适用条件作深入的具体分析。

如果封闭系统中只发生简单物理变化, 假设系统经历一个微小的不可逆过程, 由状态 (T, p) 达到状态 $(T+dT, p+dp)$, 系统的 Gibbs 函数变 dG 可通过设计如下可逆途径进行计算:



步骤 I 是等压可逆变温过程, $dp=0$, 据 Gibbs 公式得

$$dG_i = -SdT$$

步骤 I 是等温可逆膨胀(或压缩)过程, $dT=0$, 据 Gibbs 公式得

$$dG_i = Vdp$$

所以

$$dG = dG_i + dG_i$$

即

$$dG = -SdT + Vdp$$

显然, 这就是 Gibbs 公式本身。而且其中 $-SdT$ 代表由于温度改变所引起的 Gibbs 函数变化, 而 Vdp 则是由于压力改变所引起的 Gibbs 函数变化。这一结果表明, 对于简单物理过程, 既使过程不可逆, 也可直接套用 Gibbs 公式计算状态函数变。从这个意义上讲, 对于简单物理过程, 不论过程是否可逆, Gibbs 公式都是适用的。这个结论的数学意义是: 对于只发生简单物理变化的封闭系统, Gibbs 公式是四个全微分式。

如果系统中发生相变、混合以及化学反应, 只有可逆时才能应用 Gibbs 公式。这是由于这类封闭系统不能只用两个变量描述状态。因为一切实际过程都是不可逆的, 所以 Gibbs 公式不能用来计算实际的相变、混合和化学反应过程的状态函数变。

由以上讨论可知, Gibbs 公式主要用于计算简单物理过程的状态函数变, 这是它的重要用途之一。除此之外, 以这组公式为基础, 还可以推导出许多有用的关系式。

二、对应系数关系式

对于只发生简单物理变化的封闭系统

是全微分式。

如果设 $G=G(T, p)$, 则 G 的全微分为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

对比以上两个全微分式, 即得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

(3-46)*

同理, 通过 Gibbs 公式中其他几个关系式还可得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p$$

(3-47)*

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

(3-48)*

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S,$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

(3-49)*

以上式(3-46)~(3-49)中的八个关系式叫做对应系数关系式, 在分析问题或证明问题时常常用到。

三、Maxwell 关系式

在数学上 $dz = Mdx + Ndy$ 是全微分的充要条件为

$$U + pV$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (3-50)$$

对于只发生简单物理变化的封闭系统, Gibbs 公式中的关系式均为全微分式, 于是根据式(3-50)的规则, 可得到下面一组关系式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (3-50a)^*$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (3-50b)^*$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3-50c)^*$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3-50d)^*$$

这一组关系式就是 Maxwell 关系式, 它们在热力学中有极广泛的应用。首先, 它将一些难于用实验测定的量转化为容易测的量, 例如在式(3-50d)中, 变化率 $(\partial S/\partial p)_T$ 难于实验测定, 而 $(\partial V/\partial T)_p$ 代表系统的热膨胀情况, 易于实验测定, 若能从手册中查到热膨胀系数, 则可直接进行计算。

另外, 由 Maxwell 关系式进而能够推出一些有用的公式, 这些公式对于分析解决许多问题, 对于揭示一些普遍规律都颇有帮助。下面简单介绍几个应用。

四、基本关系式的应用

1. 热力学状态方程的导出

将关系式

$$dU = TdS - pdV$$

在等温条件下两端除以 dV , 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3-51)^*$$

在第一定律我们曾指出, 内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 代表分子之间相互作用的强弱。式(3-51)表明, 可以通过状态方程求得内压的大小。

同样, 将关系式

$$dH = TdS + Vdp$$

在等温条件下两端除以 dp , 得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

代入前式,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (3-52)^*$$

此式表明,可以通过状态方程求得压力对于焓的影响。

式(3-51)和(3-52)称为热力学状态方程,在热力学中有广泛用途。对于用两个变量描述的封闭系统,任意过程的内能变和焓变可分别用

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

和

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

进行计算。在第一定律中,由于我们当时还无法知道 $(\partial U/\partial V)_T$ 和 $(\partial H/\partial p)_T$ 的值,所以只能计算等容过程的 ΔU 和等压过程的 ΔH 。至今,情况已经不同,将式(3-51)和(3-52)分别代入上述两式

$$dU = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp$$

于是,只要知道了状态方程,即可计算任意过程的 ΔU 和 ΔH 。对于有些系统,即使目前还不知道它们的状态方程,也可通过一定的 p, V, T 测量实验求得 $(\partial p/\partial T)_V$ 和 $(\partial V/\partial T)_p$,最终计算 ΔU 和 ΔH 。

2. 理想气体性质的理论证明

(1) 理想气体的 U 和 H 只是温度的函数

这一结论的给出是基于 Joule 的实验结果。当时 Joule 的实验做得并不精确,因此只能说在第一定律中是将实验结果适当近似之后得出上述结论的。现在我们可以对该结论进行严格的理论证明。

将理想气体状态方程 $pV=nRT$ 代入式(3-51)得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V - p \\ &= T \cdot \frac{nR}{V} - p = p - p = 0 \end{aligned}$$

同理,将 $pV=nRT$ 代入式(3-52),即可证明 $(\partial H/\partial p)_T=0$ 。这就严格证明了理想气体的 U 和 H 只是 T 的函数。

(2) 理想气体的热容只是温度的函数

对于任意系统

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \right\}_p \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p
\end{aligned} \tag{3-53}$$

同理,可证明

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \tag{3-54}$$

式(3-53)和(3-54)是两个具有普遍意义的式子,在等温下将两式积分便分别得到 C_p 与 p 及 C_v 与 V 的关系。知道系统的状态方程之后,就可得到这种具体关系。对于一般系统,式(3-53)中的二阶偏导数 $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$ 的值很小,因而 p 对 C_p 的影响不大,以致在压力变化不太大时可忽略掉这种影响。

将理想气体状态方程 $pV=nRT$ 代入式(3-53),得

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= -T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_p \\
&= -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{p} \right) \right]_p = 0
\end{aligned}$$

同理,将理想气体状态方程代入式(3-54),得 $(\partial C_v/\partial V)_T=0$ 。这就从理论上证明了理想气体的热容只是温度的函数。

(3) 理想气体无 Joule-Thomson 效应

据式(2-45)

$$\begin{aligned}
\mu_{J-T} &= -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \\
&= -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial nRT}{\partial T} \right)_p \right] = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \frac{nR}{p} \right] \\
&= -\frac{1}{C_p} [V - V] = 0
\end{aligned} \tag{3-55}$$

这表明,在节流以后,理想气体的温度不变,即理想气体无 Joule-Thomson 效应。这是“理想气体的焓只是温度的函数”的必然结果。

3. 等压热容与等容热容的关系

在第二章我们曾导出了 C_p 与 C_v 的关系式(2-27)并进行了粗略的讨论。由于当时还无法解决式中内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 的大小,所以认识是肤浅的。现在有了热力学状态方程,可以进一步认识这个问题。

据式(2-27), C_p 与 C_v 之差为

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

将式(3-51)代入并整理,得

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T}$$

$$= \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

此结果表明,由物质的状态方程可求得 C_p 与 C_v 的差值。设热膨胀系数为 α , 等温压缩系数为 κ , 则

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\alpha, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = V\kappa$$

所以上述结果可写作

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \quad (3-56)$$

由于实验测定 C_p , α 和 κ 比测定 C_v 容易, 所以通常利用此式由 C_p , α 和 κ 求算 C_v 。式 (3-56) 是个普遍性的关系式, 由它可以得出以下具有普遍意义的结论:

(1) 对于处在稳定的平衡状态的任何系统, T, V 和 κ 总大于 0, 而 $\alpha^2 \geq 0$, 所以 $C_p - C_v \geq 0$ 或 $C_p \geq C_v$ 。这就是说 C_p 永不小于 C_v 。

(2) 当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, $C_p - C_v \rightarrow 0$, 即在 0K 附近有 $C_p \approx C_v$ 。

(3) 当 $\alpha = 0$ (即 $(\partial V / \partial T)_p = 0$) 时, $C_p = C_v$ 。例如 101325Pa, 277.15K 时的液体水便是如此。因为水在该状态时的密度最大, 即此时 $V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 有最小值, 因此水的 C_p 与 C_v 关系应该如下:

273.15K $< T < 277.15\text{K}$ 时, $(\partial V / \partial T)_p < 0$ 即 $\alpha < 0$, 从而有 $C_p > C_v$;

$T = 277.15\text{K}$ 时, $(\partial V / \partial T)_p = 0$ 即 $\alpha = 0$, 从而有 $C_p = C_v$;

277.15K $< T < 373.15\text{K}$ 时, $(\partial V / \partial T)_p > 0$ 即 $\alpha > 0$, 从而有 $C_p > C_v$ 。

这些结论已被实验结果所证实。

4. 关于 μ_{j-T} 的热力学讨论

以前我们曾经指出, Joule-Thomson 系数 μ_{j-T} 与气体所处的状态有关。同一种气体, 在不同温度或压力下, 其 μ_{j-T} 值不同, 以致将 $T-p$ 坐标平面分作致冷区和致温区。

设物质的热膨胀系数为 α , 则式 (3-55) 可写作

$$\begin{aligned} \mu_{j-T} &= -\frac{1}{C_p}(V - T\alpha V) \\ &= -\frac{V}{C_p}(1 - T\alpha) \end{aligned}$$

因此, μ_{j-T} 的符号取决于 $1 - T\alpha$ 的符号。由 α 的定义可知, $\alpha = f(T, p)$, 所以 $T\alpha$ 随气体的 T 和 p 变化而改变, 于是改变气体的 T 和 p , 可使得 $T\alpha > 1$ 或 $T\alpha < 1$, 结果使 μ_{j-T} 可正可负。

5. 温度和压力对于系统 U, H, S, A, G 诸状态函数的影响

温度和压力是最常使用的两个人为控制因素, 人们总是通过选定适当的 T 和 p 控制生产过程。现在, 我们将 T 和 p 对于不同系统几个主要状态函数的影响程度作如下简单的定性小结。

(1) 温度的影响

为了便于度量 T 对各函数的影响,我们将 U, H, S, G 和 A 在等压或等容条件下随温度的变化率用便于测量的量表示:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= C_V & \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p &= C_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V}{T} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S \end{aligned}$$

显然,上述各式右端的量,在数值上都是相当可观的。因此,对于任何系统,不论是气体、液体、还是固体, T 对五个主要函数的影响都是显著的,即使在 ΔT 不是很大的情况下,也不可忽略这种影响。

(2) 压力的影响

与上面类似,我们将 U, H, S, G 和 A 在等温条件下随压力的变化率用易于实验测定的量来表示:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{a})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{b})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{c})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (\text{d})$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{e})$$

在(a)式中, $[T(\partial p/\partial T)_V - p]$ 是内压,代表分子间相互作用的强弱。通常情况下,气体的内压比液体和固体小得多,使得 $[T(\partial p/\partial T)_V - p](\partial V/\partial p)_T$ 的值不大。对于液体和固体,虽有较大的内压,但由于它们都具有难于压缩的特性, $(\partial V/\partial p)_T$ 的值接近于 0,因而 $[T(\partial p/\partial T)_V - p](\partial V/\partial p)_T$ 的值很小。

在(b)式中,实验表明,在一般压力范围内,气体的 $[V - T(\partial V/\partial T)_p]$ 值不大,而液体和固体的 V 本身较小,再减去 $T(\partial V/\partial T)_p$ 后整个差值接近于 0。

在(c)式中,由于气体具有显著的热膨胀性,所以 $(\partial V/\partial T)_p$ 值很大。而液体和固体的热膨胀性比气体要小得多。

在(d)式中,若就 1mol 物质而言,气体的 V 很大,而液体和固体的 V 却很小。

在(e)式中,由于气体的压缩性很大, $-(\partial V/\partial p)_T$ 值很大,即 $-p(\partial V/\partial p)_T$ 值很大,而液体和固体由于难于压缩, $-p(\partial V/\partial p)_T$ 值很小。

由以上讨论可得如下结论:

对于气体, p 对 U 和 H 的影响不大,在压力变化不大时(即 Δp 值不大),可忽略这种影响,但 p 对 S, G 和 A 有显著影响,任何情况下都不可无视这种影响。对于液体和固体, p 对这五个函数的影响都很小,即它们对于压力变化都具有不敏感性,因此,在等温时 Δp 不很大的情况下,液体和固体的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ 和 ΔA 可近似等于 0。

6. 热力学证明题的常用数学方法

本节中所讨论的重要关系式,经常被作为理论武器用来推导公式,证明许多具有普遍意义的结论。下面就热力学证明题的常用数学方法以及应注意的问题做一粗浅的总结,以供读者参考。

(1) 证明题应以基本关系式、定义式或纯数学函数式为出发点,在证明过程中一般只进行数学演绎而不加入其他现成结论。

常用数学方法有:

(2) 恒等式两端同时微分或同时求导。

(3) 在一定条件下,将微分式(如 Gibbs 公式)两端同除以某个量的微分。

(4) 比较系数法。利用不同方法分别写出同一函数的全微分,在自变量相同的情况下,可以分别比较各项的系数。

(5) 利用链关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y$$

(6) 利用循环关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

不论用哪种数学方法,如遇到偏导数时,都应该注意下标不可用错,因为多元函数的偏微商在下标不同时代表不同的函数。这一点必须引起读者的注意。

例 3-10 证明理想气体 $C_p - C_v = nR$

这个题目的证明方法很多,我们举出三种以帮助大家熟悉基本方法,并便于比较。

证法 1: 由式(2-27)出发,依次代入热力学状态方程和理想气体状态方程。

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right]_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_p \\ &= T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{p} = p \cdot \frac{nR}{p} = nR \end{aligned}$$

证法 2: 比较系数法,设 $S = f(T, p)$, 则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

即

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (1)$$

令 $S = F(T, V)$, 则

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

设 $V=V(T, p)$, 则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

代入(2)式, 得

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right]$$

即

$$dS = \left[\frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (3)$$

比较(1)和(3), 得

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

所以

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right]_V \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_p \\ &= T \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{p} = nR \end{aligned}$$

证法 3: 设 $S=f(T, p)$, 则

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

等容情况下, 上式两端同除以 dT , 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

即

$$\frac{C_v}{T} = \frac{C_p}{T} + \left[- \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= T \cdot \frac{nR}{p} \cdot \frac{nR}{V} = nR \end{aligned}$$

第十节 ΔG 及 ΔA 的计算

ΔG 和 ΔA 的计算是热力学的重要任务之一, 尤其 ΔG 的计算有很大实用价值, 一般情况下可运用下面的一些基本公式。

由 A 和 G 的定义不难推出, 对于封闭系统的任意等温过程, 不论是化学反应还是物理过程, 不论过程是否可逆, 都有

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (3-57)^*$$

A =

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-58)$$

因而只要求得等温过程的 $\Delta U, \Delta H$ 和 ΔS , 就可根据式(3-57)和(3-58)求出 ΔA 和 ΔG 。

对于简单物理过程, 由 Gibbs 公式得

$$\Delta A = \int_{T_1}^{T_2} (-S) dT - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3-59)$$

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} (-S) dT + \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (3-60)$$

在特定情况下, 往往可利用 ΔA 和 ΔG 与功的关系简捷地求出 ΔA 和 ΔG , 即在等温可逆过程中 $\Delta A = -W$, 在等温等压可逆过程中 $\Delta G = -W$ 。如果分别是等温等容且无非体积功的过程或等温等压且无非体积功的过程, 则这两个关系式就是 Helmholtz 函数判据和 Gibbs 函数判据本身。在可以直接利用判据的情况下就不必再寻找其他公式。

如果具体讨论的过程不能直接套用上述几个基本公式, 则必须利用 ΔA 和 ΔG 与途径无关的特性, 自己设计新的途径, 只要所设计的途径中的每一步都可直接套用公式即可。

$\Delta A =$

一、简单物理变化过程的 ΔG 和 ΔA

例 3-11 1mol 理想气体 H_2 由 300K, 10^6 Pa 分别经等温可逆膨胀和自由膨胀至 300K, 10^5 Pa, 试求两个过程的 ΔA 和 ΔG 。

解: 对等温可逆膨胀过程, $\Delta U = \Delta H = 0$, 所以据式(3-57)和(3-58)得

即 $\Delta A = \int p dV$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S \quad \Delta A = -T \cdot nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3-61)$$

$$\Delta A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

所以 $\Delta A = \left(1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{10^5}{10^6} \right) \text{J} = -5743 \text{J}$

即 $\Delta G = \int V dp$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

所以 $\Delta G = -5743 \text{J} \quad (3-62)$

对于自由膨胀过程, 虽是不可逆过程, 但由于与上述可逆过程的初末状态相同, ΔA 和 ΔG 与上述过程相同, 即 $\Delta A = -5743 \text{J}, \Delta G = -5743 \text{J}$ 。

式(3-61)和(3-62)适用于理想气体等温过程, 可见理想气体等温过程的 ΔA 和 ΔG 同值, 这是理想气体的 U 和 H 只是 T 的函数的必然结果。

例 3-12 物质的量为 n 的 CO_2 气体在等压情况下从 T_1 升温到 T_2 , 求此过程的 ΔG 。

解: 据式(3-60), 由于等压, $dp=0$, 所以

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} (-S) dT \quad (3-63)$$

为了求得积分, 须将 S 表示为 T 的函数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT$$

等压下得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

设在该压力下温度为 T_0 时系统的熵为 S_0 , 在 $T_0 \sim T$ 对上式积分 (这里 T_0 是任一指定温度)

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

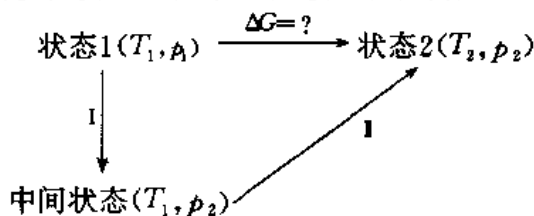
$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

将此式代入式(3-63), 得

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} \left(S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT$$

由此看来, 为了求得等压变温过程的 ΔG , 需要查找 C_p 数据, 另外还必须知道系统在某一温度下的熵。从手册上能查到 298.15K 时物质的标准熵, 应该以此数据为基础, 求出上式中的 S_0 。可见变温过程中 ΔG 的计算较为繁琐。

对于 T 和 p 同时改变的过程, 应设计如下途径进行计算:



I 是等温 (T_1) 过程:

$$\Delta G_I = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

II 是等压 (p_2) 变温过程:

$$\Delta G_{II} = \int_{T_1}^{T_2} (-S) dT$$

于是可求得 $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II}$ 。

二、相变过程的 ΔG 和 ΔA

例 3-13 求如图 3-21 所示的两个等温过程的 ΔG 和 ΔA 。

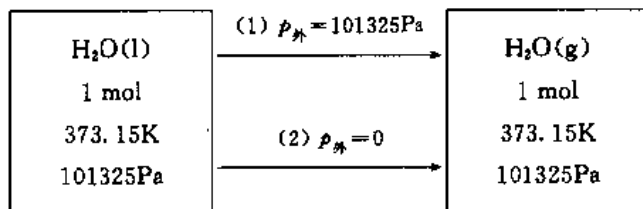


图 3-21 例 3-13 图示

解: (1) 此过程是等温等压的可逆相变, 且 $W' = 0$, 所以 $\Delta G = 0$ 。由于该过程等温可

逆,因此

$$\Delta A = -W = -p\Delta V \approx -pV_2 = -nRT$$

$$= -1 \times 8.314 \times 373.15 \text{ J} = -3103 \text{ J}$$

(2) 向真空汽化是不可逆相变,但由于与过程(1)的初末态相同,所以 ΔG 和 ΔA 与(1)中同值,即

$$\Delta G = 0, \quad \Delta A = -3103 \text{ J}$$

例 3-14 已知 268.15K 时,固体苯的蒸汽压为 2280Pa,过冷液态苯的蒸汽压为 2675Pa,求 268.15K, 101325Pa 下 1mol $C_6H_6(l)$ 凝固过程的 ΔG 。

解: 因为是等温等压下的不可逆相变,应该设计如图 3-22 所示的可逆过程。

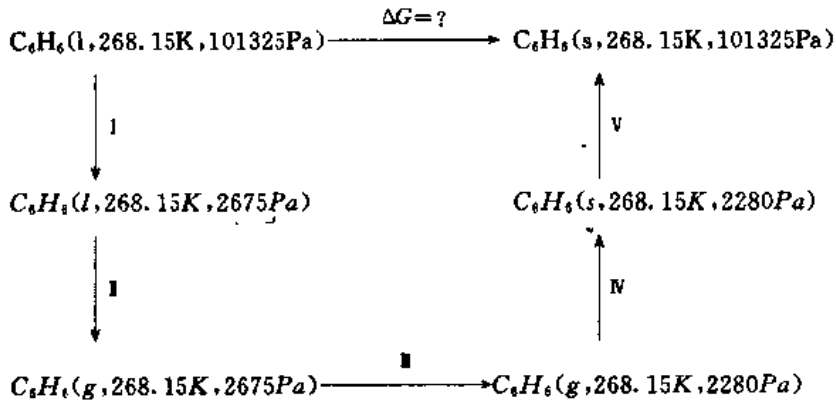


图 3-22 例 3-14 图示

过程 I 和 V 分别为液体和固体的等温过程且压力变化不大,应忽略掉 *Gibbs* 函数的变化,

$$\Delta G_I \approx 0, \quad \Delta G_V \approx 0$$

过程 II 和 IV 分别为等温等压可逆汽化和等温等压可逆凝华,据 *Gibbs* 函数判据:

$$\Delta G_{II} = 0, \quad \Delta G_{IV} = 0$$

过程 III 是理想气体等温过程,据式(3-62)

$$\Delta G_{III} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= \left(1 \times 8.314 \times 268.15 \times \ln \frac{2280}{2675} \right) \text{ J} = -356.4 \text{ J}$$

因此, $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II} + \Delta G_{III} + \Delta G_{IV} + \Delta G_V = \Delta G_{III} = -356.4 \text{ J}$

三、混合过程的 ΔG

多种不同理想气体的等温等压混合过程没有热效应,所以

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

据式(3-27),混合熵

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

所以混合过程的 *Gibbs* 函数变(混合 *Gibbs* 函数)

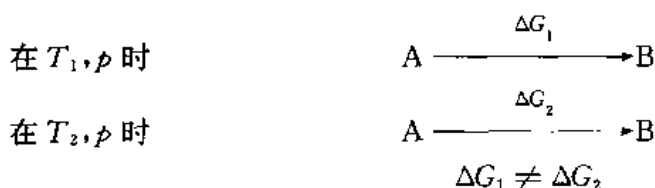
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \\ &= -T\Delta_{\text{mix}}S\end{aligned}$$

即
$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_B n_B \ln x_B \quad (3-64)^*$$

式中 n_B 和 x_B 分别为理想气体 B 的物质的量及混合气体中 B 的物质的量分数。式(3-64)只适用于不同理想气体的等温等压混合过程。它表明,此过程是等温等压且无非体积功的条件下 Gibbs 函数减少($\Delta_{\text{mix}}G < 0$)的过程,所以是自发过程。

四、 ΔG 随 T 的变化

对于等温等压下的相变或化学反应,当相变或化学反应的温度不同时,则过程的 ΔG 不同。



为了讨论等温等压过程的 ΔG 随 T 的变化,首先要了解纯物质的 G 与 T 的关系。在等压条件下纯物质的 G 随 T 的变化率

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G - H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$$

将 G/T 移到等号左端,然后两端同乘以 $1/T$ 得

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

即

$$\frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

根据微分法则,此式左端是 G/T 对 T 的偏导数,所以记作

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (3-65)^*$$

此式称为 Gibbs-Helmholtz 公式,它描述纯物质的 Gibbs 函数随 T 的变化关系。

对于等温等压下的相变或化学反应

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p &= \left[\frac{\partial \left(\frac{G_{\text{产物}} - G_{\text{反应物}}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p \\ &= \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)_{\text{产物}}}{\partial T}\right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)_{\text{反应物}}}{\partial T}\right]_p \\ &= \left(-\frac{H}{T^2}\right)_{\text{产物}} - \left(-\frac{H}{T^2}\right)_{\text{反应物}} \\ &= -\frac{H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}}}{T^2}\end{aligned}$$

即
$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (3-66)^*$$

式(3-66)也叫做 Gibbs-Helmholtz 公式。如果知道了 T_1 时某相变或化学反应的 ΔG_1 , 就可通过此式计算另一温度 T_2 时的 ΔG_2 。

等压条件下对式(3-66)积分

$$\int_{\Delta G_1/T_1}^{\Delta G_2/T_2} d \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = \int_{T_1}^{T_2} - \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (3-67)$$

显然, 具体计算时还须将相变热或反应热 ΔH 表示成 T 的函数, 这就要利用 Kirchhoff 公式。

例 3-15 已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的等压热容分别为 $75.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 $373.15 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}$ 时水的汽化热为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求在 $298.15 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}$ 下 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(l)$ 汽化过程的 ΔG 。

解: 设 $T_1 = 373.15 \text{ K}, T_2 = 298.15 \text{ K}$, 则在 T_1 和 101325 Pa 下水的汽化过程为等温等压可逆相变, 所以 $\Delta G_1 = 0$, 据 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\Delta G_2 = - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

由 Kirchhoff 公式知, 任意温度下水汽化过程的 ΔH 与温度的关系为

$$\Delta H = \Delta H(373.15 \text{ K}) + \int_{373.15 \text{ K}}^T \Delta C_p dT$$

$$= 40.6 \text{ kJ} + \int_{373.15 \text{ K}}^T (33.58 - 75.30) \times 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}) dT$$

$$= (56.17 - 41.72 \times 10^{-3} T / \text{K}) \text{ kJ}$$

将此关系代入前式得

$$\Delta G_2 = - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{56.17 - 41.72 \times 10^{-3} T}{T^2} dT$$

$$= - T_2 \left[56.17 \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - 41.72 \times 10^{-3} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]$$

$$= - 298.15 \times \left[56.17 \times \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15} \right) - 41.72 \times 10^{-3} \times \ln \frac{298.15}{373.15} \right] \text{ kJ}$$

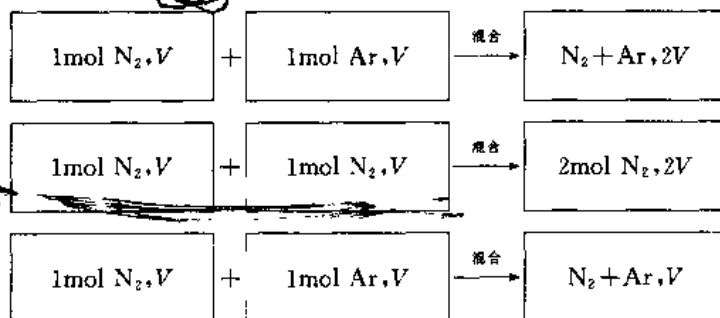
$$= 8.5 \text{ kJ}$$

由此可知, $298.15 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}$ 下 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的汽化过程是 Gibbs 函数增加的过程, 所以是不自发过程。

习 题

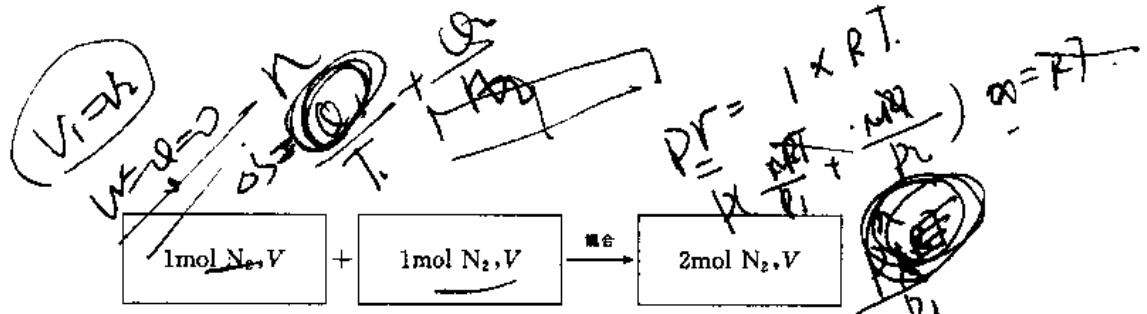
1. 已知 1g 汽油的燃烧焓为 46860.8J, 若用汽油作为蒸汽机的燃料, 蒸汽机的高温热源的温度为 378K, 冷凝器为 303K, 试计算此蒸汽机的最大效率为多大? 1g 汽油燃烧时所能做出的功是多少?
2. 使 1kg 273K 的水在致冷机中变成冰。已知室温 298K 冰的熔化热为 $6000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算:
 - (1) 至少需做多少功;
 - (2) 致冷机对环境放热若干。
3. 1mol 理想气体从 (T_1, V_1) 变到 (T_2, V_2) , 分别经由两种不同途径: 途径 I, 等温可逆膨胀到 (T_1, V_2) , 然后等容可逆加热到 (T_2, V_2) ; 途径 II, 等容可逆加热到 (T_2, V_1) , 然后等温可逆膨胀到 (T_2, V_2) 。
 - (1) 在 $p-V$ 图上作出过程的示意图;
 - (2) 求两种不同途径的 Q ;
 - (3) 求两种不同途径的 ΔS 。
4. 试以 T 为纵坐标, S 为横坐标, 画出任意气体卡诺循环的 $T-S$ 图, 并证明曲线所围的面积就是系统所吸的热和所做的功。
5. 使 10A 的电流通过 20Ω 的电阻 1s, 同时在电阻周围有大量的 283.2K 的恒温水流动, 试分别计算电阻和水的熵变。
6. (1) 1mol 理想气体经绝热膨胀从 V_1 到 V_2 不做功, 这时气体的温度如何? 计算气体的 ΔS 和环境的 ΔS 。
 (2) 假设膨胀是在等温可逆情况下进行的, 那么气体的 ΔS 和环境的 ΔS 又是多少?
7. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的热容为: $C_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 43.26 + 1.146 \times 10^{-2} T/\text{K} - 8.180 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2$, 试计算在 101325Pa 下把 1mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 从 273K 加热到 1173K 时的 ΔS 。
8. 1mol 水在 100°C 和 101325Pa 下, 向真空蒸发成 100°C , 101325Pa 的水蒸汽, 试计算此过程的 ΔS , $\Delta S_{\text{环}}$ 和 $\Delta S_{\text{总}}$, 并判断此过程是否为自发过程(已知 25°C , 101325Pa 下水蒸汽冷凝成水时放热 $44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其他数据自行查阅。)
9. 298.2K 时 $\text{Br}_2(\text{l})$ 的蒸汽压为 28398Pa, 蒸发热为 $32154\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设 $S_m^\circ(\text{Br}_2, \text{g}, 298.2\text{K}) = 247.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 298.2K, 101325Pa 下 $\text{Br}_2(\text{l})$ 的摩尔熵。
10. 化学反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ 在 298K, 101325Pa 下进行, 放热 $40000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若使反应通过可逆电池来完成, 则吸热 $4000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 - (1) 计算该反应的 $\Delta_r S_m$;
 - (2) 以上两种情况下的 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}}$ 分别为多少?
 - (3) 计算系统可能做的最大电功;
 - (4) 在 298K, 101325Pa 下, 此化学反应最多能做多少功?

11. 试计算下列各等温过程的 ΔS



$\Delta S = 115.3\text{J}$

0
/
0



12. 在 298.2K 的等温情况下,两个瓶子中间有一旋塞连通,开始时,一方为 0.2mol O₂, 压力为 20265Pa, 另一方为 0.8mol N₂, 压力 81060Pa, 打开旋塞后,两种气体相互混合,计算:

- (1) 终态时瓶中的压力;
- (2) 混合过程中的 $Q, W, \Delta U, \Delta S, \Delta G$;
- (3) 假设等温下使混合气体可逆地回到原状, 计算过程的 Q 和 W 。
- (4) 根据手册中的 S_m^\ominus 数据, 计算下列反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ (298.2K) 各为多少?

- (1) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$
- (2) $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$
- (3) $CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CH_3OH(l)$

14. 求下列各过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ (设为 1mol C₆H₆)

- (1) $C_6H_6(l, 101325Pa) \rightarrow C_6H_6(g, 101325Pa)$;
- (2) $C_6H_6(l, 101325Pa) \rightarrow C_6H_6(g, 91193Pa)$;
- (3) $C_6H_6(l, 101325Pa) \rightarrow C_6H_6(g, 111458Pa)$ 。

以上相变温度均为 80.1°C (即苯的沸点)。根据计算结果能否判断变化的方向?

15. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$ (式中 a 为常数)。在温度 T 恒定的情况下 1mol 该气体由 V_1 可逆膨胀到 V_2 , 试求此过程的 $W, Q, \Delta H, \Delta S$ 和 ΔG 。

16. 298.2K, 101325Pa 下, C(金刚石)和 C(石墨)的 S_m^\ominus 分别为 $2.45J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $5.71J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 燃烧焓分别为 $-395.40kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-393.51kJ \cdot mol^{-1}$, 密度分别为 $3513kg \cdot m^{-3}$ 和 $2260kg \cdot m^{-3}$, 问

- (1) 在 298.2K, 101325Pa 下, 变化 C(石墨) \rightarrow C(金刚石)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为多大?
- (2) 在上述温度和压力下哪一种晶形稳定?
- (3) 加大压力能否使稳定的晶体变成不稳定的晶体? 为什么? 如有可能, 请说明需要加多大压力。

17. 用热力学原理论证, 在 373K, 压力大于 101325Pa 时, 只有水蒸汽凝结成水才是自发过程。

18. 空气和甲醇蒸汽通过 Ag 催化剂可以得到甲醛, 在反应过程中 Ag 失去光泽, 并且有些碎裂。试从热力学证明: 使 Ag 失去光泽的现象并不是由于银和空气中的氧发生反应所造成的。(假设反应温度为 1000K, 近似认为反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$)。

19. 考虑以下几个公式:

$$\textcircled{1} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S \quad \textcircled{2} \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT = \Delta S$$

$$\textcircled{3} Q = \Delta H \quad \textcircled{4} \Delta H/T = \Delta S$$

请指明, 对下列每一个过程, 上述公式中哪几个可直接使用。

- (1) $H_2O(l, 25^\circ C, 101325Pa) \xrightarrow{\text{等压}} H_2O(l, 100^\circ C, 101325Pa)$
- (2) $H_2O(l, 100^\circ C, 101325Pa) \xrightarrow{\text{平衡}} H_2O(g, 100^\circ C, 101325Pa)$
- (3) $H_2O(l, -10^\circ C, 101325Pa) \xrightarrow{\text{经过任意中间步骤}} H_2O(s, -10^\circ C, 101325Pa)$
- (4) 理想气体(25°C, 101325Pa) $\xrightarrow{W=0}$ 理想气体(25°C, 101325Pa)
- (5) 理想气体(25°C, 101325Pa) $\xrightarrow{\text{绝热可逆}}$ 理想气体(101325Pa)
- (6) 等温等压下一般化学反应 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

(7) 等温等压下可逆电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

20. 用热力学第二定律证明, 当浓度不同的溶液共处时, 自动扩散的过程是不可逆过程。

21. 请根据熵增加原理论证一个封闭系统由初态 A 到达同温的末态 B, 在等温过程中, 可逆过程吸热最多, 做功最大; 且在该系统中所有等温可逆过程所吸的热及做的功都相等。

22. 设 O_2 为理想气体, 求下列各过程中 1mol O_2 的 ΔS :

(1) 等温自由膨胀 $V \rightarrow 2V$;

(2) 等温可逆膨胀 $V \rightarrow 2V$;

(3) 绝热自由膨胀 $V \rightarrow 2V$;

(4) 绝热可逆膨胀 $V \rightarrow 2V$ 。

23. 1mol 单原子理想气体, 经由三种不同的可逆途径(如图 3-23 所示)。从同样的始态 $T_1 = 298\text{K}$, $p_1 = 506.625\text{kPa}$ 到达同样的终态 $T_2 = 298\text{K}$, $p_2 = 101.325\text{kPa}$ 。此三种途径分别为: ①绝热过程 a + 等压过程 a'; ②等温过程 b; ③等压过程 c + 等容过程 c'。分别求过程 a, a', b, c, c' 的 Q 和 ΔS 。三种不同途径的 Q 是否相同? ΔS 呢?

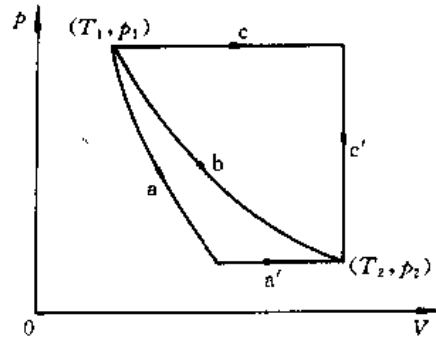


图 3-23 23 题图示

24. 固态苯在 -5°C 时蒸气压为 2280Pa 。1mol 过冷 C_6H_6 ($l, -5^\circ\text{C}, 101325\text{Pa}$) 凝固时的熵变为 $\Delta S = -35.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{环}} = 36.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 求 -5°C 时过冷苯的蒸气压。

25. 一个两端封闭的绝热隔离圆筒, 中间有一无摩擦能导热之活塞将圆筒分成两部分。活塞开始固定在中心, 在一边 $\text{N}_2(\text{g})$ 为 1dm^3 , 温度为 300K , 压力为 202650Pa ; 在另一边, $\text{N}_2(\text{g})$ 体积也为 1dm^3 , 温度为 500K , 压力为 101325Pa , 活塞自由运动到平衡, 求此过程的 ΔS 。

26. 如果某反应在 T_1 到 T_2 之间 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是一定值, 试证明此反应在相同温度区间内 $\Delta_r S_m^\ominus$ 也是定值。

27. A 和 B 为两个固体热源, 温度分别为 $T_A = 400\text{K}$, $T_B = 300\text{K}$; 热容分别为 $C_A = 25\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_B = 30\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于固体的热膨胀系数很小, 所以当温度改变不很大时可以忽略体积变化, 今将 A 和 B 同放于一个绝热容器中。

(1) 让 A 和 B 相接触, 不可逆传热至等温后, 终态温度为 T_2 , 试计算 T_2 ;

(2) 试计算, A 和 B 在温度变为相等的可逆过程中, 最多能做多少功。

28. 一个 400K 的巨大恒温槽由于绝热不良向 300K 的空气散热 1200J , 此过程的 ΔS 及热温商各等于多少? 判别此过程是否为可逆过程。

29. 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 始态为 373K , 101325Pa , 在 50662.5Pa 的恒外压下蒸发成 423K , 50662.5Pa 的水蒸汽。已知 373K , 101325Pa 下水的气化热为 $a\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸汽的等压摩尔热容为 $b\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设水蒸汽为理想气体, 求此过程的 Q, W, ΔU , ΔH 和 ΔS 。

30. 一定量的理想气体在 300K 下由状态 1 变化到状态 2, 此过程 $Q = 1000\text{J}$, $\Delta S = 10\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(1) 判断此过程是否可逆, 并说明理由;

(2) 如果使系统在 300K 下复原, 环境最少需做多少功?

31. 已知在一个绝热容器中盛 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{Ar}(\text{g})$, 中间有一绝热壁隔开, 其状态如 3-24 图。现将此绝热壁换成一个可导热的并可自由移动的活塞, 待系统达平衡后, 求此过程的 ΔH 和 ΔS 。

1mol H ₂ (g) 287K, 101325Pa	1mol Ar(g) 303K, 101325Pa
---	------------------------------

图 3-24 31 题图示

32. 图 3-25 中 A 为一个带有无摩擦无重量绝热活塞的容器。里面装有 373K 的水和水蒸汽, 活塞上的压力为 101325Pa。B 为一个容积为 0.030m³ 的密闭容器, 里面盛有 573K, 1013250Pa 的氮气。现将两容器接触, 则在两容器之间有热传导进行, 直达平衡。假设此过程中除了两容器间的热传导外, 没有其他的热损失, 且达平衡时 A 中仍有液态水存在, 求此过程两容器总的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。已知水在 373K 时的气化热为 $40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{NH}_3) = 35.71\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 均为理想气体。

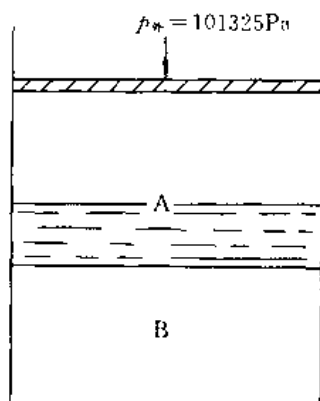


图 3-25 32 题图示

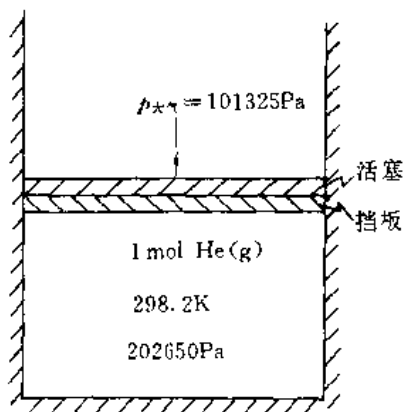


图 3-26 33 题图示

33. 在一绝热圆筒中, 有一块固定的绝热挡板, 紧贴挡板有一个理想的绝热活塞(即无摩擦无重量), 活塞上面为 101325Pa 的大气。筒内装有 1mol He(理想气体), 状态如图 3-26, 若将挡板穿一小孔, 则部分气体由小孔流出使活塞上移, 最后活塞达到一个新的平衡位置。

(1) 此过程是否为可逆过程? (说明理由)

(2) 以气体为系统, 求此过程的 $\Delta U, \Delta H$ 和 ΔS 。

34. 已知水和冰的 $C_{p,m}$ 分别为 $75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $37.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 273.2K 时冰的熔化热为 $6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 263.2K, 101325Pa 时水与冰的饱和蒸气压之比。

35. 将一个装有 0.01mol 乙醚的微小玻璃泡放入一个充有 35°C, 1013250Pa 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 容积为 10dm³ 的绝热容器中。现将玻璃泡打碎, 乙醚便全部气化为气体。若所有气体均为理想气体, 试求:

(1) 最终达到的平衡温度;

(2) 以整个容器为系统, 求此过程的 ΔS 和 ΔH , 已知乙醚的正常沸点为 35°C, 乙醚在 35°C 时的气化热为 $25.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 液态乙醚和气态乙醚的等压摩尔热容分别为 $172\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $108\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}_2(\text{g})$ 的等压摩尔热容为 $29.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

36. 若上题中的容器是可导热的, 且上述过程为等温过程, 求此过程的 $Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 和 ΔG 。

37. 请证明理想气体的等温等容混合定理: A 气体 (T, V, p_A) 与 B 气体 (T, V, p_B) 混合成状态为 (T, V, p) 的混合气体, 则 $\Delta_{\text{mix}}U=0, \Delta_{\text{mix}}H=0, \Delta_{\text{mix}}S=0, \Delta_{\text{mix}}G=0$ 。

38. 合成氨反应

$\text{N}_2(\text{g}, 298\text{K}, 101325\text{Pa}) + 3\text{H}_2(\text{g}, 298\text{K}, 101325\text{Pa}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}, 298\text{K}, 101325\text{Pa})$ 的 $\Delta_r H_m = -92.38$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m = -33.26 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。试计算在 101325Pa 下, 500K 和 1000K 时的 $\Delta_r G_m$ 。由此说明, 该反应在常温常压下能否自发进行? 随着温度升高, 对合成氨是否有利?

39. 灰锡和白锡在 292K , 101325Pa 下达到平衡。在比此温度低得多的温度下, 白锡能以亚稳态存在。在 $80 \sim 300 \text{K}$, $C_{p,m}(\text{白 Sn}) - C_{p,m}(\text{灰 Sn}) = [2.05 + 13.60 \times 10^{-6}(300 - T/\text{K})^3] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知在 273K 下, 过程 $\text{Sn}(\text{灰}) \rightarrow \text{Sn}(\text{白})$ 的 $\Delta H_m = 2226 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试根据这些数据, 在 $80 \sim 300 \text{K}$ 区间把 ΔH_m 和 ΔG_m 表示成 T 的函数。

40. 请证明:

$$(1) C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$(2) C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

第四章 统计热力学基础及熵的统计意义

第一节 概 论

一、什么是统计热力学

统计力学是统计物理学的一个分支,它用统计平均的方法研究大量微观粒子的力学行为,例如气体的温度和压力就是大量气体分子平动运动的统计平均值。将统计力学应用于研究热力学系统的宏观性质及其规律,就叫做统计热力学。

热力学根据人类实践经验归纳得到的三个定律给出了系统宏观性质的经验性描述,它不管物质的微观结构。热力学结论的正确性不受人们对物质结构认识深度的影响,但是,任何物质的宏观性质都是微观粒子运动的客观反映。人们不会满足于热力学对于系统的经验性描述,希望从物质的微观结构出发来了解其宏观性质,这正是统计热力学的任务。

尽管热力学理论有高度的可靠性与普遍性,但由于它不考虑物质的微观结构,所以对于特定物质不能给出具体性质,而需要由实验测得必要的的数据。例如气体的热容在热力学中必须由实验数据确定。统计热力学从物质微观结构出发来研究系统的热力学性质,正好弥补了热力学的这个缺点。统计热力学的研究对象与热力学一样,都是大量分子的集合体,但是它们的研究方法不同,统计热力学是微观的理论,而热力学是宏观的理论。

量子力学是专门研究微观粒子力学性质的学科,它研究的是单个粒子的运动细节,属纯粹的微观内容。根据统计热力学,大量微观粒子的集合体表现出了单个粒子所没有的新的性质——系统的统计平均性质。根据微观粒子的运动规律,应用统计的方法,统计热力学为系统的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理,其中包括了热力学的三个定律。由此可见,统计热力学比热力学在理论上属于更高一个层次的科学抽象。如图 4-1 所示,统计热力学是宏观世界(热力学)与微观世界(量子力学)之间的桥梁。

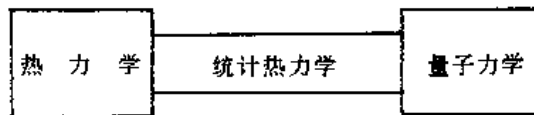


图 4-1 热力学、统计热力学、量子力学的关系

统计方法有许多种。从历史上看,最早使用的是经典的统计方法。1900年 Planck 提出了量子论,引入了能量量子化的概念,发展成为初期的量子统计。在这一时期, Boltzmann 有很多贡献。1924年以后,产生了量子力学,在统计力学中不但力学基础要改变,而且所用的统计方法也需要改变,于是 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计应运而生。这两种统计均可近似为 Boltzmann 统计,所以本书只介绍 Boltzmann 统计。

本章仅粗浅地介绍统计热力学的最初步的知识,远不是这门学科的全部内容,目的在于帮助读者把前面化学热力学中某些基本内容的理解从微观角度提高一步。

二、统计系统的分类

热力学是按照系统与环境相互关系的不同对系统进行分类。这种分类方法对统计热力学是不适宜的,因为要由物质的微观结构来研究宏观性质就必须将宏观系统看作一个力学的粒子系统。这里的粒子是指分子、原子、离子等。

按照粒子间相互作用的有无,系统可分为两大类:独立子系和非独立子系。后者也称相依子系。独立子系是指系统中的粒子间相互作用微弱到可以忽略不计,例如理想气体,其中的分子是一个个独立的个体。独立子系的总能量 U 是各粒子能量之和,即

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (4-1)^*$$

N 为系统中的粒子数目, ϵ_i 是第 i 个粒子的能量。当有外场(如重力场、电磁场)时,还应加上每一个粒子的外场势能;若粒子间存在不可忽略的相互作用,例如实际气体、液体等,称为相依子系,系统的总能量为

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + U_p \quad (4-2)^*$$

其中 U_p 代表系统中粒子间相互作用的总势能,它与所有粒子的位置坐标有关。

统计系统还有另外一种分类方法,按照粒子的可分辨性分类。如果 N 个同类粒子彼此可以分辨,称为可别粒子系统。此处“可别”的意思并非指 N 个粒子本身互不相同,而是指对它们可以按照位置进行编号加以区别。例如晶体中的 N 个原子在固定位置上振动,可按位置对它们进行编号,所以晶体是可别粒子系统。这类系统中的粒子是定域化的,所以又称定域子系。如果 N 个粒子处于混合运动之中,例如气体、液体中的分子,无法对它们进行位置编号加以区别,则称等同粒子系统,也称离域子系。

本章只讨论独立子系统的初步知识。

* 三、数学知识

统计热力学用到的数学知识比热力学多一些,本书没有必要全面介绍这方面的内容。为了减少下面学习上的障碍,把少部分数学公式罗列出来,便于读者使用。关于这些公式的推导及解释可参阅有关的数学书籍。

1. 排列与组合

(1) N 个不同的物体进行全排列,排列方式的总数为

$$A_N^N = N! \quad (4-3)$$

(2) 从 N 个不同的物体中取出 r 个进行排列,则排列的方式数为

$$A_N^r = \frac{N!}{(N-r)!} \quad (4-4)$$

(3) N 个物体,其中有 S 个相同,另外 t 个相同,其余的各不相同,则这 N 个物体的全排列方式数为

$$\frac{N!}{S! \cdot t!} \quad (4-5)$$

(4) 将 N 个相同的物体放入 M 个不同的容器中(每个容器的容量不限), 则放置的方式数为

$$\frac{(N + M - 1)!}{N! \cdot (M - 1)!} \quad (4-6)$$

(5) 将 N 个不同的物体放入 M 个不同的容器中(每个容器的容量不限), 则放置的方式数为

$$M^N \quad (4-7)$$

(6) 将 N 个不同的物体分成 k 份, 使各份的物体数分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, 则组合的方式数为

$$\frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdots n_k!} \quad (4-8)$$

2. Stirling 公式

当 N 值很大很大时

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (4-9)$$

第二节 分子的运动形式和能级公式

一、分子的运动形式

分子的运动有平动、转动、振动、电子运动和核运动五种形式。平动是分子质量中心在空间的位移运动; 转动是由作用于质量中心上净的角动量产生的转动运动; 振动是分子中原子相对位置的摆动运动; 电子运动是电子绕原子核的运动; 核运动包括核自旋等。通常把平动叫做分子的外部运动, 其他几种运动形式叫做分子的内部运动。

单原子分子没有转动和振动; 固体中的粒子没有平动, 主要是振动、电子运动和核运动; 而液体与固体相比, 又增加了转动; 气体又比液体增加了平动。

严格说, 分子的五种运动是相关的, 但为了简单起见, 我们将这些运动看作是相互独立的。独立子系中, 每个分子的能量等于上述各种运动的能量之和, 若以 $\epsilon_t, \epsilon_r, \epsilon_v, \epsilon_e$ 和 ϵ_n 分别代表分子的平动能、转动能、振动能, 电子运动能和核能, 则

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N (\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n)_i$$

根据量子学说, 这些运动的能量都是量子化的, 就是说能量是不连续的, 好像台阶一样, 称为能级。下面分别介绍各种运动的能级公式。

二、平动能级

平动是分子在空间的运动, 可以分解为三个坐标分量, 只要知道了一个分量上的能量公式, 便可照此求得其他分量上的能量。

1. 一维平动粒子

设一个质量为 m 的粒子在 x 方向上, 长度为 a 的范围内做一维平动运动。在量子力

学中,通过解该运动的波动方程,得到如下结果:

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n_x^2 \quad (4-10)$$

其中 h 为 Planck 常数,其值为 $6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。 n_x 称做平动量子数,其值只能取 1, 2, 3, ... 正整数。不同的 n_x 值,对应着不同的平动能。可见一维平动粒子的能量只能取这些不连续的值,即平动能是量子化的。 $n_x=1$ 的能级是最小的能级,称基态能级。

2. 三维平动粒子

如果粒子在一个长、宽、高分别为 a, b, c 的方形箱子中平动,据式(4-10)其平动能应为

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (4-11)$$

其中 n_x, n_y, n_z 分别代表在 x, y, z 三个坐标方向的平动量子数,它们均可取任意正整数。

如果粒子的运动空间是一个体积为 V 的正方体, $a=b=c$, 则式(4-11)变为

$$\begin{aligned} \epsilon_t &= \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ \epsilon_t &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \quad (4-12)$$

此式就是粒子平动的能级公式,其中 V 是系统的体积。

平动能的最初几个能级情况如图 4-2(a)所示,为书写方便,令 $A = h^2 / (8mV^{2/3})$ 。可以看出,基态时 $\epsilon_t = 3A$, 即 $n_x = n_y = n_z = 1$ 与之对应;在高一级 $\epsilon_t = 6A$, 包括三种不同的情况: $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$ 和 $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$ 及 $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$ 。这三种不同的平动状态下,分子的能量均为 $6A$, 我们说, $6A$ 这个能级是简并的,其简并度用 g_t 表示,其中下标 t 代表“平动”,即 $g_t = 3$ 。其意思是:该能级包括三种不同的量子态。基态能级只包括一

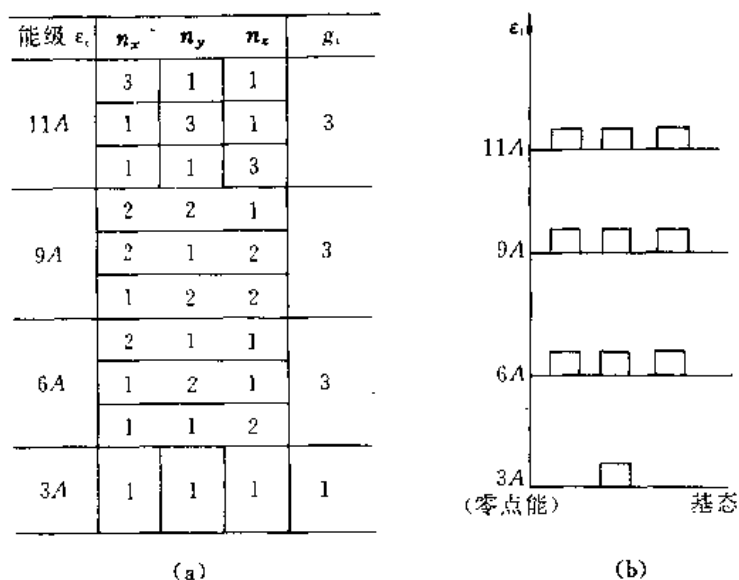


图 4-2 平动能的最初几个能级

种量子态, 所以其简并度为 1, 称这个能级是非简并的。同样 9A 和 11A 两个能级的简并度等于 3。简并度的意义相当于在同一层楼上的不同房间数, 如图 4-2(b) 所示。

各能级上的能量值总是相对的, 只有指定了基态的能值才能确定其他任意能级的能值。基态的能量也称零点能, 分子不可能具有比零点能还少的能量。显然, 若零点能的值改变, 则其他所有能级的能量标度都将改变。

相邻两个能级的能量差 $\Delta\epsilon_i$ 叫能级间隔。由上面的分析可知, 平动能级间隔并不相等。例如 6A 能级与基态能级相差 3A, 而 11A 与 9A 相差 2A。为使读者有量的的印象, 通过以下例题粗略估算一下通常情况下平动能级的间隔。

例 4-1 300K 时 N_2 在边长为 10cm 的立方容器中运动, 试估计平动能级间隔的量级。

解: 据式(4-12)

$$\Delta\epsilon_i \approx \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

$$m = \frac{14.00 \times 2 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} \text{kg} \approx 5 \times 10^{-26} \text{kg}$$

$$V = 10^{-3} \text{m}^3$$

所以
$$\Delta\epsilon_i \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 5 \times 10^{-26} \times (10^{-3})^{2/3}} \text{J} = 10^{-40} \text{J}$$

统计力学中常以 kT 作能量单位, 其中 k 是 Boltzmann 常数, 其值为 $1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 代表系统的温度, 于是

$$kT = 1.3806 \times 10^{-23} \times 300 \text{J} \approx 10^{-21} \text{J}$$

所以
$$\Delta\epsilon_i \approx 10^{-19} kT$$

由此可见, 平动的能级间隔十分微小, 即平动的能级稠密, 分子只需获得极少的能量就会向较高的能级跃迁, 因此平动能量可近似当作连续的。

由能级公式可以看出, 平动能与体积有关, 当体积增大时, 能级上的能量值及能级间隔都会变小, 这是平动能级的特点。

三、双原子分子的转动能级

设构成分子的两个原子质量分别 m_1 和 m_2 , 若原子间距离 r 不变, 则两原子组成刚性转子, 转子的约化质量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

转惯量 $I = \mu r^2$ 。由量子力学导出其转动能为

$$\epsilon_r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (4-13)^*$$

此式即称转动能级公式, 其中 j 叫转动量子数, j 取值为 0, 1, 2, 3... 等整数。不同的 j 值, 对应着不同的转动能级。例如 $j=0$ 时 $\epsilon_r=0$, 即基态的转动能为 0。

除基态外, 各转动能级都是简并的。对于同一个转动能值, 转动角动量在空间可用 $(2j+1)$ 个取向方位, 因此各转动能级的简并度服从

$$g_r = 2j + 1 \quad (4-14)$$

例如,最初几个能级: $j=0, g_r=1; j=1, g_r=3; j=2, g_r=5; j=3, g_r=7$ 等。

下面以 N_2 为例子说明转动的能级间隔。

例 4-2 已知 N_2 分子中两原子间的距离为 $1.093 \times 10^{-10} \text{m}$, 试估算其转动能级间隔 $\Delta \epsilon_r$ 的数量级。

解: 约化质量为 N 原子质量的 1/2

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m}{2} = \frac{14.00 \times 10^{-3} / (6.023 \times 10^{23})}{2} \text{kg} \\ &= 1.162 \times 10^{-26} \text{kg} \\ I &= \mu r^2 = 1.162 \times 10^{-26} \times (1.093 \times 10^{-10})^2 \text{kg} \cdot \text{m}^2 \\ &= 1.388 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \\ \Delta \epsilon_r &\approx \frac{h^2}{8\pi^2 I} \\ &= \frac{6.6262^2 \times 10^{-68}}{8 \times 3.142^2 \times 1.388 \times 10^{-46}} \text{J} \approx 10^{-23} \text{J} \end{aligned}$$

在室温下,

$$\Delta \epsilon_r \approx 10^{-2} kT$$

与例 4-1 的计算结果 $\Delta \epsilon_r = 10^{-19} kT$ 相比,可以看出 $\Delta \epsilon_r$ 比 $\Delta \epsilon_e$ 大得多。因此相对于平动来说, N_2 分子的转动须获得较多的能量才能跃迁到更高能级上去。

四、振动能级

也从双原子分子的简单情况出发,假如分子中只有沿化学键方向的振动,则可视为球和弹簧体系的简谐振动。原子在其平衡位置附近摆动时受力 f 与它离开平衡位置的距离 x 成正比,即 $f = Kx$, K 叫弹力常数。经典力学指出,简谐振动的频率 ν 与弹力常数 K 有如下关系:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

μ 为谐振子的约化质量。量子力学给出了振动的能级公式

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (4-15)$$

v 叫振动量子数,其值可取 $0, 1, 2, \dots$ 等整数。不同的 v 值对应着不同的振动能级。当 $v=0$ 时 $\epsilon_v = \frac{1}{2} h\nu$, 说明在基态时分子仍有振动。量子力学指出,振动能级是非简并的,即 $g_v = 1$ 。

由振动能级公式可以看出,振动能级是等间隔的,都等于 $h\nu$ 。例如 N_2 分子,其振动频率 $\nu = 7.075 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, 于是

$$\Delta \epsilon_v = 6.626 \times 10^{-34} \times 7.075 \times 10^{13} \text{J} \approx 10^{-20} \text{J}$$

在常温下 $\Delta \epsilon_v \approx 10 kT$, 比转动能级间隔增大了三个量级。

五、电子运动能级和核运动能级

分子中电子能级没有统一公式,必须根据光谱实验结果逐个分子进行分析。多数分子内的电子能级间隔相当大,一般 $\Delta\epsilon_e \approx 10^3 kT$ 或更大些。因此,在常温下电子通常处于基态而不激发。当温度较高时,会出现激发的电子态;另外,也有少数分子,即使在常温下,也有激发态电子。

原子核的能级间隔更大,没有相当大的能量是不可能跃迁的,因此,在一般物理化学过程中,原子核总是处于最低的基态能级而不发生变化,在我们所涉及的范围内没有例外。

在上面的讨论中,我们曾以 N_2 分子为例估算了平动、转动、振动等的能级间隔。这些结果有普遍意义。综上所述,我们可以用图 4-3 的能级示意图把分子各种运动的能量情况表示出来。实际上,分子的运动既处于某种平动状态之中,同时也有急速的转动、振动和电子运动。这些运动都有各自的状态,所以分子的能量应由它在能级图中所处的位置来衡量。以上讨论结果表明,各种运动的能级间隔关系为: $\Delta\epsilon_e > \Delta\epsilon_n > \Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t$ 。 $\Delta\epsilon_e$ 值太大, $\Delta\epsilon_t$ 值太小,在图 4-3 中均没有画出。由于 $\Delta\epsilon_t$ 值极小,平动可作为能量连续变化的经典情况处理; $\Delta\epsilon_r$ 值虽稍大,但近似作为连续变化处理尚属允许;而振动和电子运动,量子化的限制显著,不可当作连续来处理。

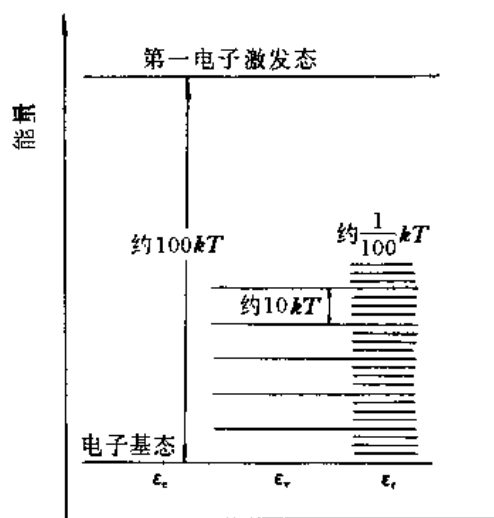


图 4-3

第三节 粒子的能量分布和系统的微观状态数

一、能量分布

本章讨论的系统都是 U, V, N 确定的系统。尽管系统的总能量 U 是恒定的,但其中的每个具体粒子的运动状态是瞬息万变的,因而粒子的能量是变化的。由于能量的量子化限制,分子只能处在一个个跳跃的能级上。在一个确定的时刻,系统中的每个分子都处在某

一个确定的能级上,称为粒子的能量分布。下面介绍几个名词:

(1) 能级分布数

在确定时刻,粒子的能量分布确定,此时各能级上的粒子数目如下:

能级:	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	\dots
粒子数:	n_0	n_1	n_2	n_3	\dots

n_0, n_1, n_2, \dots 这样一组数叫能级分布数,是指各个能级上粒子的数目。

(2) 分布类型数

一组确定的能级分布数 n_0, n_1, n_2, \dots , 就叫做一种分布。 U, V, N 确定的宏观系统的平衡状态包括着许许多多不同的分布,称分布类型数。进一步说,一种分布对应着一个确定的宏观状态,一个确定的宏观状态却包括着多种分布类型,不论哪一种分布类型,均满足

$$\sum_{\text{能级}} n_i = N$$

$$\sum_{\text{能级}} n_i \epsilon_i = U$$

“ \sum ”表示按能级加合,即“ i ”代表第 i 个能级。

(3) 某种分布的微观状态数

宏观系统的平衡状态,在微观上却是瞬息万变的。当系统内每个粒子都能给于确切的描述(即量子态确定)时系统呈现的状态,称为微观状态。只要有一个粒子的量子态发生改变,就构成一种新的微观状态,因此,一种分布类型包括许多种微观状态。我们把能够实现某种分布的微观状态数的总和叫做这种分布的微观状态数,用符号 t 表示。

(4) 所有分布的微观状态数的总和叫做系统的微观状态数,用符号 Ω 表示。

现在将上面定义的几个名词的意义以及它们的关系总结于图 4-4 中。图中括弧里的数字(如 $n_0^{(1)}, n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, n_3^{(1)}, \dots$)即为该分布的能级分布数; s 为分布类型数; t_1, t_2, \dots, t_s 分别为分布 1, 分布 2, \dots , 分布 s 的微观状态数; $(t_1 + t_2 + \dots + t_s)$ 为系统的微观状态数 Ω 。由于统计系统中的粒子数 N 值在 10^{20} 以上,所以上面的各个数字都是很大很大的。

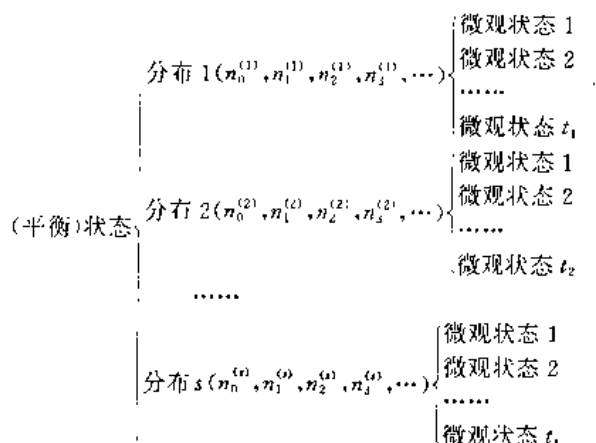


图 4-4 能量分布和微观状态

下面通过一个具体例子,说明这些数字的意义。为了方便,我们不妨做如下假设:①系统总能量为 $(9/2)h\nu$;②系统中只有三个一维谐振子,且除振动以外无其他运动。显然是定域子系,三个粒子是可分辨的,分别用a,b,c代表,如表4-1所示,则系统有I,II,III三种分布类型。分布I的能级分布数为 $n_0=2, n_3=1$ 。实现分布I有三种方式:a和b在 ϵ_0 能级,c在 ϵ_3 能级;a和c在 ϵ_0 能级,b在 ϵ_3 能级;b和c在 ϵ_0 能级,a在 ϵ_3 能级。因而分布I的微观状态数等于3。分布II的能级分布数为 $n_1=3$,微观状态数等于1。分布III的能级分布数为 $n_0=1, n_1=1, n_2=1$,微观状态数等于6,所以,系统的微观状态数 $\Omega=3+1+6=10$ 。

表 4-1 三个一维谐振子(总能量 $\frac{9}{2}h\nu$)的能量分布

分布 \ 能级	$\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$	$\epsilon_1 = \frac{3}{2}h\nu$	$\epsilon_2 = \frac{5}{2}h\nu$	$\epsilon_3 = \frac{7}{2}h\nu$	微观状态数 Ω
分布 I	2 a b a c b c			1 c b a	3
分布 II		3 a b c			1
分布 III	1 a a b b c c	1 b c a c a b	1 c b c a b a		6

如果上例中的三个粒子是不可分辨的,即离域子系,则三种分布的微观状态数均等于1,而系统的微观状态数 $\Omega=1+1+1=3$ 。可见,在相同的条件下,即 N, U, V 分别相等的情况下,定域子系的微观状态数比离域子系多。

二、定域子系的微观状态数

对于 U, V, N 确定的定域子系,先看某种分布的微观状态数。设可供粒子选择的能级有 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i, \dots, \epsilon_k$,共 $(k+1)$ 个。这些能级的简并度分别为 $g_0, g_1, g_2, g_3, \dots, g_i, \dots, g_k$ 。若某一种分布的能级分布数为 $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k$ 。将 N 个不同的粒子按照这种分布分配到 $(k+1)$ 个能级上,据式(4-8)得,组合方式数为

$$\frac{N!}{n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots \cdot n_k!} = \frac{N!}{\prod_{i=0}^k n_i!}$$

能级 ϵ_0 上的 n_0 个不同粒子都可以选择 g_0 个不同的量子态, 据式(4-7), 总的方式有 $g_0^{n_0}$ 种。同理, 能级 ϵ_1 上有 $g_1^{n_1}$ 种; 能级 ϵ_2 上有 $g_2^{n_2}$ 种; 能级 ϵ_3 上有 $g_3^{n_3}$ 种; ……; 能级 ϵ_k 上有 $g_k^{n_k}$ 种。所以, 这种分布的微观状态数等于以上各方式数连乘:

$$t = \frac{N!}{\prod_{i=0}^k n_i!} \cdot g_0^{n_0} \cdot g_1^{n_1} \cdot g_2^{n_2} \cdot g_3^{n_3} \cdot \cdots \cdot g_k^{n_k}$$

即

$$t = N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4-16)$$

式(4-16)是一种分布的微观状态数。系统的微观状态数等于所有可能分布的微观状态数之和

$$\Omega = \sum N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4-17)$$

其中“ \sum ”是对分布加合。此式适用于定域子系且满足

$$\sum_{i=0}^k n_i = N, \quad \sum_{i=0}^k n_i \epsilon_i = U$$

三、离域子系的微观状态数

对 U, V, N 确定的离域子系, 粒子可能选择 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_k$ 等 $(k+1)$ 个能级, 简并度分别为 $g_0, g_1, g_2, g_3, \dots, g_k$ 。若某一种分布的能级分布数为 $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ 。由于 N 个粒子是不可分辨的, 所以按照这种分布将 N 个粒子分配到 $(k+1)$ 个能级上的分配方式只有 1 种。在能级 ϵ_0 上, n_0 个相同的粒子都可选择 g_0 个不同的量子态, 据式(4-6)总的选择方式有

$$\frac{(n_0 + g_0 - 1)!}{n_0! (g_0 - 1)!}$$

同理, 能级 ϵ_1 上有

$$\frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1! (g_1 - 1)!}$$

能级 ϵ_2 上有

$$\frac{(n_2 + g_2 - 1)!}{n_2! (g_2 - 1)!}$$

能级 ϵ_3 上有

$$\frac{(n_3 + g_3 - 1)!}{n_3! (g_3 - 1)!}$$

.....

能级 ϵ_k 上有

$$\frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k! (g_k - 1)!}$$

因此, 这种分布的微观状态数

$$t = \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

$$= \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots (n_i + g_i - n_i)(g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

即

$$t = \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots g_i}{n_i!}$$

统计力学结果表明,通常 $g_i \gg n_i$,例如在室温下 $g_i/n_i \geq 10^5$ 。这说明通常情况下,分子并不集中在少数几个能级上,各能级上的分子数与该能级的简并度相比要小得多。因此上式中分子上相连乘的 n_i 个因子都可用 g_i 近似,即

$$(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots g_i \approx g_i^{n_i}$$

代入前式,得

$$t = \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4-18)$$

因此,系统的微观状态数为

$$\Omega = \sum \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4-19)^*$$

其中“ \sum ”表示按分布加合。式(4-19)适用于 U, V, N 确定的离域子系且满足

$$\sum_{i=0}^k n_i = N \quad \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i = U$$

四、统计力学的两个基本假定

统计力学遇到的问题之一是如何求微观状态数 Ω 。尽管式(4-17)和(4-19)给出了求 Ω 的公式,但具体计算 Ω 还有两个问题没有解决:第一个问题是,在统计过程中,不同的微观状态是否机会均等;第二个问题是,各种分布对于 Ω 的贡献如何。为此,统计力学提出以下两个基本假设。

1. 对于 U, V, N 确定的粒子系统,任何可能的微观状态都是等几率出现的。换句话说,对于拥有 Ω 个微观状态的热力学系统,每一个微观状态出现的可能性均为 $1/\Omega$ 。

这个假定是可以理解的,我们没有理由认为在相同的 U, V, N 情况下,某一个微观状态出现的机会比其他微观状态多。

2. 由假设 1 可知,对微观状态数为 t 的某种分布来说,它出现的几率为 t/Ω 。因而拥有微观状态数最多(t_{\max})的那种分布出现的可能性最大,称为最可几分布。Boltzmann 认为,当 N 足够大时,只有最可几分布的 t_{\max} 才对 Ω 作出有效的贡献,而其他各项可以略去不计

$$\Omega \approx t_{\max} \quad (4-20)$$

这个假设基于以下考虑:当 N 值很大很大时,若每隔一定时间进行一次统计,如果统计 1000000 次,就会发现可能有 999990 次在最可几分布附近。即对 U, V, N 确定的系统的平衡状态,在时间进程中,它几乎是在最可几分布附近度过了全部时间。于是,最可几

分布可以代表一切分布,系统的平衡状态就是最可几分布所代表的状态。

以上两个假定是否合理,应当由实践检验。而实践已经证明,根据这两个假定所导出的结论是与实际情况一致的。

第四节 熵的统计意义

由系统微观状态数的概念及式(4-17)和(4-19)可知:在其他条件相同的情况下,系统中的粒子数越多,则微观状态数 Ω 就越大;粒子的运动形式越多,则各分子能级的简并度越大, Ω 也越大;当系统体积增大时,由于平动能级间隔变小,平动能级变得密集,从而使分子可占用的平动能级增多,于是 Ω 值变大。

熵是热力学的基本状态函数,它有明确的物理意义。某一密闭容器中间有一挡板,一侧装有理想气体,另一侧为真空,若将挡板抽掉,气体便自发充满整个容器。若以整个容器为系统,显然上述过程是孤立系统中的自发过程,因此熵增加了,即 $S_2 > S_1$ 。另一方面,由于此过程气体的体积增大,所以微观状态数增多,即 $\Omega_2 > \Omega_1$ 。这说明系统的微观状态数变了,熵值也变了。于是,我们可以把熵看作系统微观状态数的函数,即 $S = f(\Omega)$ 。

如果系统由 A 和 B 两部分组成,则系统的熵等于 A 部分的熵与 B 部分的熵之和, $S = S_A + S_B$,可写作

$$f(\Omega) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (4-21)$$

这里 Ω_A, Ω_B 和 Ω 分别代表 A 部分、B 部分及整个系统的微观状态数。因为系统中只要有一个粒子的量子态发生改变,就构成系统的一个新微观状态,因此系统的微观状态数应等于组成系统的诸部分微观状态数的乘积,即 $\Omega = \Omega_A \Omega_B$ 。于是式(4-21)可写作

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (4-22)$$

显然,能够使式(4-22)成立的函数 f 只能是对数函数,即 $S \propto \ln \Omega$,写成等式形式为

$$S = k \ln \Omega \quad (4-23)^*$$

此式最早由 Boltzmann(玻耳兹曼)导出,称做 Boltzmann 公式。 k 是 Boltzmann 常数,与摩尔气体常数 R 有关

$$k = R/L = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

其中 L 是 Avogadro 常数。

Boltzmann 公式是统计力学的一个基本关系式。其中 S 是宏观量,而 Ω 是微观量,所以 Boltzmann 公式是联系宏观与微观两个世界的桥梁。为由微观知识计算热力学函数开辟了一条途径。它表明,系统的熵值随着微观状态数的增加而增加,因此熵是系统微观状态数的量度。这就是熵的统计意义。

Boltzmann 公式是在系统处于平衡状态的前提下得到的,但由于 Ω 对于非平衡态仍有意义,因此可根据它定义非平衡状态的熵,这样就将熵的概念推广到了非平衡态。如果我们将系统微观状态数的多少与无序和有序相联系,由 Boltzmann 公式得知高熵态对应于无序,低熵态对应于有序,因而孤立系统的平衡态(熵值最大)是无序的,而非平衡态是有序的,即非平衡是有序的根源。比利时的著名物理化学家 Prigogine 将此作为研究非平衡现象的出发点,指出在远离平衡时更应该有序。的确,在自然界和实验室内都证明了,在

远离平衡态时出现了与平衡结构不同的耗散结构。它是在热力学不稳定性之上的一种高度有序的新型组织,具有时间和空间的相干性,是自然界相当普遍的现象,化学振荡就是它的实例之一。近些年来,非平衡问题是一个很活跃的领域,它的重要性也日渐被人们认识,因此是一个很值得研究的领地。

在介绍熵变的计算时,我们讨论了各个因素对于熵的影响。根据 Boltzmann 公式,影响微观状态数的因素就是影响熵的因素。下面我们从微观状态数的角度,粗略地讨论一下几个重要过程的熵变:

(1) 熵随温度升高而增加。随着温度升高,许多分子吸收能量后跃迁到更高的能级上,因而分子所占据的能级数增加, Ω 值增大, S 值增加。

(2) 熵随体积扩大而增加。体积扩大使得平动能级间隔变小,因而分子可占据的能级数增多,于是 Ω 值增大, S 值增加。

(3) 等温等压下不同物种的混合过程熵增加。以理想气体混合为例,对于其中任一种气体,混合后相当于体积扩大,其熵值增加,因此系统的熵必增加。

(4) 在一定温度和压力下,同种物质的聚集状态不同,其熵值不同。固体的熵最小,气体的熵最大:

$$S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$$

固体中的粒子有固定位置,不做平动运动,主要运动形式有振动、电子运动和核运动,由于运动形式较少使得熵值较小。与固体相比,液体主要增加了转动运动,因而使得 Ω 增大,熵增加。液体变为气体,主要增加了平动运动,因而使得 Ω 值更大, S 值更大。表 4-2 中列出了一些物质在不同聚集状态下的熵值。

表 4-2 298.15K, 101325Pa 时各物质的熵值(假设气体是理想气体)

物 质	$S_m(s)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$S_m(l)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$S_m(g)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
H ₂ O	39.3	69.94	188.72
Pb	64.9	71.71	175.27
PbO	65.23	85.98	239.95
PbCl ₂	135.98	160.42	320.62

(5) 分解反应的熵增加。分解反应后粒子数目增加,致使 Ω 增大, S 值增加。

根据 Boltzmann 公式可将熵增加原理表述为:孤立系统总是由微观状态数少的非平衡状态自发地向着微观状态数增加的方向变化,直至达到微观状态数最大的平衡状态为止。一旦微观状态数达到最大值,再发生的过程即为微观状态数不变的过程,就是可逆过程。这就是热力学第二定律的统计表述,用数学式表达为:对于孤立系统

$$\Delta\Omega \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{array} \right) \quad (4-24)$$

表面看来,式(4-24)似乎与式(3-17)没有什么两样,其实不然,式(4-24)对于过程方向性有更为深刻的解释,它指出自发过程的方向是统计结果。

例 4-3 1mol 理想气体 O_2 , 在 T, V 状态下的熵和微观状态数分别为 S_1 和 Ω_1 , 经绝热自由膨胀到 $2V$, 末态的熵和微观状态数分别为 S_2 和 Ω_2 。

(1) 试计算 ΔS 及比值 Ω_2/Ω_1 ;

(2) 若假设末态的 $\Omega_2=1$, 试求全部 O_2 分子同时回到原体积 V 中的几率。

解: 此过程是绝热系统中的自发过程, 因此熵必增加, $\Delta S > 0$

$$(1) \quad \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (1 \times 8.314 \times \ln 2) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.763 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据 Boltzmann 公式得

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln(\Omega_2/\Omega_1) \\ \Omega_2/\Omega_1 &= \exp(\Delta S/k) \\ &= \exp \frac{5.763}{1.3806 \times 10^{-23}} \approx 10^{1.8 \times 10^{23}} \end{aligned}$$

这就是说, 膨胀后的微观状态数是膨胀前的 $10^{1.8 \times 10^{23}}$ 倍, 微观状态数大大增加。

(2) 膨胀后, 1mol O_2 充满整个容器 ($2V$), 其总的微观状态数为 Ω_2 。其中每个分子的热运动都是自由的, 从统计角度说, 应该有全部分子恰好都运动到容器一侧 (V) 的可能性。由于每种微观状态都是等几率出现的, 因此碰到这种情况的几率等于这种情况所对应的微观状态数 Ω_1 在系统总的微观状态数 Ω_2 中所占的比率。若将 Ω_2 当作 1, 则这种几率为

$$\Omega_1/\Omega_2 = \Omega_1 = 10^{-1.8 \times 10^{23}}$$

由此看来, 初态的微观状态数只是最后平衡状态所拥有的微观状态数中的极小部分。从统计上看, 在最后的平衡状态时也有可能回到原来的初态, 只是这种几率实在太小了, 以致在宏观上根本无法观察到, 因而在宏观上表现出这个方向的不可能性。这就是热力学第二定律关于过程方向性的统计解释, 也就是熵增加原理的微观实质。

第五节 Boltzmann 分布定律

由式(4-20)知, 用最可几分布的微观状态数 t_{\max} 代替系统的微观状态数 Ω 。假设最可几分布的能级分布数为 $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \dots, n_i^*, \dots, n_k^*$, 则

$$\begin{aligned} \Omega &\approx t_{\max} = N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*}!} \quad (\text{定域子系}) \\ \Omega &\approx t_{\max} = \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*}!} \quad (\text{离域子系}) \end{aligned}$$

可见, 求 Ω 的关键是求最可几分布的能级分布数, 即任意能级 ϵ_i 上的粒子数目 n_i^* 。本节专门解决这个问题, 并从中引出统计力学中最重要的函数之一——配分函数。

一、Boltzmann 分布定律

最可几分布是微观状态数具有最大值的那种分布。对 U, V, N 确定的定域子系, 就是求函数

$$t = N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1)$$

的极大值。求极值的条件是

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=0}^k n_i = N \\ \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i = U \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i = U \end{array} \right. \quad (3)$$

为了数学运算方便,将函数(1)取对数

$$\begin{aligned} \ln t &= \ln N! + \ln \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= N \ln N - N + \sum_{i=0}^k \ln g_i^{n_i} - \sum_{i=0}^k \ln n_i! \\ &= N \ln N - N + \sum_{i=0}^k n_i \ln g_i - \sum_{i=0}^k n_i \ln n_i + \sum_{i=0}^k n_i \end{aligned}$$

由于右端第二项与第五项抵消,所以上式为

$$\ln t = N \ln N + \sum_{i=0}^k n_i \ln g_i - \sum_{i=0}^k n_i \ln n_i \quad (4)$$

因为 $\ln t$ 是 t 的单调函数,所以当函数(1)为极大值时,函数(4)也必为极大值。因而在数学上这个问题就变成在(2)和(3)条件限制下,如何取 n_i 才能使函数(4)的值最大,即

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln t = N \ln N + \sum_{i=0}^k n_i \ln g_i - \sum_{i=0}^k n_i \ln n_i \\ \sum_{i=0}^k n_i - N = 0 \\ \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i - U = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{i=0}^k n_i - N = 0 \\ \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i - U = 0 \end{array} \right\} \text{条件} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i - U = 0 \end{array} \right\} \text{条件} \quad (3)$$

这是个条件极值问题,下面用 Lagrange 未定乘数法求解。

令一个新的函数 F ,使得

$$F = \ln t + \gamma \left(\sum_{i=0}^k n_i - N \right) + \beta \left(\sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i - U \right)$$

其中 γ 和 β 为 Lagrange 未定乘数。于是当

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \quad (5)$$

时函数(4)有极大值 $(\ln t)_{\max}$ 。据前式知

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_i} &= \frac{\partial \ln t}{\partial n_i} + \frac{\partial \gamma \left(\sum_{i=0}^k n_i - N \right)}{\partial n_i} + \frac{\partial \beta \left(\sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i - U \right)}{\partial n_i} \\ &= \ln g_i - \left(\ln n_i + n_i \cdot \frac{1}{n_i} \right) + \gamma + \beta \varepsilon_i \\ &= \ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + \gamma + \beta \varepsilon_i \end{aligned}$$

令 $\alpha = \gamma - 1$, 则上式为

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i$$

代入(5)式

$$\begin{aligned} \ln \frac{g_i}{n_i^*} + \alpha + \beta \epsilon_i &= 0 \\ n_i^* &= g_i \exp(\alpha + \beta \epsilon_i) \end{aligned} \quad (4-25)$$

即

$$n_i^* = g_i \exp(\alpha) \exp(\beta \epsilon_i)$$

可见, 欲求出最可几分布时能级 ϵ_i 上的分子数目 n_i^* , 必须求出未定乘数 α 和 β 。

(1) 求 α

根据

$$\sum_{i=0}^k n_i^* = N$$

将式(7-25)代入, 得

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^k g_i \exp(\alpha) \exp(\beta \epsilon_i) &= N \\ \exp(\alpha) \sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i) &= N \\ \exp(\alpha) &= \frac{N}{\sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i)} \end{aligned} \quad (4-26)$$

此式表明, α 和 β 是关联的, 关键是求出 β 。

(2) 求 β

由 Boltzmann 关系式知

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \approx k \ln t_{\max} \\ &= k \ln \left(N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*!}} \right) = k \left(\ln N! + \ln \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*!}} \right) \\ &= k \left(\ln N! + \sum_{i=0}^k \ln g_i^{n_i^*} - \sum_{i=0}^k \ln n_i^{*!} \right) \\ &= k \left(N \ln N - N + \sum_{i=0}^k n_i^* \ln g_i - \sum_{i=0}^k n_i^* \ln n_i^* + \sum_{i=0}^k n_i^* \right) \\ &= k \left(N \ln N + \sum_{i=0}^k n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right) \end{aligned}$$

由式(4-25)知

$$\frac{g_i}{n_i^*} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \epsilon_i)}$$

代入前式得

$$S = k \left[N \ln N - \sum_{i=0}^k n_i^* (\alpha + \beta \epsilon_i) \right] = k \left[N \ln N - \sum_{i=0}^k \alpha n_i^* - \sum_{i=0}^k \beta n_i^* \epsilon_i \right]$$

$$= k \left[N \ln N - \alpha \sum_{i=0}^k n_i^* - \beta \sum_{i=0}^k n_i^* \epsilon_i \right] = k [N \ln N - \alpha N - \beta U]$$

由式(4-26)知

$$\alpha = \ln N - \ln \sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i)$$

代入前式并整理,得

$$S = kN \ln \sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i) - k\beta U \quad (4-27)$$

此式表明 S 是 U, N 和 β 的函数,因已知 $S = S(U, V, N)$,所以式(4-27)的函数是复合函数 $S = f[U, N, \beta(U, V, N)]$ 。根据复合函数微分法则

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta, N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U, N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} \\ &= -k\beta + k \left[N \cdot \frac{\sum_{i=0}^k g_i \epsilon_i \exp(\beta \epsilon_i)}{\sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i)} - U \right] \cdot \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} \end{aligned}$$

由式(4-26)知 $\sum_{i=0}^k g_i \exp(\beta \epsilon_i) = N / \exp(\alpha)$,代入上式并整理得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = -k\beta + k \left[\sum_{i=0}^k g_i \epsilon_i \exp(\alpha + \beta \epsilon_i) - U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N}$$

不难看出, $g_i \exp(\alpha + \beta \epsilon_i)$ 即是式(4-25)欲求的 n_i^* ,即上式可写作

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} &= -k\beta + k \left[\sum_{i=0}^k n_i^* \epsilon_i - U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} \\ &= -k\beta + k[U - U] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = -k\beta \quad (4-28)$$

另外,由热力学基本关系式 $dU = TdS - pdV$ 很容易求得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T} \quad (4-29)$$

比较上面两式,得

$$\beta = -\frac{1}{kT} \quad (4-30)$$

以上分别求得了 α 和 β ,将求得的结果(4-26)和(4-30)一并代入式(4-25),得

$$\begin{aligned} n_i^* &= g_i \frac{N}{\sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} \exp(-\epsilon_i/kT) \\ &= N \cdot \frac{g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} \end{aligned}$$

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} \quad (4-31)^*$$

同样可以导出,对离域子系的最可几分布也服从式(4-31)。此式叫做 Boltzmann 分布定律,它可用以计算一切独立子系(例如理想气体)在最可几分布时的能级分布数,从而进一步求得微观状态数。关于式(4-31)的物理意义,将在下面进一步说明。

二、分子配分函数

在 Boltzmann 分布定律中,我们定义

$$q = \sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (4-32)^*$$

q 叫做分子配分函数,其中指数 $\exp(-\epsilon_i/kT)$ 通常称为 Boltzmann 因子。

从前面讨论可知,简并度 g_i 是能级 ϵ_i 上可能的量子态数目,而 $g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 相当于能级 ϵ_i 上量子态的一部分,于是可把 $g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 理解为能级 ϵ_i 上的有效量子态,而 q 则是所有有效量子态之和,因此又称为状态和。

定义了配分函数之后,Boltzmann 分布定律写作

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{q} \quad (4-33)^*$$

此式的意义是:最可几分布时,任一能级上的分子在总分子数中所占的比例等于该能级上的有效量子态在总有效量子态中所占的比例。

若 $g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ 和 $g_j \exp(-\epsilon_j/kT)$ 是 q 中的任意两项,由上式知

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{g_j \exp(-\epsilon_j/kT)} \quad (4-34)^*$$

这表明 q 中任意两项之比等于它们所对应的能级上的分子数之比。因此各项的相对大小,代表在最可几分布时各能级上分子数的多少,这正是 q 被称作“分子配分函数”一词的由来。

分子配分函数 q 是个微观量,它并不是分子本身固有的性质,但当系统的 U, V, N 确定时 q 有定值。通常记作 $q = q(T, V, N)$

配分函数在统计力学中占有极其重要的地位,系统的各种热力学性质都可以用配分函数来表示。统计热力学的任务之一是通过配分函数来计算系统的热力学性质。

第六节 热力学状态函数的配分函数表示式

一、离域子系的状态函数

1. 内能 U

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=0}^k n_i^* \epsilon_i \\ &= \sum_{i=0}^k \frac{N g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{q} \epsilon_i \end{aligned}$$

$$= \frac{N}{q} \sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \epsilon_i \quad (4-35)$$

因为 g_i 和 ϵ_i 均与 T 无关, 所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{v,N} &= \left[\frac{\partial \sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\partial T} \right]_{v,N} \\ &= \sum_{i=0}^k \left(g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \frac{\epsilon_i}{kT^2} \right) \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_{i=0}^k [g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \epsilon_i] \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \sum_{i=0}^k [g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \epsilon_i] = kT^2 \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{v,N} \quad (4-36)$$

将此式代入式(4-35), 得

$$U = \frac{N}{q} kT^2 \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{v,N}$$

$$\text{即} \quad U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} \quad (4-37) \setminus + *$$

这就是内能的配分函数表示式。

2. 熵 S

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \approx k \ln t_{\max} = k \ln \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \\ &= k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln g_i - k \sum_{i=0}^k (n_i^* \ln n_i^* - n_i^*) \\ &= k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln g_i - k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln n_i^* + k \sum_{i=0}^k n_i^* \\ &= k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} + Nk \\ &= k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln \frac{g_i}{N g_i \exp(-\epsilon_i/kT)/q} + Nk \\ &= k \sum_{i=0}^k n_i^* \ln \frac{q}{N \exp(-\epsilon_i/kT)} + Nk \\ &= k \sum_{i=0}^k \left[n_i^* \ln q - n_i^* \ln N + n_i^* \frac{\epsilon_i}{kT} \right] + Nk \\ &= Nk \ln q - Nk \ln N + \frac{U}{T} + Nk \\ &= k \ln q^N - k \ln N! + \frac{U}{T} \\ &= k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T} \end{aligned}$$

将式(4-37)代入此式,得

$$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4-38)^*$$

这就是离域子系熵的配分函数表示式。

3. Helmholtz 函数 A

将式(4-37), (4-38)代入定义式 $A=U-TS$, 得

$$A = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} - T \left[k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]$$

即

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (4-39)^*$$

此式即为离域子系 A 的配分函数表示式。

4. 焓 H

由 A 可求得 p 的表示式

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left[\frac{\partial \left(-kT \ln \frac{q^N}{N!} \right)}{\partial V} \right]_{T,N}$$

所以

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4-40)^*$$

将式(4-37)和(4-40)代入定义式 $H=U+pV$, 得

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4-41)^*$$

此式即为 H 的配分函数表示式。

5. Gibbs 函数 G

将式(4-39)和(4-40)代入公式 $G=A+pV$, 得

$$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4-42)^*$$

此式即为离域子系的 G 的配分函数表示式。

以上以分子配分函数表示出了离域子系的五个主要热力学状态函数 U, S, H, A 和 G 。公式(4-37)—(4-42)是联系物质微观性质与热力学性质的一套基本关系式。当知道了 q 的具体形式后, 就可以算得这些热力学函数值。另外, 由此出发, 利用其他热力学关系, 如 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ 等, 可求得任何需要的热力学性质。

二、定域子系的状态函数

对于定域子系, 可用与上面相同的推导方法求得其热力学状态函数的配分函数表示式, 结果为

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4-43)^*$$

$$S = k \ln q^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4-44)^*$$

$$A = -kT \ln q^N \quad (4-45)^*$$

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4-46)^*$$

$$G = -kT \ln q^N + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4-47)^*$$

将这些结果与离域子系的公式相比,不难发现:两种系统 U 和 H 的表示式完全相同;而 S, A 和 G 的表示式,二者相差一些常数项。这是由于离域子系与定域子系的微观状态数不同,而因 S 不同,当然与 S 有关的 A 和 G 也不一样。

第七节 分子配分函数的计算

有了各热力学状态函数的配分函数表示式以后,为了从微观上计算热力学函数值,还必须找出配分函数的具体形式。尽管有定义式

$$q = \sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$$

但按此定义来计算配分函数是困难的,例如加和项数的确定就是难题之一。因此人们希望由分子本身的性质(例如质量、振动频率、转动惯量等)以及系统的某些基本热力学条件(例如温度、体积)来直接计算配分函数。

一、配分函数的析因子

若近似认为分子的各种运动形式是独立的,则任一能级的能量 ϵ_i 等于各种运动能量之和,

$$\epsilon_i = \epsilon_i^t + \epsilon_i^r + \epsilon_i^v + \epsilon_i^e + \epsilon_i^n$$

右端各项依次代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的能量。

另外,任一能级的简并度 g_i 等于各种运动的简并度之积,

$$g_i = g_i^t g_i^r g_i^v g_i^e g_i^n$$

右端各因子依次代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的简并度。

于是根据数学原理,对于配分函数 q 进行如下运算:

$$\begin{aligned} q &= \sum_{i=0}^k g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \\ &= \sum_t \sum_r \sum_v \sum_e \sum_n g_i^t g_i^r g_i^v g_i^e g_i^n \exp[-(\epsilon_i^t + \epsilon_i^r + \epsilon_i^v + \epsilon_i^e + \epsilon_i^n)/kT] \\ &= \sum_t g_i^t \exp(-\epsilon_i^t/kT) \cdot \sum_r g_i^r \exp(-\epsilon_i^r/kT) \cdot \sum_v g_i^v \exp(-\epsilon_i^v/kT) \\ &\quad \cdot \sum_e g_i^e \exp(-\epsilon_i^e/kT) \cdot \sum_n g_i^n \exp(-\epsilon_i^n/kT) \end{aligned}$$

上式中的五个连乘因子分别代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的有效量子态之和,分别用符号 q_t, q_r, q_v, q_e 和 q_n 表示,依次称为平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数、电子运动配分函数及核运动配分函数。于是上式简写作

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n \quad (4-48)^*$$

可见,分子配分函数等于各种运动配分函数连乘。这一规律叫做配分函数的析因子性质。为了求得分子配分函数,以下分别介绍五种配分函数如何计算。

二、平动配分函数

对于一维平动子,其能量

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}$$

简并度

$$g_i = 1$$

所以

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8mkT a^2}\right) \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) \end{aligned} \quad (4-49)$$

其中

$$\alpha^2 = \frac{h^2}{8mkT a^2}$$

是为了方便而假设的。由于平动能量可作为连续处理,所以上式中的加和用积分代替,

$$q_t = \int_1^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) dn_x \approx \int_0^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) dn_x$$

根据数学公式

$$\int_0^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

可得

$$q_t = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$

即

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \cdot a \quad (4-50)$$

对于三维平动子

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] \\ &= q_x^i q_y^i q_z^i \end{aligned}$$

其中 q_x^i, q_y^i, q_z^i 分别为在三个坐标方向运动的单维平动配分函数,即平动配分函数还可以析因子。将单维平动配分函数公式(4-50)代入上式,得

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

即

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (4-51)^*$$

因此,只要知道了分子的质量及系统的温度和体积,便可由式(4-51)方便地计算平动配分函数。

三、转动配分函数

我们讨论双原子分子的转动,由式(4-13)知,任意转动能级的能量为

$$\epsilon_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

且 $g_j = 2j+1$, 所以

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_j g_j \exp(-\epsilon_j/kT) \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I kT}\right) \end{aligned} \quad (4-52)$$

令

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (4-53)$$

不难看出, θ_r 具有温度的量纲,其值只取决于分子本身的结构特征,因此称为分子的转动特征温度。各种分子的转动特征温度可由分子的转动惯量求得,也可根据分子的光谱数据求得。一些分子的转动特征温度列于表 4-3 中。由表中数据可见,除了 H_2 以外,大多数分子的 θ_r 只有几度,即使在常温下也有 $\theta_r/T \ll 1$ 。

表 4-3 一些分子的转动惯量和转动特征温度

分 子	H_2	N_2	O_2	CO	NO	HCl	HBr	HI
$I \times 10^{46} / \text{kg} \cdot \text{m}^2$	0.046	1.394	1.935	1.449	1.643	0.2645	0.331	0.431
θ_r / K	85.4	2.68	2.07	2.77	2.42	15.2	12.1	9.0

在本章第二节谈到,作为近似,也可将转动能级当作连续的,即将式(4-52)中的和式当作积分,所以

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \int_0^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)\theta_r/T] dj \end{aligned}$$

令 $j(j+1) = x$, 则 $dx = (2j+1)dj$, 上式为

$$q_t = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\theta_r}{T}x\right) dx = \frac{T}{\theta_r}$$

即
$$q_t = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (4-54)$$

上面从能级公式推导双原子分子的转动配分函数时,我们没有区别同核和异核双原子分子两种情况。实际上式(4-54)只能适用于异核双原子分子。

对于同核双原子分子,光谱实验结果发现其转动量子数 j 或为 $0, 2, 4, \dots$; 或为 $1, 3, 5, \dots$, 不能兼而有之。因而其能级间隔大于异核分子, 不宜当作连续, 此时的转动配分函数是一个收敛级数:

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{\theta_r} \end{aligned}$$

即
$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} \quad (4-55)$$

此结果比异核双原子分子小了一半。应该说明, 由两种同位素构成的双原子分子如 HD, $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ 等, 两核不同, 其配分函数由式(4-54)给出。

通常人们将上述(4-54)和(4-55)两式写作一个通式:

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (4-56)$$

其中 σ 称为分子的对称数, 其意义是分子转动一周后, 所出现的不可分辨的几何位置数。如图 4-5 所示, 异核双原子分子 $\sigma=1$, 同核双原子分子 $\sigma=2$ 。

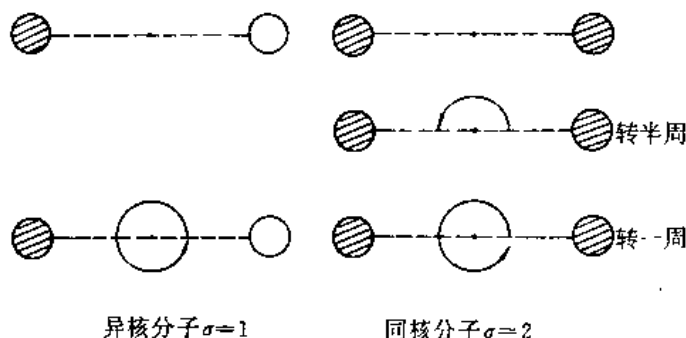


图 4-5 分子对称数的意义

四、振动配分函数

由本章第二节知, 双原子分子的振动能

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

且 $g_v=1$, 所以

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu/kT\right] \end{aligned} \quad (4-57)$$

令
$$\theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad (4-58)$$

不难看出 θ_v 具有温度的量纲, 其值只取决于分子的本性(即振动频率 ν), 因此称作分子的振动特征温度。一些分子的波数 $\bar{\nu}$ 和振动特征温度 θ_v 列于表 4-4 中。

表 4-4 一些分子的波数和振动特征温度

分 子	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO	HCl	HBr	HI
$\bar{\nu}/\text{m}^{-1}$	440500	236000	158000	216800	190700	298900	265000	230900
θ_v/K	6100	3340	2230	3070	2690	4140	3700	3200

由表中可以看出, 一般分子的振动特征温度都是几千度, 远高于通常温度, 所以在室温下 $\theta_v/T \gg 1$ 。于是式(4-57)写作

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v + \frac{1}{2}\right)\theta_v/T\right]$$

令 $\frac{\theta_v}{T} = a$

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v + \frac{1}{2}\right)a\right] = \exp(-a/2) \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-va) \quad (4-59)$$

其中

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-va) = \exp(0) + \exp(-a) + \exp(-2a) + \dots$$

令 $\exp(-a) = x$, 则

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-va) = 1 + x + x^2 + \dots$$

因为常数 $a = \frac{\theta_v}{T} \gg 1$, 所以 $x = \exp(-a) \ll 1$, 因此以上级数收敛于 $\frac{1}{1-x}$, 即

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-va) = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\exp(-a)}$$

代入式(4-59), 得

$$q_v = \frac{\exp(-a/2)}{1-\exp(-a)} = \frac{\exp(-\theta_v/2T)}{1-\exp(-\theta_v/T)}$$

即

$$q_v = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)} \quad (4-60)$$

因此, 当知道了双原子分子的振动频率(或波数)及系统的温度后, 便可由式(4-60)方便地求得其振动配分函数。

五、零点能的选择所产生的影响

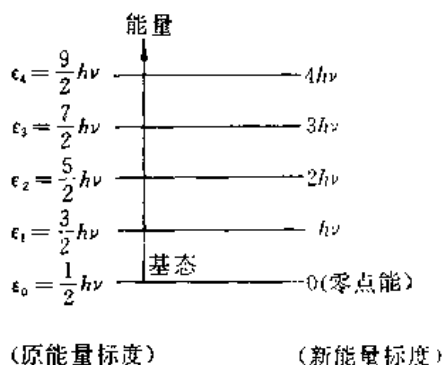
能量值总是相对的, 各种运动能级的能量值都是相对于零点能 ϵ_0 而言的。如果零点能的值改变, 各能级的能量标度将随之而变化。

根据振动的能级公式, 如图 4-6 所示, 各能级依次为 $\epsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu, \epsilon_1 = \frac{3}{2}h\nu, \epsilon_2 = \frac{5}{2}h\nu \dots$ 。

为了方便,统计力学中常把基态的能量值指定为0,即将零点能值规定为0,则上述各能级的能值分别为 $0, h\nu, 2h\nu, \dots$, 能量标度发生了变化。

设将基态能量值指定为0后, i 能级的能值由 ϵ_i 变为 ϵ'_i , 则

$$\epsilon'_i = \epsilon_i - \epsilon_0 \quad (4-61)^*$$



若能量标度变化后配分函数用 q' 表示, 则

$$\begin{aligned} q' &= \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\epsilon'_i/kT) \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT) \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\epsilon_i/kT) \exp(\epsilon_0/kT) \\ &= q \exp(\epsilon_0/kT) \end{aligned}$$

图 4-6 振动零点能的选择对能级标度的影响

所以 $q = q' \exp(-\epsilon_0/kT)$ (4-62)*

此式虽由振动导出,但也适用于其他运动。

可见,新能量标度下的配分函数与原来的不同。新配分函数的 $\exp(-\epsilon_0/kT)$ 倍等于原配分函数,这说明能量标度改变后,配分函数值增大了。于是

$$\begin{aligned} q'_v &= q_v \exp(\epsilon_0^v/kT) \\ &= \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \exp(h\nu/2kT) \end{aligned}$$

即,新能量标度下的振动配分函数为

$$q'_v = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (4-63)^*$$

为了方便,对振动、电子运动和核运动三种配分函数,通常分别用 q'_v, q'_e 和 q'_n 代替 q_v, q_e 和 q_n 。

既然 q' 值与 q 不同,若将 q' 代入本章第六节中导出的热力学状态函数的配分函数表示式,必然对某些状态函数值产生影响。为此,当用 q' 代替 q 时,状态函数表示式应进行相应的修正。以下以离域子系为例,具体讨论零点能的选择对各状态函数的影响(定域子系可以类推)。

(1) 内能

$$\begin{aligned} U &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln(q' \exp(-\epsilon_0/kT))}{\partial T} \right)_{v,N} \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + N\epsilon_0 \end{aligned}$$

其中 $N\epsilon_0$ 与系统的 T 和 V 无关,用 U_0 表示,则上式为

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + U_0 \quad (4-64)^*$$

可见,零点能的选择将对 U 值产生影响,须在公式中增加一项 U_0 。但是零点能如何选择不

会影响 ΔU 。显然 U_0 代表全部分子都处在基态时系统的能量。

(2) 熵

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} \\
 &= Nk \ln [q' \exp(-\epsilon_0/kT)] - k \ln N! + NkT \left(\frac{\partial \ln [q' \exp(-\epsilon_0/kT)]}{\partial T} \right)_{v,N} \\
 &= Nk \ln q' - Nk \frac{\epsilon_0}{kT} - k \ln N! + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + Nk \frac{\epsilon_0}{kT} \\
 &= k \ln q'^N - k \ln N! + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} \\
 S &= k \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} \quad (4-65)^*
 \end{aligned}$$

可见, 无论用 q 还是 q' , 熵的表示式相同, 即零点能的选择对 S 不产生影响。

U 和 S 是基本函数, 由上述结论便可预言零点能选择对其他导出函数的影响。将 q 换成 q' 只是能量标度的改写, 不会对强度性质(如压力等)产生影响; 由

$$\begin{aligned}
 H &= U + pV \\
 A &= U - TS \\
 G &= U + pV - TS
 \end{aligned}$$

可知, 对 H, A, G 均会产生影响。若用 q' 代替 q , 在 H, A, G 的表示式中均应增加一项 U_0 , 具体推导如下。

(3) Helmholtz 函数

$$\begin{aligned}
 A &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -kT \ln \frac{q'^N [\exp(-\epsilon_0/kT)]^N}{N!} \\
 &= -kT \ln \frac{q'^N}{N!} - kT \ln [\exp(-\epsilon_0/kT)]^N = -kT \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \frac{\epsilon_0}{kT}
 \end{aligned}$$

即
$$A = -kT \ln \frac{q'^N}{N!} + U_0 \quad (4-66)^*$$

(4) 焓

$$\begin{aligned}
 H &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \\
 &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln [q' \exp(-\epsilon_0/kT)]}{\partial T} \right)_{v,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln [q' \exp(-\epsilon_0/kT)]}{\partial V} \right)_{T,N} \\
 &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} - NkT^2 \left[\frac{\partial (\epsilon_0/kT)}{\partial T} \right]_{v,N} \\
 &\quad + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} - NkTV \left[\frac{\partial (\epsilon_0/kT)}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + N\epsilon_0 + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} - 0
 \end{aligned}$$

即
$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \quad (4-67)^*$$

(5) Gibbs 函数

$$\begin{aligned}
G &= H - TS \\
&= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \\
&\quad - T \left[k \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \\
G &= -kT \ln \frac{q'^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \quad (4-68)^*
\end{aligned}$$

总之,零点能的选择对 S 无影响而对 U 有影响,由于 H, A, G 均与 U 有关,所以也有相应的影响。在统计热力学中通常选择处在 $0K$ 的能级作为能量的零点。

六、电子配分函数

$$\begin{aligned}
q_e &= \sum_i g_i^e \exp(-\epsilon_i^e/kT) \\
&= g_0^e \exp(-\epsilon_0^e/kT) + g_1^e \exp(-\epsilon_1^e/kT) + g_2^e \exp(-\epsilon_2^e/kT) + \dots
\end{aligned}$$

由于电子运动的能级间隔很大,除了在几千度以上的高温外,电子总是处于基态,因而各激发态的 $g_i^e \exp(-\epsilon_i^e/kT)$ 项在温度不很高的情况下均可忽略。当温度较高时,常常是在电子被激发之前分子就已经分解,所以在一般情况下:

$$q_e \approx g_0^e \exp(-\epsilon_0^e/kT)$$

若指定基态(零点能)为能量的零点,则

$$q_e' \approx g_0^e \quad (4-69)$$

对于双原子分子,除去少数例外,电子运动的基态都是非简并的,即

$$q_e' = 1 \quad (4-70)$$

少数例外是 O_2, NO 等分子,这些分子的基态是简并的,如 O_2 的 $q_e' = g_0^e = 3$; NO 的 $q_e' = g_0^e = 2$ 。

七、核配分函数

在一般的物理及化学过程中,原子核总是处于基态能级,所以核配分函数

$$q_n = g_0^n \exp(-\epsilon_0^n/kT)$$

通常将基态(零点能)选作能量的零点,则

$$q_n' = g_0^n \quad (4-71)$$

如果双原子分子中两个原子核的基态量子态分别为 $(2i_1+1)$ 个和 $(2i_2+1)$ 个,则 $g_0^n = (2i_1+1)(2i_2+1)$, 于是分子的核配分函数为

$$q_n' = (2i_1+1)(2i_2+1) \quad (4-72)$$

其中 i_1 和 i_2 为核自旋量子数。

因为在一般过程中,不涉及原子核状态的变化,所以在计算热力学量时可略去核运动。

通过本节讨论,我们可得出如下结论:

(1) 单原子理想气体,分子无转动和振动,其配分函数为

$$q' = q_1 q_2' q_3' q_4' = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V g_0^e g_0^n \quad (4-73)$$

(2) 双原子理想气体

$$\begin{aligned} q' &= q_1 q_2 q_3' q_4' q_5' \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} g_0^e g_0^n \end{aligned} \quad (4-74)$$

其中: g_0^e 通常等于 1, $g_0^n = (2i_1 + 1)(2i_2 + 1)$, 异核双原子分子 $\sigma = 1$, 同核双原子分子 $\sigma = 2$ 。

第八节 统计热力学对于理想气体的应用举例

以上简单介绍了有关独立子系的统计热力学初步知识, 现在讨论这些知识的应用。一方面说明以前由经验方法和宏观处理方法得到的重要结论, 同样可以从统计热力学中得到; 另一方面说明统计热力学对于事物的认识比热力学更深刻, 因而属于更高层次的知识。

一、理想气体状态方程的导出

据式(4-40)

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N}$$

也可写作

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T, N}$$

因为

$$q' = q_1 q_2 q_3' q_4' q_5' = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_2' q_3' q_4' q_5' = VX$$

其中 $X = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_2' q_3' q_4' q_5'$, 与体积 V 无关, 代入前式, 得

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln VX}{\partial V} \right)_{T, N} = NkT \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$

因为

$$Nk = \frac{N}{L} \cdot Lk = nR$$

其中 L 为 Avogadro 常数。所以

$$p = \frac{nRT}{V}$$

即

$$pV = nRT$$

这就是理想气体状态方程。最初是由低压气体实验总结出的经验方程, 后来统计力学从理论上推出了这一结果。

二、关于理想气体内能和热容的讨论

在热力学第一定律中,我们曾提到,理想气体的 U_m 和 $C_{v,m}$ 只是 T 的函数,而且单原子理想气体的 $C_{v,m}$ 等于常数 $(3/2)R$,而双原子理想气体的 $C_{v,m}$ 近似为常数 $(5/2)R$ 。低压气体在常温下的实验表明,以上结论确实是正确的。由统计热力学能够说明为什么存在如上规律。

1. 单原子理想气体

$$q' = q, g_0^e g_0^n \\ = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V g_0^e g_0^n$$

取 1mol 气体,则

$$\begin{aligned} U_m &= LkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + U_{0,m} \\ &= LkT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) + \ln(g_0^e g_0^n) \right] \right\}_{v,N} + U_{0,m} \\ &= LkT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T} \right)_{v,N} + U_{0,m} \\ &= LkT^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} + U_{0,m} \\ &= \frac{3}{2} RT + U_{0,m} \end{aligned} \quad (4-75)$$

此式不仅表明单原子理想气体的 U_m 只是 T 的函数,而且由公式的推导过程可知, $(3/2)RT$ 由平动配分函数而来, $U_{0,m}$ 由电子配分函数和核配分函数而来,因而实际上 $(3/2)RT$ 是平动对内能的贡献, $U_{0,m}$ 是电子运动和核运动对内能的贡献。

由式(4-75)很容易求得气体的热容

$$C_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{v,N} = \frac{3}{2} R \quad (4-76)$$

此式表明如下两点: ① 单原子理想气体的 $C_{v,m}$ 等于 $(3/2)R$ 且与 T 无关; ② 只有平动才对热容有贡献, 即当 T 升高 1K 时, 1mol 单原子理想气体吸热 $(3/2)R$ 全部用于使分子的平动运动跃迁到较高的能级上, 而不使电子运动和核运动产生这种跃迁。

2. 双原子理想气体

$$q' = q, q, q', q', q'_n \\ = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \cdot g_0^e g_0^n$$

$$\text{所以} \quad \ln q' = \ln T^{5/2} + \ln \frac{1}{1 - \exp(-\theta_v/T)} + \ln X \quad (4-77)$$

其中 X 代表前式中与 T 无关的因子连乘, 即

$$X = \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 Ik}{\sigma h^2} \cdot g_0^e g_0^n$$

取 1mol 气体, 将式(4-77)代入其内能表示式, 得

$$\begin{aligned}
 U_m &= LkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N} + U_{0,m} \\
 &= LkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln T^{5/2}}{\partial T} \right)_{v,N} - \left(\frac{\partial \ln [1 - \exp(-\theta_v/T)]}{\partial T} \right)_{v,N} \right] + U_{0,m} \\
 &= LkT^2 \left[\frac{5}{2} \frac{1}{T} + \frac{\exp(-\theta_v/T) \theta_v/T^2}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \right] + U_{0,m} \\
 &= \frac{5}{2} RT + \frac{R\theta_v \exp(-\theta_v/T)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} + U_{0,m} \\
 U_m &= \frac{5}{2} RT + \frac{R\theta_v}{\exp(\theta_v/T) - 1} + U_{0,m} \tag{4-78}
 \end{aligned}$$

此式不仅表明双原子理想气体的 U_m 只是 T 的函数, 而且由公式导出过程可知, 五种运动对内能均有贡献, 其中 $(5/2)RT$ 为平动和转动的贡献, $R\theta_v/[\exp(\theta_v/T) - 1]$ 为振动的贡献。

将上式对 T 微分, 得

$$\begin{aligned}
 C_{v,m} &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{v,N} \\
 &= \frac{5}{2} R + \frac{-\exp(\theta_v/T) \cdot (-\theta_v/T^2)}{[\exp(\theta_v/T) - 1]^2} \cdot R \\
 &= \frac{5}{2} R + \frac{R(\theta_v/T)^2 \cdot \exp(\theta_v/T)}{[\exp(\theta_v/T) - 1]^2}
 \end{aligned}$$

令 $u = \theta_v/T$, 则上式写作

$$C_{v,m} = \frac{5}{2} R + \frac{Ru^2 \exp(u)}{[\exp(u) - 1]^2} \tag{4-79}$$

可见, 对双原子理想气体, 只有平动、转动和振动对热容有贡献, 其中平动和转动的贡献为 $(5/2)R$, 振动的贡献为 $Ru^2 \exp(u)/[\exp(u) - 1]^2$ 。

在温度较低(包括室温)时, $T \ll \theta_v$, 可近似为 $u \rightarrow \infty$, 则

$$\begin{aligned}
 \frac{Ru^2 \exp(u)}{[\exp(u) - 1]^2} &\approx \frac{Ru^2}{\exp(u)} \\
 \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{Ru^2}{\exp(u)} &= \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{2Ru}{\exp(u)} = \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{2R}{\exp(u)} = 0
 \end{aligned}$$

即在较低温度时式(4-79)中右端第二项可以略去, 于是

$$C_{v,m} = \frac{5}{2} R$$

此结果表明, 在低温范围内, 可忽略振动对热容的贡献。即当温度升高 1K 时, 气体吸收 $(5/2)R$ 的热全部用于使分子的平动和转动产生跃迁, 而不影响振动。

当温度很高时, 使得 $T \gg \theta_v$, 可认为 $u = \theta_v/T \rightarrow 0$, 此时

$$\begin{aligned}
 \lim_{u \rightarrow 0} \frac{Ru^2 \exp(u)}{[\exp(u) - 1]^2} &= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R[2u \exp(u) + u^2 \exp(u)]}{2[\exp(u) - 1] \exp(u)} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(2u + u^2)}{2[\exp(u) - 1]} \\
 &= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(2 + 2u)}{2 \exp(u)} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R + Ru}{\exp(u)} = R
 \end{aligned}$$

可见,在高温范围内,振动对热容有不可忽略的固定的贡献。将此结果代入(4-79)得

$$C_{v,m} = \frac{7}{2}R$$

在中等温度时,振动对热容的贡献 $Ru^2 \exp(u)/[\exp(u)-1]^2$ 不可忽略,但其值并不固定,因此在中等温度范围内,双原子理想气体热容只能用式(4-79)表示,即 $C_{v,m}$ 表现为 T 的函数。

由上面讨论结果,我们可得出如下结论(如图 4-7 所示):

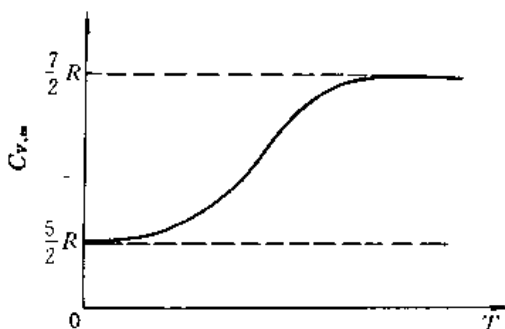


图 4-7 双原子理想气体的热容与温度的关系

- (1) 双原子理想气体的热容与 T 有关,即 $C_{v,m} = f(T)$ 。
- (2) 在温度较低时, $C_{v,m}$ 近似等于常数 $(5/2)R$,这就属于在第一定律中所指的情况。
- (3) 在温度很高时, $C_{v,m}$ 近似等于常数 $(7/2)R$ 。当允许这种近似时,温度已很高很高, $T \gg \theta$,一般物理化学过程并不涉及这种情况。

第九节 统计熵

以前我们讨论的规定熵,是以第三定律为基础,通过量热测定热容及相变热数据来计算熵值。因此,用这种方法得到的熵值也称作量热熵。

在统计热力学中,熵值由公式

$$S = k \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{v,N}$$

给出,称为统计熵。为了计算统计熵,有如下定义:

平动熵 $S_t = k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N}$

转动熵 $S_r = k \ln q_r^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N}$

振动熵 $S_v = k \ln q_v'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_v'}{\partial T} \right)_{v,N}$

电子熵 $S_e = k \ln q_e'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_e'}{\partial T} \right)_{v,N}$

核熵

$$S_n = k \ln q_n'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_n'}{\partial T} \right)_{V,N}$$

根据配分函数的析因子性质,不难得到

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n \quad (4-80)$$

即各种运动对于熵均有独立的贡献,系统的熵等于各种运动对熵贡献之加和。

任何一种气体在状态 (T, p) 时的规定熵等于该状态的熵与 $(0K, p)$ 时熵之差,即 $S(T, p) - S(0K, p)$ 。这两个状态时电子和核的运动状态相同,均处于基态,因此我们只需计算 S_t, S_r 和 S_v 。

一、平动熵

$$\begin{aligned} S_t &= k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) \right] \right\}_{V,N} \\ &= k(N \ln q_t - N \ln N + N) + NkT \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \\ &= Nk \ln q_t - Nk \ln N + \frac{5}{2} Nk \\ &= Nk \left(\ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right) \\ S_t &= Nk \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

或

$$S_t = Nk \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (4-81)$$

我们可借助平动熵的公式(4-81)讨论熵函数的一般特性,从而将热力学中的结论在更高层次上深化。

(1) 由于 $S_t \propto N$,说明熵是容量性质。当系统中有1mol气体时,则式(4-81)具体化为

$$S_{t,m} = R \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (4-82)$$

此式称作 Sacker-Tetrode 方程,用于求理想气体的摩尔平动熵。

(2) 熵与温度的关系: T 升高, S_t 值变大,熵值增加。

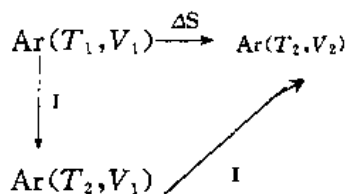
(3) 熵与体积的关系: V 增大, S_t 值变大,熵值增加。

(4) 熵与分子质量的关系: 分子质量越大,熵值越大。这是因为,分子质量越大, $\Delta \epsilon_i$ 越小,分子可能占用的能级增多。

(5) 设1mol单原子理想气体Ar由状态1 (T_1, V_1) 变化到状态2 (T_2, V_2) ,由公式(4-82)

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= S_{t,2} - S_{t,1} \\ &= \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

若用热力学方法计算此过程的 ΔS , 则通过设计可逆途径



$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

可见, 两种计算方法所得结果相同。

例 4-4 计算 Ar(g) 在 87.3K, 101325Pa 时的摩尔熵值。已知用量热法实验测得的 $S_m^\ominus(87.3\text{K}) = 129.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

解:

$$m = \frac{M}{L} = \frac{39.948 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} \text{kg} = 6.633 \times 10^{-26} \text{kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p^\ominus} = \frac{8.314 \times 87.3}{101325} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.00716 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为氩气为单原子理想气体, 所以 $S_m^\ominus = S_{i,m}^\ominus$ 。据 Sacker-Tetrode 方程

$$\begin{aligned}S_m^\ominus(87.3\text{K}) &= R \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= 8.314 \times \left\{ \ln \left[\frac{(2 \times 3.142 \times 6.633 \times 10^{-26} \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 87.3)^{3/2}}{6.023 \times 10^{23} \times (6.6262 \times 10^{-34})^3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times 0.00716 \right] + 2.5 \right\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 129.23 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

与实验结果(即量热熵)相符合。

二、转动熵

$$\begin{aligned}S_r &= k \ln q_r^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= k \ln q_r^N + NkT \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \right]_{V,N} \\ &= Nk \ln q_r + Nk = Nk(\ln q_r + 1)\end{aligned}$$

$$\text{即} \quad S_r = Nk \left(\ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1 \right) \quad (4-83)'$$

$$S_{r,m} = R \left(\ln \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1 \right) \quad (4-84)'$$

可见, 转动熵随转动惯量及温度的增大而增大。

三、振动熵

$$\begin{aligned}
 S_v &= k \ln q_v'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_v'}{\partial T} \right)_{v,N} \\
 &= k \ln \left(\frac{1}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \right)^N + NkT \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{1}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \right) \right]_{v,N} \\
 &= Nk \left(\ln \frac{1}{1 - \exp(-\theta_v/T)} + \frac{T \exp(-\theta_v/T) \cdot \theta_v/T^2}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \right)
 \end{aligned}$$

即
$$S_v = Nk \left[\frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta_v/T)] \right] \quad (4-85)^*$$

$$S_{v,m} = R \left[\frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta_v/T)] \right] \quad (4-86)^*$$

例 4-5 试计算 N_2 在 298.2K, 101325Pa 时的摩尔熵。已知 $M = 28.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_r = 2.68\text{K}$, $\theta_v = 3340\text{K}$ 。

解:

$$m = \frac{M}{L} = \frac{28.01 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} \text{ kg} = 4.651 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V_m = \frac{8.314 \times 298.2}{101325} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.02447 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 S_{t,m} &= R \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} \right\} \\
 &= 8.314 \times \left\{ \ln \left[\frac{(2 \times 3.142 \times 4.651 \times 10^{-26} \times 1.3806 \times 16^{-23} \times 298.2)^{3/2}}{6.023 \times 10^{23} \times 6.6262^3 \times 16^{-102}} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times 0.02447 \right] + 2.5 \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 150.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{r,m} &= R \left[\ln \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} + 1 \right] = R \left[\ln \frac{T}{\sigma \theta_r} + 1 \right] \\
 &= 8.314 \left[\ln \frac{298.2}{2 \times 2.68} + 1 \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{v,m} &= R \left\{ \frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta_v/T)] \right\} \\
 &= 8.314 \times \left\{ \frac{3340/298.2}{\exp(3340/298.2) - 1} - \ln[1 - \exp(-3340/298.2)] \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 1.387 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

可见与平动熵和转动熵相比, 振动熵可忽略不计

$$\begin{aligned}
 S_m &= S_{t,m} + S_{r,m} + S_{v,m} \\
 &= (150.31 + 41.73) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 192.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

而量热熵为 $191.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

为了便于比较, 将 298.15K, 101325Pa 时某些气体的统计熵($S_{m,s}$)与量热熵($S_{m,h}$)列于

表 4-5 中。可见,对于大多数气体,统计熵与量热熵能较好地符合。

表 4-5 298.15K, 101325Pa 时一些气体的统计熵与量热熵

气 体	Ne	O ₂	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	CO	NO
$S_{stat}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	146.24	205.49	205.74	213.69	186.70	197.95	211.01
$S_{cal}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	146.69	205.40	205.44	213.85	186.03	193.39	207.95

习 题

1. (1) 有三个穿黄色、二个穿灰色、一个穿蓝色制服的人一起排队,问有多少种可能的队型?

(2) 若穿黄色制服的人有三种徽章可任取一种佩带,穿灰色的可有二种徽章,而穿蓝色的可有四种徽章,问有多少种可能的队型?

2. 在公园的猴舍里陈列着三个猴和两个长臂猿,猴子有红、绿两种帽子可任戴一种,而长臂猿可在黄、灰和黑三种中选戴一种,问陈列时可出现几种不同的情况?

3. 已知三维平动子的能级公式为:

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

问当 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 9$ 和 36 时,能级的简并度各为多少? 在这两个能级之间(包括这两个能级),共有多少个平动运动状态?

4. 若取双原子分子的转动惯量 $I = 10 \times 10^{-40} \text{kg} \cdot \text{m}^2$, 则其第三与第四转动能级的能量间隔 $\Delta\epsilon$ 等于多少?

5. 设有一个粒子系统由三个线性谐振子组成,系统的能量为 $(11/2)h\nu$, 三个振子分别绕定点 a, b, c 振动,求各种分布的能级分布数和微观状态数以及粒子系统的总微观状态数。

6. 一个系统中有四个可分辨的粒子,这些粒子许可的能级有 $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \omega, \epsilon_2 = 2\omega, \epsilon_3 = 3\omega$, 其中 ω 为某种能量单位。当系统的总能量为 2ω 时,试计算:

(1) 若各能级非简并,则系统可能的微观状态数为多少?

(2) 如果各能级的简并度为 $g_0 = 2, g_1 = 3, g_2 = 3$, 则系统可能的微观状态数又为多少?

7. 设有 6 个可辨粒子分配于三个能级 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$, 其中 $n_0 = 3, n_1 = 2, n_2 = 1$ 。

(1) 若不考虑能级的简并度,可能的微观状态数为多少?

(2) 若各能级的简并度分别为 $g_0 = 4, g_1 = 3, g_2 = 1$, 可能的微观状态数又为多少?

(3) 若粒子不可分辨,问题(1)和(2)应如何考虑,可能的微观状态数各为多少?

8. 已知函数 $f = x^2 + y^2$, 求满足方程 $2x - y = 3$ 且使函数 f 为极值时的 x, y 值。

9. 设有一个由五个矩形围成的没有顶面的铁皮桶,其体积 $V = abc = 2000 \text{cm}^3$, 式中 a, b, c 分别为桶的长、宽、高。已知 $c = 20 \text{cm}$, 求当铁皮面积 $A = ab + 2bc + 2ac$ 为最小时,铁桶的长和宽各为多少?

10. 设有一个圆柱形铁皮筒,体积为:

$$V = \pi R^2 L = 1000 \text{cm}^3$$

铁皮面积为 $A = 2\pi R^2 + 2\pi RL$, 试问当铁皮面积为最小时,圆柱半径 R 和高 L 之间有何关系? 并计算至少需要消耗多大面积的铁皮?

11. 试证明,对定域子系, Boltzmann 分布的微观状态数公式为:

$$\ln Z = \ln [g^N \exp(U/kT)]$$

其中 q 是分子配分函数, $U = \sum n_i \epsilon_i$, 并证明零点能的选择不影响上式的成立。

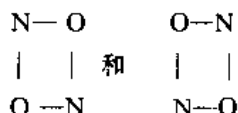
12. 用量热法测得的 CO 气体熵值与统计热力学的计算结果不一致, 这是由于在 0K 时 CO 分子在其晶体中有两种可能的取向(CO 或 OC), 因此不符合热力学第三定律, 即 0K 时标准熵值不为零。试求算 CO 晶体在 0K 时的摩尔熵值为若干?

13. 证明对于离域子系, 最可几分布的分布数也是

$$n_i^* = \frac{N}{q} g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$$

14. 当热力学系统的熵值增加 $0.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 时, 系统的微观状态数要增加多少倍?

15. 一氧化氮晶体是由生成二聚物的 N_2O_2 分子组成, 该分子在晶格中可以有两种随机的取向, 试计算 1mol NO 在 0K 时的熵值。



16. HCl 分子的振动能级间隔是 $5.94 \times 10^{-20}\text{J}$, 计算在 298.2K 时, 某一能级与其较低一能级上分子数的比值。对于 I_2 分子, 振动能级间隔是 $0.43 \times 10^{-20}\text{J}$, 试作同样的计算(已知振动能级均为非简并的)。

17. 某分子的两个能级的能量分别为 $\epsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21}\text{J}$, $\epsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21}\text{J}$, 相应的简并度 $g_1 = 3$, $g_2 = 5$, 在由该分子组成的系统中, 试分别计算下列条件下的分布数之比 n_1/n_2 。

(1) 温度为 300K; (2) 温度为 3000K。

18. 某系统的第一电子激发态能量比基态高 $400\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而且这两个能级都是非简并的, 计算分配于此激发态的分子数占总分子数 10% 时温度应为多高?

19. 试证明, 对于理想气体熵也可以表达为:

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{p, N}$$

因此焓也可以表示为:

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{p, N}$$

20. 在通常情况下, 电子能级间隔 $\Delta\epsilon^e = 100kT$, 求相应的 Boltzmann 因子 $\exp(-\Delta\epsilon^e/kT)$ 。若选择 $\epsilon_0^e = 0$, 能级简并度为 g_0^e , 求电子配分函数 q_e^e 。

21. 证明 1mol 理想气体:

$$(1) G_m = -RT \ln \frac{q'}{N} + U_m(0\text{K})$$

$$(2) H_m = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{p, N} + U_m(0\text{K})$$

22. 根据公式 $q_v^e = \frac{1}{1 - \exp(-hc\nu/kT)}$ 计算 N_2 在 300K 及 1000K 时的振动配分函数, 式中波数 $\bar{\nu} = 236000\text{m}^{-1}$ 。并计算 N_2 在 300K 时, 在振动能级 v 为 0 和 1 时的粒子分布分数 n_v/N 。

23. 求算 298.2K, 101325Pa 时, 1mol NO 气体中分子的平均配分函数 q_t 及平均熵值。

24. 证明理想气体分子的平均配分函数可写作:

$$q_t = 1.879 \times 10^{25} \times (M_r \{T\})^{3/2} \times \{V\}$$

式中 M_r 为理想气体的相对分子质量; $\{T\}$, $\{V\}$ 分别为理想气体的温度和体积的数值。

25. 试证明, 对理想气体, 摩尔平均熵可表示为:

$$S_{t, m} = \frac{5}{2} R \ln \{T\} - R \ln \{p\} + \frac{3}{2} R \ln M_r + 86.14\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式中 T , p 分别为理想气体的温度和压力, M_r 为相对分子质量。计算 298.2K, 101325Pa 时氮的摩尔平均

熵,并与实验值 $146.4\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 比较。

26. 证明无结构理想气体在任何温度区间内,当温度变化相同,压力保持不变时的熵变是体积保持不变时熵变的 $5/3$ 倍。

27. 计算 H_2 , N_2 和 NO 分子在 300K 时的转动配分函数 q_r 。这个值的物理意义是什么? q_r 有没有量纲?(所需数据请自己查阅)。

28. 已知 HBr 分子在转动基态上的平均核间距离 $r = 1.414 \times 10^{-10}\text{m}$,求 HBr 分子的转动惯量、转动特征温度、 298K 时的转动配分函数以及 HBr 气体的摩尔转动熵。

29. 证明,双原子分子的转动熵可表示为:

$$S_{r,m} = R(\ln\langle I \rangle + \ln\langle T \rangle - \ln\sigma + B)$$

其中 B 为常数。已知 SI 单位制中转动惯量 I 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^2$,试求 B 的值。

30. 证明分子振动对系统摩尔内能的贡献为:

$$[U_m - U_m(0\text{K})]_v = \frac{RTx}{\exp(x) - 1}$$

其中 $x = h\nu/kT$ 。

31. 已知 CO 分子的基态振动波数 $\bar{\nu} = \nu/c = 216800\text{m}^{-1}$,求 CO 分子的振动特征温度、 298.2K 时的振动配分函数 q_v 和 q'_v 以及该气体的摩尔振动熵值。

32. 从熵的统计意义定性判断下列过程中系统的熵变情况:

- (1) 水蒸汽冷凝成水;
- (2) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$;
- (3) 乙烯聚合成聚乙烯;
- (4) 气体在催化剂上吸附。

第五章 溶液热力学

本章中我们将讨论热力学对于多组分系统的应用,通过引入一个重要概念——化学势,来讨论溶液的性质。另外,介绍物质标准状态的选择以及处理溶液问题的方法。在生产、科研及人类的生活中,溶液是广泛存在的,是大家所十分熟悉的对象。

第一节 溶液的特点及组成表示法

一、溶液的特点

两种或两种以上的物质相混合,如果每一种物质都以分子、原子或离子的形式分散到其他物质当中,则这样的混合物便构成溶液。由于组成溶液的物质以分子分散程度相互混合,所以溶液的性质均匀,任何溶液都是多组分均相。气体混合物是气态溶液,有时在一定条件下多种不同的固体(例如 Au 和 Ag)也可构成溶液,这种固态溶液称为固溶体。本章讨论的溶液是液态溶液,主要讨论非电解质溶液。关于电解质溶液,以后将专门讨论。

作为由多种物质构成的均相系统,溶液的组成能够在一定范围内变化。因此,溶液是组成可变的系统。

为了方便,我们将溶液中的一种物质叫做溶剂,通常用 A 表示,而将其他物质叫做溶质,用 B 表示。溶剂和溶质只是一种人为的区分,有时两者并无严格界限。对于气体或固体溶于某液体构成的溶液,习惯上将液体叫做溶剂,而将溶于其中的气体或固体叫做溶质;如果是两种液体构成的溶液,则称其中量多的液体叫溶剂,量少的液体叫溶质。

二、溶液组成的习惯表示方法

溶液的组成是溶液系统的状态函数,是描述溶液的重要变量之一。溶液组成的表示方法很多,最常用的有以下四种:

1. 物质的量分数(也称摩尔分数) 溶液中物质 B 的物质的量分数定义为

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad (5-1)$$

此式中 B 不仅指溶质,而代表溶液中的任一物质。显然

$$\sum_B x_B = 1 \quad (5-2)$$

2. 质量摩尔浓度 溶质 B 的质量摩尔浓度是指 1kg 溶剂中所溶解的 B 的物质的量:

$$b_B = \frac{n_B}{n_A M_A} \quad (5-3)$$

其中 M_A 是溶剂 A 的摩尔质量,单位 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以质量摩尔浓度 b_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3. 物质的量浓度 物质 B 的物质的量浓度是指 1m^3 溶液中所含 B 的物质的量:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (5-4)^*$$

式中 V 是溶液的体积, 单位用 m^3 , 所以物质的量浓度 c_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

4. 质量分数 物质 B 的质量分数是指溶液中所含 B 的质量与溶液的总质量之比:

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \quad (5-5)^*$$

$$\sum_B w_B = 1 \quad (5-6)$$

浓度是溶液系统的强度性质, 与溶液的量无关, 这为同一溶液中各种不同标度的浓度之间进行换算提供了方便, 只要取合适量的溶液就可进行简捷换算。

例 5-1 (1) 试求 $x_B = 0.0177$ 的乙醇水溶液的质量摩尔浓度 b_B ; (2) 已知乙醇质量分数为 0.044 的溶液的密度 $\rho = 992\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求此水溶液的 c_B 。

解: (1) 取 1mol 溶液, 则其中含 B (即 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 和 A (即 H_2O) 分别为 0.0177mol 和 0.9823mol ,

$$\begin{aligned} b_B &= \frac{0.0177\text{mol}}{0.9823\text{mol} \cdot M_A} \\ &= \frac{0.0177}{0.9823 \times (18 \times 10^{-3})} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 取 100g 溶液, 则其中含 B 为 $(4.4/46)\text{mol}$, 溶液体积为 $(0.1/992)\text{m}^3$,

$$c_B = \frac{4.4/46}{0.1/992} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 948\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

当溶液很稀时, $n_A + n_B \approx n_A$, $n_B/n_A \approx x_B$, $\rho \approx \rho_A^*$, 其中 ρ 和 ρ_A^* 分别代表溶液的密度和纯溶剂的密度, 于是

$$\begin{aligned} b_B &= \frac{n_B}{n_A M_A} \approx \frac{1}{M_A} x_B \\ c_B &= \frac{n_B}{(n_B M_B + n_A M_A)/\rho} \approx \frac{n_B \rho_A^*}{n_A M_A} \approx \frac{\rho_A^*}{M_A} x_B \\ w_B &= \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_A M_A} \approx \frac{n_B M_B}{n_A M_A} \approx \frac{M_B}{M_A} x_B \end{aligned}$$

可见, 在很稀的溶液中, 各种浓度都与 x_B 成正比。

第二节 偏摩尔量

一、质点数目可变系统的状态描述

敞开系统是质点数目可变的系统, $dn_B \neq 0$ 。封闭系统, 通过以下过程也会使质点数目发生变化: ① 相变。虽然整个系统不与环境变换物质, 但对于一个具体的相, 物质的量却是改变的。例如, 在相变过程中, 有 2mol 的物质 B 由 α 相进入 β 相, 则此过程 α 相减少了 2mol B, 而 β 相增加了 2mol B。由于热力学是宏观科学, 只注意系统的初末状态, 于是这

一过程可以这样解释:有 2mol 物质 B 由 α 相(系统的一部分)传给环境,同时有 2mol 物质 B 从环境进入系统的 β 相中,因此,有相变的封闭系统相当于敞开系统。② 化学变化。化学变化会使系统的组成发生变化。例如,系统中发生 1mol 反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$,从宏观上可作如下解释:在上述过程中,有 2mol NH_3 由系统传给环境,同时有 3mol H_2 和 1mol N_2 从环境进入系统,即有化学反应发生的系统相当于敞开系统。由此看来,组成改变实际上是质点数目改变,所以组成改变的封闭系统其状态的描述与敞开系统相同,即应该将 n_B 作为变量。

溶液是组成可以变化的系统,其容量性质不仅决定于 T 和 p ,而且还决定于溶液中各物质的量。这一点与以前我们讨论的组成固定系统不同。1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的体积可描述为

$$V = V(T, p)$$

但对由 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 组成的 1mol 溶液,则必须描述为

$$V = V[T, p, n(\text{H}_2\text{O}), n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$$

这一点是不难理解的。例如 0.1mol $\text{H}_2\text{O} + 0.9\text{mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 0.5mol $\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 同样都是 1mol 溶液,但体积不同。其他容量性质也是如此。

一般来说,对于一个多组分均相系统,它的任一个容量性质 Z 应该描述为

$$Z = f(T, p, n_B, n_C, \dots) \quad (5-7)$$

其中 n_B, n_C, \dots 分别为物质 B, C, ... 的物质的量。如果系统中共有 k 种物质,则式(5-7)中共有 $(k+2)$ 个独立变量。例如由物质 A 和 B 构成的溶液系统,式(5-7)为

$$Z = f(T, p, n_A, n_B)$$

对于一个含有 k 种物质的均相系统,其强度性质固然可以用式(5-7)中的各变量描述,但由于强度性质与系统中所含物质的量($n_B + n_C + \dots$)无关,所以通常选浓度为自变量,例如溶液的密度描述为

$$\rho = \rho(T, p, x_B, x_C, \dots) \quad (5-8)$$

由于其中 x_B, x_C, \dots 诸量满足归一化条件,它们只有 $(k-1)$ 个是独立的,所以函数 ρ 中共包括有 $(k+1)$ 个独立变量。也就是说,对于由 k 种物质构成的多组分均相系统,强度性质用 $(k+1)$ 个独立变量描述。例如由物质 A 和 B 构成的溶液系统,其任意强度性质 Y 应该描述为

$$Y = f(T, p, x_B)$$

或

$$Y = f(T, p, x_A)$$

二、偏摩尔量

对多组分均相系统,常用到的容量性质有 U, H, S, A, G, V 等,下面我们以 V 为例进行讨论。据式(5-7)

$$V = V(T, p, n_B, n_C, \dots)$$

所以 V 的微分为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C, \dots} dp + \sum_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} dn_B$$

在等温等压条件下,变为

$$dV = \sum_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} dn_B$$

此式的意义是,在等温等压条件下,当组成发生微小变化时所引起系统体积的变化。

为了方便,我们定义

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} \quad (5-9)^*$$

V_B 称为系统中物质 B 的偏摩尔体积。它的物理意义是在等温等压下往巨大均相系统中单独加入 1mol 物质 B 时系统体积的变化。这里所说“巨大均相系统”是指 1mol B 的加入不致使系统的浓度发生变化,因此 V_B 也可理解为,在处于一定温度、压力和浓度的溶液中,1mol 物质 B 对于溶液体积的贡献。应该说明,在一般情况下, V_B 不等于纯 B 的摩尔体积 $V_{m,B}$

定义式(5-9)*中,导函数的下标是 T, p, n_C, \dots ,若改变下标,则不是偏摩尔体积。由此式不难看出 V_B 是状态函数。由于 V 是系统中物质的量的一次齐函数,所以 V_B 是物质的量的 0 次齐函数,即 V_B 是系统的强度性质,因而 V_B 与系统的大小无关,只决定于系统的温度、压力和浓度,即

$$V_B = V_B(T, p, x_B, x_C, \dots)$$

由此看来, V_B 是溶液的性质,而 $V_{m,B}$ 是纯 B 的性质,因此二者不可混为一谈。

对于纯物质 B,偏摩尔体积等于摩尔体积,即

$$V_B^* = V_{m,B} \quad (5-10)$$

这里符号“*”表示纯物质。

对于溶液,在 x_B 值较高的范围内, V_B 随溶液中 B 含量的提高越来越接近 $V_{m,B}$,因而在不太浓的溶液中溶剂 A 的偏摩尔体积可以用其摩尔体积来近似,即

$$V_A \approx V_{m,A} \quad (5-11)$$

除偏摩尔体积以外,均相系统的其他容量性质都有相应的偏摩尔量,例如,

偏摩尔内能 $U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots}$

偏摩尔焓 $H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots}$

偏摩尔熵 $S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots}$

偏摩尔 Helmholtz 函数 $A_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots}$

偏摩尔 Gibbs 函数 $G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots}$

等等。上面对于偏摩尔体积的讨论,同样适用于其他偏摩尔量。偏摩尔量是研究多组分系统的重要热力学量,对它们的定义必须有确切的认识,切不可把任意一个对物质的量的偏导数随意当作偏摩尔量。

三、偏摩尔量的集合公式

一般说来,除质量及物质的量以外,溶液的某个容量性质不等于纯态的溶剂和溶质的该性质之和。如图 5-1,在指定的温度 T 和压力 p 下,纯溶剂的体积是 $V^*(A, T, p)$, 纯溶质的体积是 $V^*(B, T, p)$, 混合后溶液的体积是 $V(\text{sln}, T, p)$, 其中符号“sln”代表溶液, 则

$$V(\text{sln}, T, p) \neq V^*(A, T, p) + V^*(B, T, p)$$

即

$$\Delta_{\text{mix}}V \neq 0$$

实验表明, 298.15K, 101325Pa 下将 100mL 水与 100mL 乙醇相混合, 得到的溶液不是 200mL 而是 190mL。这是由于混合后水分子和乙醇分子间的相互作用与混合前同种分子间的相互作用不同, 使得水和乙醇对于溶液体积的贡献与它们纯态时的体积不同所造成的。



图 5-1 溶液的体积不等于纯态溶剂和溶质的体积之和

由此看来, 将一定量的物质 B 加入溶液中, 溶液某容量性质的变化并不等于所加入物质 B 的该性质。在加入之前, 每个 B 的分子只受到周围 B 分子的相互作用, 平均为 f_{B-B} , 在溶液中 B 分子主要受到溶剂分子的包围, B 分子与周围溶剂分子的相互作用平均为 f_{B-A} 。如果 $f_{B-B} \neq f_{B-A}$, 就造成物质 B 对于溶液某容量性质(如 U)的贡献与纯 B 的该性质不同。

在理想气体混合物中, 由于分子间无相互作用, 除体积以外, 其他容量性质都可以按照组分进行加和。例如, 混合气体的内能等于其中各种气体的内能相加(混合气体的熵等于其中各种气体的熵相加) 如图 5-2 所示, 其中 p_A 和 p_B 分别为混合气体中 A 和 B 的分压, 则

$$U = U(A, T, p_A) + U(B, T, p_B)$$

$$S = S(A, T, p_A) + S(B, T, p_B)$$

但是, 对于实际气体混合物和溶液却不能按照组分这样加和。

在温度和压力固定的条件下, 溶液的体积

$$V = V(n_B, n_C, \dots)$$

因为 V 是容量性质, 所以这个函数是一次齐函数。根据齐函数 Euler 定理, 得

$$n_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} + n_C \left(\frac{\partial V}{\partial n_C} \right)_{T, p, n_B, \dots} + \dots = 1 \cdot V$$

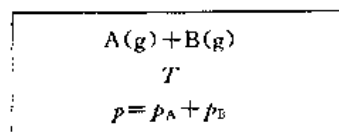


图 5-2 理想气体混合物的容量性质可以按组分加和

$$\text{即} \quad \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} V_{\text{B}} = V \quad (5-12)^*$$

此式称为偏摩尔体积的集合公式。其中 $n_{\text{B}} V_{\text{B}}$ 代表溶液中物质 B 对于溶液体积的贡献。这就表明,溶液的体积等于溶液中各种物质对于溶液体积贡献的集合。每一种物质对于溶液的体积贡献不等于它单独存在(即纯态)时的体积。

其他偏摩尔量都有相应的集合公式,例如 $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} U_{\text{B}} = U$, $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} = H$, $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}} = S$, $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} A_{\text{B}} = A$, $\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} G_{\text{B}} = G$ 等。集合公式是任意均相系统处在平衡状态时所服从的关系,因此它们是状态方程。

四、Gibbs-Duhem 公式

溶液的任一个容量性质 Z 可表示为 $Z = Z(T, p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots)$, 则

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} dp + \sum_{\text{B}} Z_{\text{B}} dn_{\text{B}} \quad (5-13)$$

其中 Z_{B} 为物质 B 的偏摩尔量。

另外,由集合公式 $Z = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} Z_{\text{B}}$ 两端微分得

$$dZ = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} dZ_{\text{B}} + \sum_{\text{B}} Z_{\text{B}} dn_{\text{B}} \quad (5-14)$$

比较式(5-13)和(5-14)得

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} dZ_{\text{B}} = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} dp$$

此式称作 Gibbs-Duhem 公式。将其应用于等温等压过程,则

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} dZ_{\text{B}} = 0 \quad (5-15)^*$$

式(5-15)* 是等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式。它是在等温等压条件下溶液组成变化过程中应遵守的关系式。它具体描述溶液中各种物质偏摩尔量之间的关系。此式表明,对于只有一种溶质的溶液(也称二元溶液),两个偏摩尔量具有相关性,只要知道了一个,就可以求出另一个。

对于二元溶液,式(5-15)为

$$n_{\text{A}} dZ_{\text{A}} + n_{\text{B}} dZ_{\text{B}} = 0 \quad (5-16)^*$$

两端同除以 $(n_{\text{A}} + n_{\text{B}})$, 得

$$x_{\text{A}} dZ_{\text{A}} + x_{\text{B}} dZ_{\text{B}} = 0 \quad (5-17)^*$$

式(5-17)两端除以 dx_{A} , 得

$$x_{\text{A}} \left(\frac{\partial Z_{\text{A}}}{\partial x_{\text{A}}} \right)_{T, p} + x_{\text{B}} \left(\frac{\partial Z_{\text{B}}}{\partial x_{\text{A}}} \right)_{T, p} = 0 \quad (5-18)^*$$

式(5-17)两端除以 dx_{B} , 得

$$x_{\text{A}} \left(\frac{\partial Z_{\text{A}}}{\partial x_{\text{B}}} \right)_{T, p} + x_{\text{B}} \left(\frac{\partial Z_{\text{B}}}{\partial x_{\text{B}}} \right)_{T, p} = 0 \quad (5-19)^*$$

式(5-16)* ~ (5-19)* 都称作二元溶液的 Gibbs-Duhem 公式,它们是研究二元溶液中溶剂

和溶质相互关系的依据。

* 五、偏摩尔量的测量

溶液的有些偏摩尔量可以由实验测量,下面以二元溶液的偏摩尔体积为例简单讨论偏摩尔量的测量与计算。

因为溶液中只有溶剂 A 和一种溶质 B,因而溶液中溶质的偏摩尔体积可表示为

$$V_B = V_B(T, p, x_B)$$

或

$$V_B = f(T, p, b_B)$$

因此,在常温常压下,只需通过实验,将偏摩尔体积表示成浓度的函数。一般有下列两种方法:

1. 向固定量的溶剂中逐次加入定量的溶质,分别测量各种不同浓度溶液的体积 V 。将实验结果绘成曲线,如图 5-3 所示,其中 n_B 是溶液中所含溶质 B 的物质的量。曲线上任意一点的斜率 $(\partial V / \partial n_B)_{T, p, n_A}$ 即是该点溶液中的 V_B , 然后再将各点的 V_B 对浓度绘图就可得到 V_B - b_B 关系。

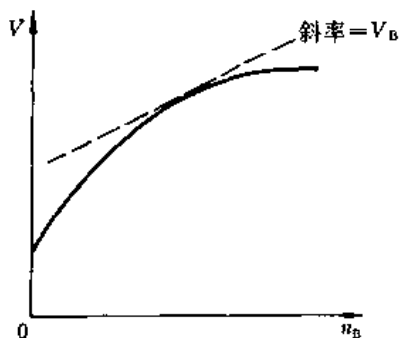


图 5-3 在等温等压和相同 n_A 的条件下溶液体积与 n_B 的关系

如果溶剂 A 的质量固定为 1kg, 则溶液中所含的 n_B 与质量摩尔浓度 b_B 的数值相等, 即 $\{n_B\} = \{b_B\}$, 其中 $\{n_B\}$ 和 $\{b_B\}$ 分别代表 n_B 和 b_B 的数值。此时, 在大量实验的基础上往往可以将溶液的体积与 b_B 的关系用具体的函数形式 $V = f(b_B)$ 表示出来, 显然此函数的导数就是 B 的偏摩尔体积。

例 5-2 在常温常压下, 含有 1kg 水的 NaCl 水溶液的体积与溶液浓度 b_B 的关系为

$$V/\text{cm}^3 = 1002.93 + 23.189b_B/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + 2.197(b_B/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{3/2} - 0.178(b_B/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^2$$

试求 $b_B = 0.50 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液中 NaCl 和 H_2O 的偏摩尔体积 V_B 和 V_A 。

解: 上述函数是等温等压和相同 n_A 条件下的实验结果, 其中 $n_A = 1 \text{kg} / M_A$ 。式中的 b_B 与 n_B 在数值上相等, 所以

$$\begin{aligned} V_B/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \\ &= 23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197 (b_B/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2} - 2 \times 0.178 b_B/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

当 $b_B = 0.5 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时

$$\begin{aligned} V_B &= \left(23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197 \times 0.5^{1/2} - 2 \times 0.178 \times 0.5 \right) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 25.340 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为 $V = n_A V_A + n_B V_B$

所以
$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A}$$

由此可得 $V_A = 18.045 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 截距法。通过实验直接绘图,同时求出 V_A 和 V_B 。

为了方便起见,定义溶液的摩尔体积 $V_m = V/(n_A + n_B)$,则 V_m 可通过实验直接测定。将集合公式

$$V_m = x_A V_A + x_B V_B \quad (5-20)$$

对 x_B 微分,得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = -V_A + x_A \left(\frac{\partial V_A}{\partial x_B} \right)_{T,p} + V_B + x_B \left(\frac{\partial V_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$$

据式(5-19)

$$x_A \left(\frac{\partial V_A}{\partial x_B} \right)_{T,p} + x_B \left(\frac{\partial V_B}{\partial x_B} \right)_{T,p} = 0$$

代入前式得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = V_B - V_A \quad (5-21)$$

然后解式(5-20)和(5-21)组成的联立方程组,得

$$\begin{cases} V_A = V_m - x_B \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} & (5-22) \\ V_B = V_m + x_A \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} & (5-23) \end{cases}$$

下面讨论式(5-22)和(5-23)如何从图上表示出来。将实验测得不同 x_B 时的 V_m 画在图 5-4 上,即曲线 CD。曲线上任意一点 O 代表任一浓度为 x_B 的溶液,过 O 作曲线的切线交两纵轴于 E、F。直线 EF 的斜率即为 $(\partial V_m / \partial x_B)_{T,p}$ 。过 O 做水平直线交两纵轴于 G、H,则 $AG = BH = V_m$, $OG = x_B$, $OH = 1 - x_B = x_A$ 。

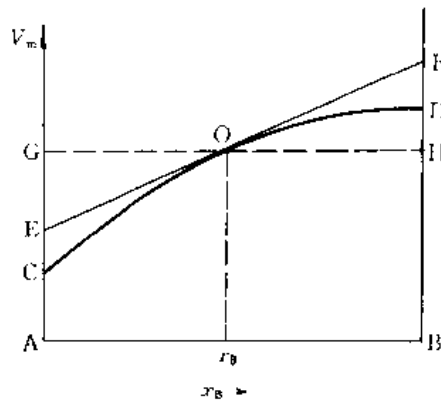


图 5-4 截距法求偏摩尔量

显然式(5-22)中的 $x_B \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = GE$,

式(5-23)中的 $x_A \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = FH$,因此

$$V_A = V_m - x_B \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = AG - EG = AE$$

$$V_B = V_m + x_A \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B} \right)_{T,p} = BH + FH = BF$$

AE 和 BF 分别是切线 EF 在两个坐标轴上的截距。因此,只需将实验结果绘成 $V_m - x_B$ 图,在某溶液所对应的点处作曲线的切线,切线在两纵轴上的截距就分别等于该溶液中 A 和 B 的偏摩尔体积。

第三节 化学势

一、化学势的定义

在偏摩尔量中,偏摩尔 Gibbs 函数最有用,我们将它定义为化学势,用符号 μ 表示,因此,均相系统中物质 B 的化学势为

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} \quad (5-24)^*$$

μ_B 的意义是,在等温等压且除 B 以外的其他物质的量均不改变的条件下,往一巨大均相系统中单独加入 1mol 物质 B 时,系统的 Gibbs 函数的变化。在指定 T, p 和浓度的溶液中, μ_B 表示 1mol 物质 B 对于溶液 G 的贡献的大小。

根据式(5-8), μ_B 是 T, p 及浓度的函数,即

$$\mu_B = \mu_B(T, p, x_B, x_C, \dots)$$

化学势的集合公式为

$$G = \sum_B n_B \mu_B \quad (5-25)$$

化学势在等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式为

$$\sum_B n_B d\mu_B = 0 \quad (5-26)$$

或

$$\sum_B x_B d\mu_B = 0 \quad (5-27)$$

二、敞开系统的基本关系式和化学势的其他形式

在第三章中我们所讨论的封闭系统的基本关系式(即 Gibbs 公式)只适用于组成不变的系统,对于敞开系统或有实际相变、混合和化学反应的封闭系统是不适用的。

对于多组分均相系统

$$G = G(T, p, n_B, n_C, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C, \dots} dp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (5-28)$$

其中右端三项依次代表 T 的变化所引起的 G 的改变、 p 的变化所引起的 G 的改变和组成的变化所引起的 G 的改变。由于比原来的公式 $dG = -SdT + Vdp$ 多了一项 $\sum_B \mu_B dn_B$, 所以式(5-28)适用于敞开系统或组成变化的封闭系统。

对多相系统,式(5-28)适用于其中任意一相,但由于系统的 Gibbs 函数等于各相的 Gibbs 函数相加

$$G = G(\alpha) + G(\beta) + \dots$$

所以

$$dG = dG(\alpha) + dG(\beta) + \dots$$

而其中 $dG(\alpha), dG(\beta)$ 等都服从式(5-28)。从这个意义上说,式(5-28)适用于多相系统,但此时 $\sum_B \mu_B dn_B$ 应为 $\sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \sum_B \mu_B(\beta) dn_B(\beta) + \dots$ 。原则上,一个有相变、混合或化学反应的系统的 ΔG 可以由此式计算。例如,在等温等压条件下系统中发生某化学反应后的 Gibbs 函数变为

$$\Delta G = \sum_B \int_{n_{B,1}}^{n_{B,2}} \mu_B dn_B$$

这里 $n_{B,1}$ 和 $n_{B,2}$ 分别代表反应前后系统中物质 B 的物质的量。

由以上讨论可以看出,式(5-28)中的 $\sum_B \mu_B dn_B$ 代表封闭系统中混合过程、相变过程和化学反应本身所引起的系统 G 的改变。

由第二定律的知识可知,式(5-28)只适用于无非体积功的过程。

同理,若令 $U = U(S, V, n_B, n_C, \dots)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B, n_C, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B, n_C, \dots} dV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C, \dots} dn_B$$

即
$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C, \dots} dn_B \quad (5-29)$$

令 $H = H(S, p, n_B, n_C, \dots)$, 则

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C, \dots} dn_B \quad (5-30)$$

令 $A = A(T, V, n_B, n_C, \dots)$, 则

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C, \dots} dn_B \quad (5-31)$$

由定义式 $G = U + pV - TS$, 两端取微分得

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

将式(5-29)代入上式,整理后得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C, \dots} dn_B \quad (5-32)$$

比较式(5-28)和(5-32),得

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C, \dots} \quad (5-33)^*$$

用同样的方法可以证明

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C, \dots} \quad (5-34)^*$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C, \dots} \quad (5-35)^*$$

由此可以看出, $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C, \dots}$, $(\partial A / \partial n_B)_{T, V, n_C, \dots}$, $(\partial U / \partial n_B)_{S, V, n_C, \dots}$ 和 $(\partial H / \partial n_B)_{S, p, n_C, \dots}$ 都是物质 B 的化学势 μ_B 。因为物质 B 的化学势是状态函数,对于确定的系统只有唯一值,因而以上四个偏微商只是化学势 μ_B 的不同形式。

通过以上讨论,可将式(5-28)~(5-31)集中写于下面:

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (5-35a)^*$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (5-35b)^*$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (5-35c)^*$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (5-35d)^*$$

这样一组关系式称为敞开系统的基本关系式,它们的使用及意义已在前面讨论过。

三、化学势决定传质过程的方向和限度

相变是物质由一个相向另一个相的传递过程;流体流动是物质由高压区域向低压区域的传递过程;扩散是物质由高浓区向低浓区的传递过程;化学反应可以看作是物质由反应物一侧向产物一侧的传递过程。以上过程可统称为广义传质过程。下面,我们以相变和化学反应为例,讨论化学势在传质过程中的作用。

如图 5-5,有一巨大系统由 α 和 β 两相组成。在等温等压条件下有 1mol 物质 B 由 α 相进入 β 相,则系统中发生如下变化



在此过程中 α 相中少了 1mol B; $\Delta n_B(\alpha) = -1\text{mol}$; β 相中增加了 1mol B, $\Delta n_B(\beta) = 1\text{mol}$ 。由于系统巨大,两相中的物质都足够多,以致 1mol B 的变化几乎不影响两相的浓度,因此两相中各物质的化学势没有变化。根据式(5-28),此过程中系统的 Gibbs 函数变为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G(\alpha) + \Delta G(\beta) \\ &= \mu_B(\alpha)\Delta n_B(\alpha) + \mu_B(\beta)\Delta n_B(\beta) \\ &= [\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha)]\text{mol} \end{aligned}$$

由于该过程是等温等压且无非体积功的过程,所以

$$\Delta G \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

于是

$$\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha) \leq 0$$

即

$$\mu_B(\alpha) \geq \mu_B(\beta) \quad \left(\begin{array}{l} > \text{B}(\alpha) \rightarrow \text{B}(\beta) \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

此结论告诉我们:在等温等压且无非体积功的条件下,物质自发地由化学势较高的相向化学势较低的相传递。当相平衡时,每一种物质在各相中的化学势相等。 $\Delta\mu_B$ 是物质 B 在相间传质的动力。

下面讨论化学反应。设一巨大反应器中装有大量的 $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的气体混合物,在等温等压下发生 1mol 反应 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 。由于系统巨大,1mol 上述反应几乎

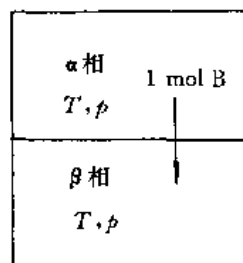


图 5-5 化学势在相变过程中的作用

不改变各气体的化学势(因为 T, p 和浓度均未变化)。在此过程中系统中 $\Delta n(\text{H}_2) = -3\text{mol}, \Delta n(\text{N}_2) = -1\text{mol}, \Delta n(\text{NH}_3) = 2\text{mol}$, 由基本关系式可求得系统 G 的变化为

$$\begin{aligned}\Delta G &= \mu(\text{H}_2)\Delta n(\text{H}_2) + \mu(\text{N}_2)\Delta n(\text{N}_2) + \mu(\text{NH}_3)\Delta n(\text{NH}_3) \\ &= \{2\mu(\text{NH}_3) - [\mu(\text{N}_2) + 3\mu(\text{H}_2)]\}\text{mol}\end{aligned}$$

因为是等温等压且 $W' = 0$ 的过程, 所以 $\Delta G \leq 0$, 即

$$2\mu(\text{NH}_3) - [\mu(\text{N}_2) + 3\mu(\text{H}_2)] \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

即
$$\mu(\text{N}_2) + 3\mu(\text{H}_2) \geq 2\mu(\text{NH}_3) \quad \left\{ \begin{array}{l} > \text{反应 } 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 \text{ 自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

此结论表明: 在等温等压且无非体积功的条件下, 化学反应自发地朝着化学势降低的方向。化学平衡时两侧的化学势相等, $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$, 因此反应前后的化学势之代数和 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 是化学反应(传质)的动力。

由此可见, 在等温等压且无非体积功的条件下, 传质过程总是朝着化学势降低的方向, 传质的限度是化学势相等。对于等温等容且无非体积功条件下的传质过程又如何呢?

由 Clausius 不等式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

如果等温等容且 $\delta W' = 0$, 则

$$dS \geq \frac{\delta Q_V}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

即
$$dS \geq \frac{dU}{T} \quad (5-36)$$

由基本关系式知, 等温等容且 $\delta W' = 0$ 的过程

$$dU = TdS + \sum_B \mu_B dn_B$$

代入式(5-36)并整理, 得

$$\sum_B \mu_B dn_B \leq 0 \quad (5-37)$$

在相变过程中, 微量的 B 由 α 相进入 β 相, 则式(5-37)变为

$$\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) + \mu_B(\beta)dn_B(\beta) \leq 0$$

因为

$$dn_B(\alpha) = -dn_B(\beta)$$

所以

$$[\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha)]dn_B(\beta) \leq 0$$

而

$$dn_B(\beta) > 0$$

于是

$$\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha) \leq 0$$

即

$$\mu_B(\alpha) \geq \mu_B(\beta) \quad \left\{ \begin{array}{l} > \text{B}(\alpha) \rightarrow \text{B}(\beta) \text{ 自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

这就证明了在等温等容且无非体积功的条件下化学势仍然决定相间传质的方向和限度。

对于等温等容下的化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

代入式(5-37)得

$$\sum_B \nu_B \mu_B d\xi \leq 0$$

因为

$$d\xi > 0$$

所以

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

其中“<”说明产物一侧的化学势低于反应物一侧的化学势,这就证明了在等温等容且 $W' = 0$ 的条件下,化学势仍然决定化学反应的方向和限度。

用类似的方法可以证明,在等熵等容且 $W' = 0$ 和等熵等压且 $W' = 0$ 的条件下,化学势依然决定传质过程的方向和限度。

至此,我们可以得出如下结论:在无非体积功的情况下,物质总是毫无例外地由高化学势流向低化学势,直至各处化学势相等。即化学势是决定传质过程方向和限度的强度因素。用化学势作为判据,只需要 $W' = 0$,而不需要其他条件(如等温等压;等温等容等),因而化学势是传质过程的统一判据。过程的限度即是平衡,化学势相等是平衡的必要条件。因此,化学势为处理平衡问题提供了理论依据,由它能够导出平衡系统许多普遍性的规律。

由以上讨论可以看出,化学势是研究多组分系统的重要热力学量。对于多组分均相系统,化学势是重要的强度性质,但由于其绝对值无法确定,因而不同物质的化学势不能进行比较。应该注意,化学势虽然是多组分均相系统的性质,但它总是与某一个具体物质相对应,比如物质 B 的化学势 μ_B 、物质 C 的化学势 μ_C 等,不能笼统地谈系统的化学势;另外由于化学势只是一个相的性质,所以对于任意多相系统,只能说某相中某物质的化学势,而不能笼统地谈系统中某物质的化学势。

四、化学势与 T 和 p 的关系

化学势是偏摩尔 Gibbs 函数,因此它是系统温度、压力和各物质浓度的函数。只有分别搞清楚它与各因素的关系,才能写出它的微分。下面,在定浓条件下,分别讨论化学势与 T 和 p 的关系。

1. μ_B 与 T 的关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \dots} \right]_{p, n_B, n_C, \dots} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} \right]_{T, p, n_C, \dots} \\ &= \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B} \right]_{T, p, n_C, \dots} \end{aligned}$$

即

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} = -S_B \quad (5-38)^*$$

式(5-38)*中下标 n_B, n_C, \dots 表示均相系统中各物质的量固定,这就意味着定浓。此式表明,在等压定浓条件下,物质 B 的化学势随温度的变化率等于 B 的偏摩尔熵的负值。即在等压下将某溶液的温度升高 1K 时,其中各物质的化学势的变化等于各自偏摩尔熵的负值。

2. μ_B 与 p 的关系

应用与上面相类似的方法,可以推得

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C, \dots} = V_B \quad (5-39)^*$$

此式表明,在等温定浓条件下,化学势随压力的变化率等于偏摩尔体积。

在定浓条件下 $\mu_B = \mu_B(T, p)$, 则

$$d\mu_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C, \dots} dT + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C, \dots} dp$$

将式(5-38)*和(5-39)*代入上式即得

$$d\mu_B = -S_B dT + V_B dp \quad (5-40)^*$$

另外,将定义式 $G = U + pV - TS$ 对 n_B 微分得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots} + p \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots}$$

即

$$\mu_B = U_B + pV_B - TS_B \quad (5-41)^*$$

式(5-41)*和(5-40)*是化学势的两个最基本的关系,它们与组成不变系统的 G 的定义式和微分式的模样十分相似,只是将其中的容量性持换成相应的偏摩尔量。由此可以得出如下结论:只要将定组成系统关于 G 的公式中的容量性质换成相应的偏摩尔量,就成为关于化学势的公式。

第四节 气体的化学势

$\Delta\mu_B$ 决定物质 B 的传递方向和限度。为此,我们将设法写出 μ_B 的数学表示式,以利于比较不同状态下 μ_B 的大小。

一、理想气体的化学势

1. 纯理想气体

纯气体 B 的化学势决定于气体的温度和压力,据式(5-39)*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_T &= V_B^* = V_{m,B} = \frac{RT}{p} \\ d\mu_B^* &= \frac{RT}{p} dp \end{aligned}$$

等温下将上式在指定压力 p_1 至任意压力 p 之间积分

$$\int_{\mu_{B,1}^*}^{\mu_B^*} d\mu_B^* = \int_{p_1}^p \frac{RT}{p} dp$$

其中 $\mu_{B,1}^*$ 和 μ_B^* 分别代表纯气体 B 在状态 (T, p_1) 和 (T, p) 时的化学势。

为了方便,人们统一选 $p_1 = 101325 \text{ Pa}$, 称它为标准压力,用符号 p^* 表示,并将处于压力 p^* 下的理想气体 B 叫做 B 的标准状态。标准状态的化学势用 μ_B^{\ominus} 表示,显然 μ_B^{\ominus} 只与温度有关,记作 $\mu_B^{\ominus}(T)$ 。这样,上式积分便写作

$$\int_{\mu_B^*}^{\mu_B} d\mu_B = \int_{p^*}^p \frac{RT}{p} dp$$

于是,温度为 T 压力为 p 的纯 B 气体的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p}{p^*} \quad (5-42)^*$$

式(5-42)*是纯理想气体化学势的数学表示式。其中 μ_B 决定于气体的 T 和 p , 记作 $\mu_B(T, p)$ 。此式表明,压力为 p 的气体的化学势 μ_B 比标准状态的化学势 μ_B^* 高出 $RT \ln(p/p^*)$ 。由于 μ_B^* 的绝对值不可确定,所以 μ_B 的值不能确定。但这并不影响我们比较化学势的大小。如图 5-6,一根管子中间有一挡板 CD,左右两侧分别是压力为 p_1 和 p_2 的气体,且 $p_1 > p_2$,则由式(5-42)可知

$$\mu_B^*(T, p_1) = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_1}{p^*}$$

$$\mu_B^*(T, p_2) = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_2}{p^*}$$

两式相减,得

$$\mu_B^*(T, p_1) - \mu_B^*(T, p_2) = RT \ln \frac{p_1}{p_2} > 0$$

这说明左侧气体的化学势比右侧气体高出 $RT \ln(p_1/p_2)$,因此,若去掉挡板 CD,气体即自发地由左侧流向右侧。

由此看来,标准状态的选取虽然不能解决化学势绝对值的大小,但它就象电学中为了比较电位高低而选定的零电位一样,只要选取相同的比较基点,便能够比较两者的高低。大家都统一选择 $p^* = 101325 \text{Pa}$ 的理想气体为标准状态,因此能对任意两压力下的化学势进行比较。

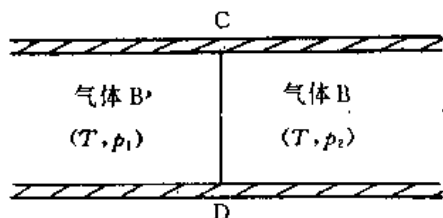


图 5-6 不同压力下气体化学势的比较

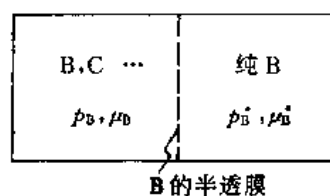


图 5-7 温度为 T 的纯气体 B 与气体混合物平衡共存

2. 理想气体混合物

有一温度为 T 压力为 p 的理想气体混合物,其中气体 B 的分压为 p_B 。假设温度为 T 的纯 B 气体通过半透膜与该气体混合物平衡,如图 5-7,则纯 B 的压力必等于混合气体中 B 的分压

$$p_B^* = p_B$$

相平衡时,膜两侧 B 的化学势应相等:

$$\mu_B = \mu_B^* = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p^*}$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p^*} \quad (5-43)^*$$

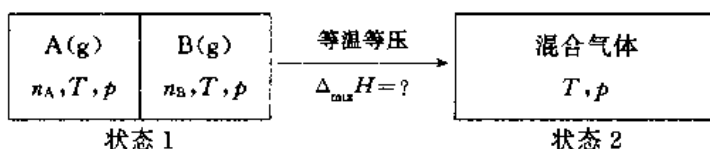
此式表明,只需将纯气体化学势表示式中的 p 改作相应气体的分压,就成为混合气体的化学势表示式。式(5-43)* 中 μ_B 是混合气体中 B 的化学势,它决定于混合气体的 T, p 和组成,记作 $\mu_B(T, p, x_B, x_C, \dots)$, 而 μ_B^* 仍然是温度为 T 压力为 101325Pa 的纯理想气体 B 的化学势。

3. 理想气体混合性质的证明

化学势不仅用于判断传质过程的方向和限度,而且还可作为理论武器,用于揭示系统的许多性质和规律。在第三章我们曾指出,在等温等压下将不同的理想气体混合,混合过程无热无功,且导出了混合熵和混和 Gibbs 函数公式。下面,利用化学势对这些结果进行理论证明。

(1) $\Delta_{\text{mix}}H$

A(g)和 B(g)的混合过程如下图:



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H &= H_2 - H_1 \\ &= (n_A H_A + n_B H_B) - (n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B}) \\ &= n_A (H_A - H_{m,A}) + n_B (H_B - H_{m,B}) \end{aligned} \quad (5-44)$$

其中 H_A 和 $H_{m,A}$ 分别为混合气体中 A 的偏摩尔焓和混合前纯 A 的摩尔焓, H_B 和 $H_{m,B}$ 类同。

为了求得混合气体中的偏摩尔焓与混合前纯气体的摩尔焓之差,须从化学势表示式出发。混合气体中 A 的化学势

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p^*} \\ &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p x_A}{p^*} \\ &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p}{p^*} + RT \ln x_A \end{aligned}$$

其中 x_A 为混合气体中 A 的物质的量分数。据式(5-42)可知,上式右端的前两项之和代表温度为 T 压力为 p 的纯 A 气体的化学势,即混合前纯 A 的化学势,记作 $\mu_A^*(T, p)$, 所以,上式写作

$$\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$

两端同除以 T

$$\frac{\mu_A}{T} = \frac{\mu_A^*}{T} + R \ln x_A$$

等压定浓条件下两端对 T 微分, 并据 Gibbs-Helmholtz 公式得

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_A}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, x_A} &= \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_A^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, x_A} + \left[\frac{\partial (R \ln x_A)}{\partial T} \right]_{p, x_A} \\ &= -\frac{H_A}{T^2} = -\frac{H_A^*}{T^2} + 0 \end{aligned}$$

纯物质的偏摩尔焓等于摩尔焓, $H_A^* = H_{m,A}$, 所以上式为

$$-\frac{H_A}{T^2} = -\frac{H_{m,A}}{T^2}$$

即
$$H_A = H_{m,A} \quad (5-45a)$$

这表明, 混合气中 A 的偏摩尔焓等于其混合前的摩尔焓。同理可证明

$$H_B = H_{m,B} \quad (5-45b)$$

将式(5-45a)和(5-45b)代入(5-44)得

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (5-46)$$

这就证明了等温等压下理想气体混合过程无热效应。

(2) $\Delta_{\text{mix}} V$

用与(1)中相类似的方法, 可以证明, 等温等压下理想气体的混合过程无体积效应

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (5-47)$$

(3) $\Delta_{\text{mix}} G$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= G_2 - G_1 \\ &= (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B}) \\ &= n_A (\mu_A - G_{m,A}) + n_B (\mu_B - G_{m,B}) \end{aligned} \quad (5-48)$$

为了求混合气体中的化学势 μ_A 与混合前的摩尔 Gibbs 函数 $G_{m,A}$ 之差, 须从化学势表示式出发。

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p x_A}{p^*} \\ &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p}{p^*} + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \end{aligned}$$

其中 $\mu_A^*(T, p)$ 是混合前纯 A 气体的化学势, 等于 (T, p) 下纯 A 的摩尔 Gibbs 函数

$$\mu_A^*(T, p) = G_{m,A}$$

于是

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_{m,A} + RT \ln x_A \\ \mu_A - G_{m,A} &= RT \ln x_A \end{aligned} \quad (5-49)$$

同理可证

$$\mu_B - G_{m,B} = RT \ln x_B \quad (5-50)$$

将(5-49)和(5-50)代入(5-48)得

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

这就是公式(3-64)。

(4) $\Delta_{\text{mix}}S$

对于等温过程

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$

在(1)和(3)中已经证明了 $\Delta_{\text{mix}}H$ 和 $\Delta_{\text{mix}}G$, 引用以上结果得

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\Delta_{\text{mix}}G/T$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

这就是公式(3-27)。

* 二、化学势的统计推导方法

据式(4-42), 纯理想气体的化学势为

$$\mu = G_m = \frac{G}{n} = -\frac{kT}{n} \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{NkTV}{n} \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (5-51)$$

由配分函数公式知

$$\begin{aligned} q &= q_t q_r q_e q_n \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_t q_r q_e q_n \\ &= VX \end{aligned} \quad (5-52)$$

其中 $X = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_t q_r q_e q_n = f(T)$, 与体积无关, 将式(5-52)代入(5-51), 得

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{kT}{n} \ln \frac{V^N X^N}{N!} + \frac{NkTV}{n} \left(\frac{\partial \ln (VX)}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= -\frac{NkT}{n} \ln(VX) + \frac{kT}{n} \ln N! + \frac{NkTV}{n} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= -\frac{NkT}{n} \ln(VX) + \frac{NkT}{n} \ln N - \frac{NkT}{n} + \frac{NkT}{n} \\ &= \frac{NkT}{n} \ln \frac{N}{VX} \\ &= RT \ln \frac{N}{VX} \end{aligned}$$

将理想气体状态方程 $V = nRT/p = NkT/p$ 代入上式, 得

$$\begin{aligned} \mu &= RT \ln \frac{p}{kTX} \\ &= RT \ln \left(\frac{p^*}{kTX} \cdot \frac{p}{p^*} \right) = RT \ln \frac{p^*}{kTX} + RT \ln \frac{p}{p^*} \end{aligned} \quad (5-53)$$

若气体的压力 $p = p^* = 101325 \text{ Pa}$, 则 $RT \ln \frac{p}{p^*} = 0$, 于是

$$\mu(T, p^*) = RT \ln \frac{p^*}{kTX}$$

可见 $RT \ln \frac{p^*}{kTX}$ 的意义是温度为 T 压力为 p^* 的理想气体的化学势, 不难看出 $RT \ln \frac{p^*}{kTX}$ 只是温度的函数, 设

$$\mu^* = RT \ln \frac{p^*}{kTX} \quad (5-54)$$

则式(5-53)简写为

$$\mu = \mu^* + RT \ln \frac{p}{p^*} \quad (5-55)$$

此式即是理想气体的化学势表示式。统计热力学不仅导出了式(5-55), 而且还表明了 μ^* 与分子本性的具体关系:

$$\begin{aligned} X &= \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} q_1 q_2 q_3 \\ &= \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) \left(\frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \right) \\ &\quad \cdot g_0^* \exp(-\epsilon_0^*/kT) \cdot g_0^* \exp(-\epsilon_0^*/kT) \end{aligned}$$

代入式(5-54)并整理, 得

$$\mu^* = LkT \ln \frac{h^2 p^* \sigma [1 - \exp(-h\nu/kT)]}{g_0^* g_0^* I (2\pi^2 m^3 k^3 T^3)^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{h\nu}{2} + \epsilon_0^* + \epsilon_0^*\right)/kT\right]}$$

其中 m, I, ν, σ 等均是分子本身的特性。可见, 与热力学相比, 统计热力学使人们更能认识事物的本质。

三、实际气体的化学势

在推导理想气体化学势表示式时, 用到理想气体状态方程, 所以式(5-42)不适用于实际气体, 因此, 人们将式(5-42)也叫作理想气体的热力学定义。

下面先推导纯态实际气体的化学势表示式。

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = V_B^* = V_{m,B}$$

$$d\mu_B^* = V_{m,B} dp$$

等温下将上式在标准压力 p^* 至任意压力 p 间积分, 整理后得

$$\mu_B^* = \mu_B^* + \int_{p^*}^p V_{m,B} dp \quad (5-56)$$

其中 μ_B^* 是标准压力时气体 B 的化学势, 而 $V_{m,B}$ 是纯实际气体 B 的摩尔体积。为了求出上式的积分项, 必须代入实际气体的状态方程。由于实际气体状态方程花样众多且普适性都不高, 因而使得实际气体化学势表示式不能统一, 势必给实际应用带来很大麻烦。

为了解决这了矛盾, 需对式(5-56)作进一步分析。对任一种指定的实际气体 B, 只要状态 T, p 确定, 上述积分项和 μ_B^* 均有定值。如果将被积函数 $V_{m,B}$ 改为 RT/p , 则积分的值必然变化, 从而使 μ_B^* 值改变, 于是美国化学家 G·N·Lewis 提出如下建议: 将上式同时进行两处改动, 即将被积函数 $V_{m,B}$ 改为 RT/p 的同时将积分上限 p 改为 f , 但总结果要保持 μ_B^* 值不变。于是式(5-56)为

$$\mu_B^* = \mu_B^* + \int_{p^*}^f \frac{RT}{p} dp$$

即

$$\mu_B^* = \mu_B^* + RT \ln \frac{f}{p^*} \quad (5-57)^*$$

Lewis 将 f 称作气体 B 在 T, p 状态下的逸度, 其单位与压力相同, 为 Pa。对于实际气体 B, 不论其压力为 p^* 还是 p , 均有 $V_{m,B} \neq RT/p$, 但在上面我们只将积分上限 p 改为 f 而未改写下限 p^* , 即将 p^* 下的气体当作理想气体。因此式(5-57)* 中的 p^* 已不代表标准压力下的实际气体 B, 从而 μ_B^* 所代表的状态也不再是 101325Pa 下的实际气体 B, 而是 101325Pa 下的理想气体 B。式(5-57)中的 μ_B^* 称为标准状态的化学势, 显然它与式(5-56)中的 μ_B^* 具有不同的意义, 两者的值也不同。由此可见, 在将式(5-56)改写成式(5-57)* 的过程中, 既改变了被积函数 $V_{m,B}$, 同时也改变了 μ_B^* , 这两项改变所引起的化学势值变化均通过将积分上限 p 改为 f 予以抵消, 这就是逸度的本来含义。

由以上分析可知, 实际气体的化学势表示式(5-57)* 中的标准状态与理想气体的化学势表示式(5-42)* 中的意义完全相同。这就表明, 只需将理想气体化学势表示式中的压力改写为逸度, 便适用于实际气体。

四、气体的逸度和逸度系数

理想气体状态方程决定了所有理想气体物质的化学势表示式具有统一而简单的形式。热力学解决理想气体有关平衡问题时, 所推导出的规律能用统一而简单的公式表示, 关键就在于它们的化学势表示式统一而简单。实际气体的状态方程形式多样而复杂, 因此用它们得不出统一的化学势表示式, 这样就使得热力学处理非理想系统时会得到复杂而形式多样的结果。

1901 年 Lewis 看到了化学热力学进一步发展所面临的这一问题, 在认真总结热力学处理理想系统所用方法的基础上, 引入了逸度的概念, 发展了一种能以统一形式处理理想与非理想系统的方法。该方法的基本思想有两条: ① 使非理想系统的各种物质具有统一形式的化学势表示式, 从而保证推引出具有统一形式的热力学公式; ② 使非理想系统与理想系统能用统一的概念和格式处理。

1. 逸度和逸度系数的意义

按照 Lewis 的建议, 将压力改写为逸度之后, 使所有实际气体的化学势与理想气体有了相同的表示形式, 因而可以把逸度看作改写后的压力, 即校正压力

$$f = \gamma p$$

或

$$\gamma = f/p \quad (5-58)^*$$

其中校正因子 γ 称为逸度系数, 它的意义是通过它将压力校正为逸度而使实际气体服从理想气体化学势的表示式。

(1) 对于理想气体, 不需要进行上述校正, 所以

$$\gamma = 1 \quad \text{或} \quad f = p \quad (5-59)$$

即理想气体的逸度系数等于 1, 理想气体的逸度就是它的压力。因此式(5-57)* 不仅适用于实际气体, 而且也适用于理想气体, 即它是任何气体都能适用的表示式。

(2) 对于实际气体, γ 不等于 1。显然, γ 与 1 的偏差反映实际气体与理想气体的偏离程度。 γ 越远离于 1, 表明气体在热力学上对理想气体的偏差越大; γ 越接近于 1, 则气体在热力学上越接近于理想气体。因此, 随着 p 趋近于 0, γ 必趋近于 1

$$\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1$$

或

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (5-60)$$

此式表明: 当压力趋近于 0 时, 实际气体的逸度就是它的压力。

需要说明, 由于我们取 101325Pa 下的理想气体作为实际气体的标准状态, 因而标准状态的逸度等于标准压力, 记作

$$f^* = p^* = 101325\text{Pa} \quad (5-61)$$

(3) 上面提到, γ 反映实际气体与理想气体的偏离程度, 即气体的不理想程度, 因而 γ 决定于气体的本性和气体所处的状态, 即

$$\gamma = \gamma(T, p, \text{气体本性})$$

对于指定的某种气体

$$\gamma = \gamma(T, p)$$

由此看来, 即使对于同一种气体, 其逸度系数随其状态的改变而变化。因此, 逸度系数不是物性参数, 它的值要根据不同的状态具体进行计算。

2. 逸度的计算

计算实际气体的逸度在工程中有很大的实用价值, 以下首先讨论纯气体的逸度如何计算。

纯气体的化学势表示式(5-57)*可写作

$$\mu_B^* = \mu_B^* + RT \ln \frac{\gamma p}{p^*}$$

等温下两端对 p 微分

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \{p\}}{\partial p} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \ln \{p^*\}}{\partial p} \right)_T$$

即

$$V_B^* = 0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T + \frac{RT}{p} - 0$$

$$V_m = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T + \frac{RT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}$$

$$d \ln \gamma = \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

当 $p \rightarrow 0$ 时, $\gamma = 1$ 。等温下将上式从零压到任意压力 p 积分

$$\int_1^\gamma d \ln \gamma = \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

$$\ln \gamma = \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

所以
$$\gamma = \exp \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (5-62)^*$$

此式也可写作

$$f = p \exp \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (5-63)^*$$

式(5-62)*和(5-63)*分别叫做逸度系数和逸度的定义,式中积分下限0实际代表 $p \rightarrow 0$ 。此二式可直接用来计算气体的逸度。通常的计算方法可分为解析法、图解法和对比状态法三种。

(1) 解析法

此方法是利用实际气体状态方程将上式中的 $[V_m/(RT) - 1/p]$ 表示成 T, p 的函数,然后求得积分的值,从而求出气体的逸度。这样做原则上是可以的,但实际运算很不方便,为此人们更多地利用以下办法进行计算。

据化学势与压力的关系

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_B = V_m$$

$$\text{同时} \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial \left(\mu_B^* + RT \ln \frac{f}{p^*} \right)}{\partial p} \right]_T$$

$$= RT \left[\frac{\partial \ln(f/p^*)}{\partial p} \right]_T$$

比较上面两式,得

$$RT \left[\frac{\partial \ln(f/p^*)}{\partial p} \right]_T = V_m$$

等温下积分,得

$$RT \int_{f_1}^f d \ln \frac{f}{p^*} = \int_{p_1}^p V_m dp \quad (5-64)^*$$

此式多用于求任意状态 (T, p) 下气体的逸度 f ,其中 f_1 是某个已知状态 (T, p_1) 时的逸度,关于这一状态的选取请看下面例题。

例 5-3 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 Van der Waals 常数分别为 $a=0.3638 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b=4.27 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 323.2K, $1.013 \times 10^7 \text{ Pa}$ 时 CO_2 的逸度和逸度系数。

解: 由 Van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

不易解出 V_m ,而较易解出 p ,所以不用式(5-63)*而用(5-64)*,对右端进行分部积分得

$$RT \int_{f_1}^f d \ln \frac{f}{p^*} = \int_{p_1}^p V_m dp = V_m p \Big|_{p_1}^p - \int_{V_{m,1}}^{V_m} p dV_m$$

由 Van der Waals 方程解得

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

代入前式得

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{f}{f_1} &= V_m p - V_{m,1} p_1 - \int_{V_{m,1}}^{V_m} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV_m \\
 &= V_m p - V_{m,1} p_1 - RT \ln \frac{V_m - b}{V_{m,1} - b} - \left(\frac{a}{V_m} - \frac{a}{V_{m,1}} \right)
 \end{aligned}$$

取 $p_1 \rightarrow 0$, 则

$$\begin{aligned}
 f_1 &= p_1 \\
 V_{m,1} &\rightarrow \infty \\
 V_{m,1} p_1 &= RT \\
 V_{m,1} - b &\rightarrow V_{m,1}
 \end{aligned}$$

于是上式变为

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{f}{p_1} &= p V_m - RT - RT \ln \frac{V_m - b}{V_{m,1}} - \frac{a}{V_m} \\
 &= p V_m - RT + RT \ln \frac{RT/p_1}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}
 \end{aligned}$$

所以

$$f = \exp \left(\frac{p V_m}{RT} - 1 + \ln \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{RT V_m} \right) \quad (5-65)$$

当 $T = 323.2 \text{K}$, $p = 1.013 \times 10^7 \text{Pa}$ 时, 由 Van der Waals 方程解得

$$V_m = 1.05 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入式(5-65), 解得

$$\begin{aligned}
 f &= 6.49 \times 10^6 \text{Pa} \\
 \gamma &= f/p = 0.641
 \end{aligned}$$

(2) 图解法

对于某些尚不知道状态方程的实际气体, 欲求得式(5-62)* 或(5-63)* 中的积分值, 须在大量实际基础上用图解积分法, 这就是图解法计算气体逸度。

将式(5-62)写作

$$\ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{RT}{p} - V_m \right) dp$$

由于 RT/p 和 V_m 分别代表 T, p 状态下理想气体和实际气体的摩尔体积, 若令摩尔体积差为 α , 即

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V_m$$

则前式可简写作

$$\ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \quad (5-66)*$$

此式即是图解法的依据, 其中 α 是 T 和 p 的函数, 在等温下它只随压力而变。于是由等温实验数据可绘出 $\alpha-p$ 图, 用图解积分法求出 $\int_0^p \alpha dp$ 值, 从而可求出不同压力下的逸度系数和逸度。本方法直接由实验数据求算, 所以结果准确可靠。

例 5-4 在 473K 时实验测得 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在不同压力下的摩尔体积如下:

p/p^* :	20	60	100	150	200	250	300	400
$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$:	1866	570.8	310.9	176.7	107.4	74.18	59.60	47.68

试用图解法求各压力下的逸度和逸度系数。

解：由实验数据分别计算不同压力下的摩尔体积差 α ，绘 $\alpha-p$ 图(图 5-8)，由图上求出不同压力时的 $\int_0^p \alpha dp$ 值，然后据式(5-66) 求出 γ ，进而可求出 f 。计算结果列于表 5-1 中。

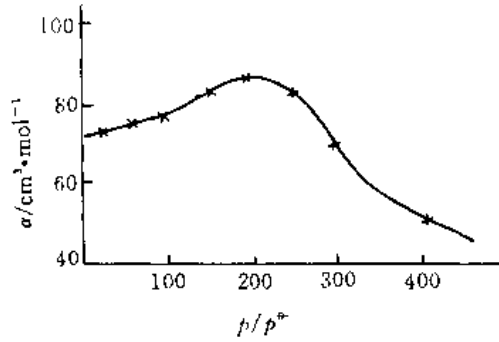


图 5-8 473K $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\alpha-p$ 图

表 5-1 473K $\text{NH}_3(\text{g})$ 在不同压力下的逸度

p/p^*	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\alpha/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\int_0^p \alpha dp$	γ	f/p^*
20	1866	75.3	1502	0.962	19.2
60	570.8	76.3	4576	0.890	53.4
100	310.9	77.4	7620	0.822	82.2
150	176.7	82.1	11560	0.743	111
200	107.4	86.7	15810	0.666	133
250	74.18	81.1	20010	0.597	149
300	59.60	69.8	23800	0.542	163
400	47.68	49.4	29691	0.465	186

(3) 对比状态法

引入压缩因子 Z 之后，任意气体的状态方程都可化为

$$pV_m = ZRT$$

即

$$\frac{V_m}{RT} = \frac{Z}{p}$$

将此式代入逸度系数定义式(5-62) 。

$$\begin{aligned} \gamma &= \exp \int_0^p \left(\frac{Z}{p} - \frac{1}{p} \right) dp \\ &= \exp \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp \\ &= \exp \int_0^p (Z-1) d \ln \{p\} \end{aligned}$$

其中 $\{p\}$ 代表压力的数值。若用对比压力 p_r 表示压力 p , 则

$$\ln\{p\} = \ln\{p_c p_r\} = \ln\{p_c\} + \ln p_r$$

代入前式, 得

$$\gamma = \exp \int_0^{p_r} (Z - 1) d \ln p_r \quad (5-67)$$

由于压缩因子 Z 是对比状态的函数, 即 $Z = Z(p_r, T_r)$, 因而式(5-67)表明, 逸度系数 γ 是对于压力和对比温度的函数, 即

$$\gamma = \gamma(p_r, T_r)$$

因此, 处于相同对比状态的各种气体, 不仅有相同的压缩因子, 而且有相同的逸度系数。于是从实际气体的压缩因子图($Z-p_r$ 图)求出 $(Z-1)$, 然后以 $(Z-1)$ 对 $\ln p_r$ 作图。根据曲线下面的面积就能求出式(5-67)中的积分值。然后计算出 γ 值, 再 γ 对 p_r 作图, 便得到一条等对比温度线。如此画出许多条等对比温度线, 就得到一张类似于压缩因子图的逸度系数图, 如图 5-9 所示。此图最早由 R. H. Newton 在 1935 年根据当时已有的实验数据画出, 因此人们常把它称作 Newton 图。它描述逸度系数与对比压力和对比温度的函数关系, 具有较普遍的意义。只要知道了气体的 p_r 和 T_r , 就能够从 Newton 图上直接查出气体的 γ 值。这种计算 γ 的方法叫做对比状态法。实践表明, 用此方法求 H_2 和 He 的逸度时, T_r 和 p_r 要按式(1-35)和(1-36)来定义。

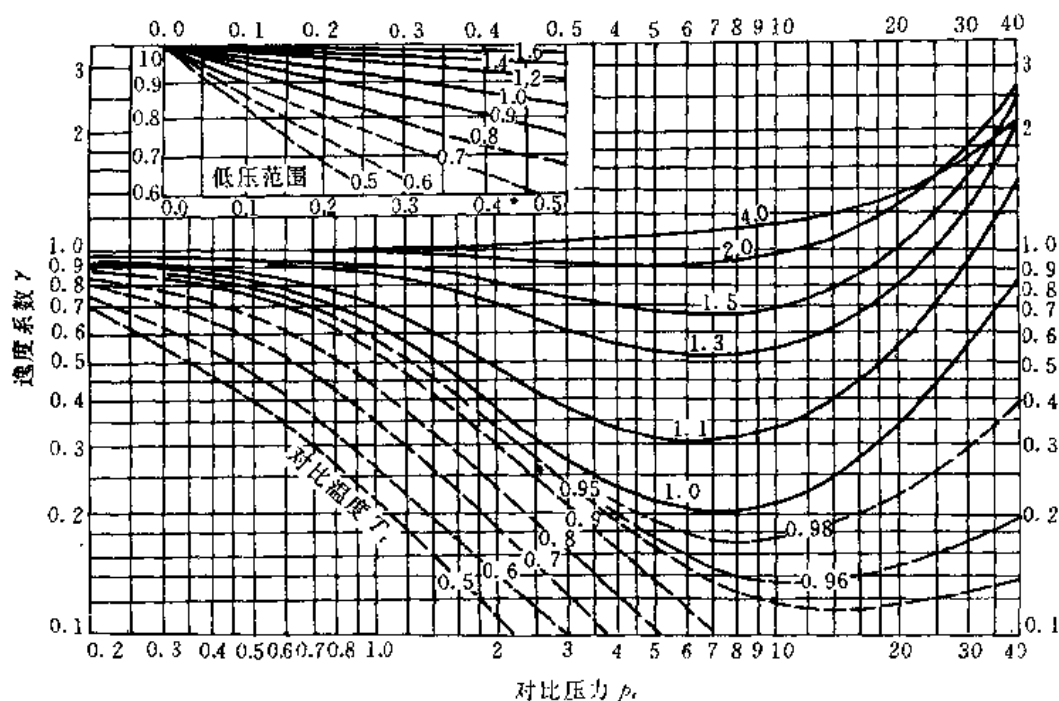


图 5-9 Newton 图

相比之下, 用对比状态法计算逸度系数比较方便, 只要查找图表(临界参数和 Newton 图), 便可快速地得到结果, 因此工程计算中多用对比状态法。显然, 对于不服从对比

状态原理的气体不能用这种方法。对有些气体尽管能够近似使用,但往往比解析法有更大的误差。

例 5-5 试估算 273.2K, $1.013 \times 10^7 \text{Pa}$ 时 $\text{N}_2(\text{g})$ 的逸度。

解: 当临界参数表查得 N_2 的 $T_c = 126\text{K}$, $p_c = 3.39 \times 10^6 \text{Pa}$, 所以

$$T_r = \frac{273.2}{126} = 2.17$$

$$p_r = \frac{1.013 \times 10^7}{3.39 \times 10^6} = 3.0$$

然后,在 Newton 图中 $T_r = 2.17$ 的等对比温度线上,找出 $p_r = 3.0$ 时的逸度系数值为

$$\gamma = 0.97$$

所以 $f = \gamma p = 0.97 \times 1.013 \times 10^7 \text{Pa} = 9.83 \times 10^6 \text{Pa}$

解决了气体逸度(或逸度系数)的计算之后,就可以把对于理想气体的热力学计算扩展到任意气体,使得我们能够处理实际工程问题。下面再举两例说明逸度(或逸度系数)的应用。

例 5-6 证明,实际气体化学势表示式 $\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln(f/p^\ominus)$ 中的标准状态不是 101325Pa 的实际气体 B 而是 101325Pa 的理想气体 B(假想状态)。

证: 设实际气体 B 的状态为 $T, 101325\text{Pa}$, 则其化学势

$$\begin{aligned} \mu_B^*(T, 101325\text{Pa}) &= \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{\gamma p^\ominus}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln \gamma \end{aligned}$$

因为 B 为实际气体且压力不趋于 0, 所以 $\gamma \neq 1$, 即 $RT \ln \gamma \neq 0$

$$\mu_B^*(T, 101325\text{Pa}) \neq \mu_B^\ominus$$

这就说明 101325Pa 的实际气体 B 不是标准状态。

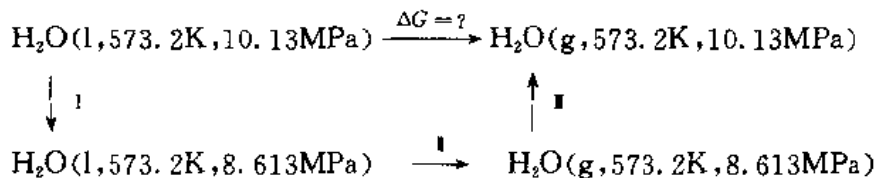
欲使上面等式成立,必须附加条件 $\gamma = 1$, 即

$$\mu_B^*(T, 101325\text{Pa} \text{ 且 } \gamma = 1) = \mu_B^\ominus$$

这就说明:标准状态是 101325Pa 但 $\gamma = 1$ 的气体 B, 即 101325Pa 但具有理想气体特性的 B。因此这是一个假想的状态。

例 5-7 已知 573.2K 水的蒸汽压为 8.613MPa, 试计算 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 573.2\text{K}, 10.13\text{MPa})$ 汽化为同温同压的水蒸汽的 Gibbs 函数变。

解: 此过程为不可逆相变,在初末态之间设计如下途径



步骤 I 为液体的等温过程: $\Delta G_{\text{I}} \approx 0$

步骤 II 为等温等压下的可逆相变: $\Delta G_{\text{II}} = 0$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{I}} + \Delta G_{\text{II}} + \Delta G_{\text{III}} = \Delta G_{\text{III}}$$

由于步骤 III 是高压气体的等温过程,故不应该套用理想气体公式,而应按实际气体处

理,

$$\Delta G_1 = G_2 - G_1 = (\mu_2 - \mu_1)n$$

其中下标 1 和 2 分别代表过程 II 的初末态。据化学势表示式,得

$$\Delta G_1 = nRT \ln(f_2/f_1)$$

下面,分别求 f_2 和 f_1 。由手册查得水的临界参数为: $T_c = 674.2\text{K}$, $p_c = 22.06\text{MPa}$, 所以

$$T_{r,1} = \frac{573.2}{647.2} = 0.89, \quad p_{r,1} = \frac{8.613}{22.06} = 0.39$$

$$T_{r,2} = 0.89, \quad p_{r,2} = \frac{10.13}{22.06} = 0.46$$

由 Newton 图查得

$$\gamma_1 = 0.78, \quad \gamma_2 = 0.76$$

所以 $\Delta G = \Delta G_1 = \left(1 \times 8.314 \times 573.2 \ln \frac{0.76 \times 10.13}{0.78 \times 8.613} \right) \text{J} = 650.7\text{J}$

若当作理想气体处理,则

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 = nRT \ln(p_2/p_1) \\ &= \left(1 \times 8.314 \times 573.2 \ln \frac{10.13}{8.613} \right) \text{J} = 774.5\text{J} \end{aligned}$$

此结果与实际情况相比产生了约 20% 的误差。

3. 气体混合物的逸度及其估算

根据 Lewis 的建议,只需将理想气体混合物的化学势表示式中的分压 p_B 改写为 f_B 就成为实际气体混合物的化学势表示式

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{f_B}{p^*} \quad (5-68)^*$$

式中 f_B 是混合气体中 B 的逸度,可将它视为校正分压,即

$$f_B = \gamma_B p_B = \gamma_B p x_B \quad (5-69)$$

式中 γ_B 是混合气体中 B 的逸度系数, p 是混合气体的压力, x_B 是混合气体中 B 的物质的量分数。显然,当混合气体的压力趋于零时,成为理想气体混合物

$$\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_B = 1$$

式(5-68)* 是由(5-43)* 改写而得,其中标准状态仍是(5-43)* 中的标准状态,因此实际气体混合物中气体 B 的标准状态是 101325Pa 的纯理想气体 B。

混合气体的逸度 f_B 可按照 Lewis-Randall 规则进行估算。此规则的内容可用下式表示:

$$f_B = f_B^* x_B \quad (5-70)^*$$

式中 f_B^* 是与混合气体同温同压的纯 B 气体的逸度, x_B 是混合气体中 B 的物质的量分数。如图 5-10 所示,因为 $f_B = \gamma_B p x_B$, 而且 $f_B^* = \gamma_B^* p$, 所以式(5-70)* 可写作

$$\gamma_B p x_B = \gamma_B^* p x_B$$

即 $\gamma_B = \gamma_B^*$ (5-71)

因此, Lewis-Randall 规则认为:混合气体中某气体的逸度系数等于与混合气体同温同压

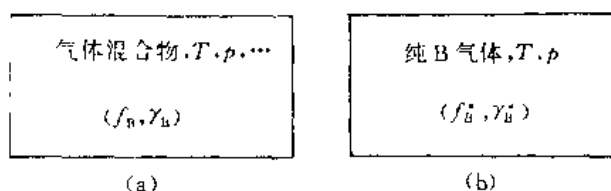


图 5-10 Lewis-Randall 规则的意义

下纯的该气体的逸度系数。就等于说图 5-10(a)和(b)两种情况下气体 B 的不理想程度相同,即两种情况下分子之间具有相同的相互作用,以致不能察觉到 B 分子在两种情况时有什么不同。显然 Lewis-Randall 规则只不过是个近似规则,只有当混合气体中各种分子的大小和分子间力都很相近时才是正确的。对于那些分子大小及分子间力差异显著的气体混合物,此规则势必会产生很大误差,但由于它使用方便,至今一直被广泛应用。

例 5-8 某气体混合物中含 CO_2 为 $x(\text{CO}_2)=0.20$,试求 $323.2\text{K}, 10.13\text{MPa}$ 下该混合物中 CO_2 的逸度。

解: 处于 $323.2\text{K}, 10.13\text{MPa}$ 的纯 CO_2 的逸度,已于例 5-3 中求得 $f^*(\text{CO}_2)=6.49\text{MPa}$ 。所以

$$\begin{aligned} f(\text{CO}_2) &= f^*(\text{CO}_2)x(\text{CO}_2) \\ &= 6.49 \times 0.2\text{MPa} = 1.30\text{MPa} \end{aligned}$$

* 五、气体热力学函数的非理想性修正

前面谈到,在实际气体的化学势表示式中,标准状态是指 T, p^* 下的理想气体,即这是个假想的状态。而热力学函数表中的 $S_m^*, \Delta_f H_m^*, C_{p,m}^*$ 等函数均是标准状态的数据,所以对气体物质而言都是上述假想状态的函数值。但是不论在什么条件下进行实验,所测定的均是实际气体,因此函数表中任意函数的表值都不是直接测定的数据,所以在造表时须将实际测量值修正为理想气体的值,从而消除实际气体分子之间的相互作用及分子本身的大小等非理想性因素。这项修正工作称为气体热力学函数的非理想性修正,之所以要这样做,是因为热力学处理平衡问题时是以理想系统为基础的。

我们把任意函数在 T, p^* 状态时的表值与实际测定值之差称为该函数的非理想性修正值。显然,由测定值推算表值就是设法求修正值。以下我们以熵和等压热容为例来讨论气体热力学函数是如何进行非理想性修正的。

设某气体在 T, p^* 状态时摩尔熵及摩尔热容的测定值为 S_m 和 $C_{p,m}$,表值为 S_m^* 和 $C_{p,m}^*$,则修正值即为图 5-11 所示过程

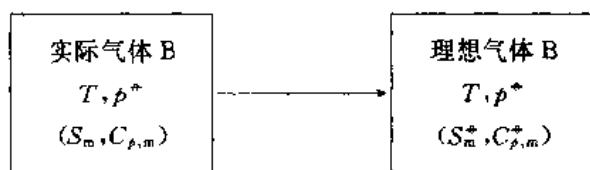


图 5-11 气体摩尔熵和摩尔热容的非理想性修正

的 ΔS 和 ΔC_p 。为了计算该修正值,在初、末态之间设计由两步组成的可逆途径(图 5-12)。所以

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \int_{p^*}^0 \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp + \int_0^{p^*} \left(\frac{\partial S_{m, \text{理}}}{\partial p} \right)_T dp \\ &= - \int_{p^*}^0 \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp - \int_0^{p^*} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{p} \right) \right]_p dp \quad (\text{据 Maxwell 关系式}) \\ &= \int_0^{p^*} \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \\ \Delta C_p &= \Delta C_{p,1} + \Delta C_{p,2} = \Delta C_{p,1} \\ &= \int_{p^*}^0 \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_T dp \\ &= - \int_0^{p^*} T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p dp \quad [\text{据式(3-53)}] \end{aligned}$$

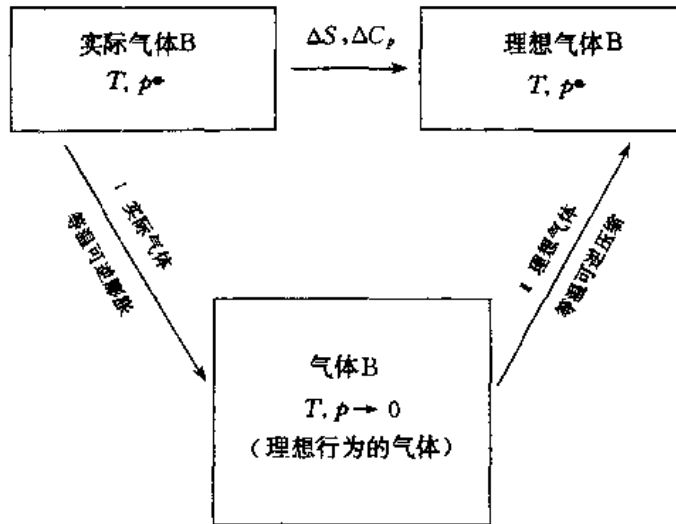


图 5-12 修正值的计算

由以上结果可知,要计算修正值 ΔS 和 ΔC_p ,只要知道实际气体的状态方程即可,通常利用 Berthelot 方程进行这种修正。以上所讨论的 S_m 和 $C_{p,m}$ 的非理想性修正方法同样适用于其他热力学函数。

第五节 Raoult 定律和理想溶液

在本节我们将介绍关于溶液的一个经验定律——Raoult(拉乌尔)定律,由此定义出理想溶液。然后通过化学势来讨论理想溶液的性质。

一、Raoult 定律

Raoult 做了许多实验来测量溶液上方溶剂的蒸气压。将非挥发性溶质 B 溶于溶剂 A

中,溶液上方与之平衡共存的蒸气的压力,即为溶剂气体的压力 p_A ,可以直接由压力计读出。

在大量实验的基础上,1887年 Raoult 发现:在一定温度下,稀薄溶液中溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的物质的量分数。此结论称为 Raoult 定律,用公式表示为

$$p_A = p_A^* x_A \quad (5-72)$$

其中 p_A^* 是与溶液同温(同压)的纯溶剂的蒸气压。由于 $p_A^* = p_A^*(T, p)$,所以式(5-72)表明 $p_A = f(T, p, x_A)$,即 p_A 取决于溶液的状态,是溶液的性质。

Raoult 定律虽然最初是由非挥发性溶质的溶液总结出来的,但后来人们发现,对于挥发性溶质的溶液也是正确的,此时公式中的 p_A 是溶液上方溶剂的蒸气分压,因此, Raoult 定律适用于任何稀薄溶液。

溶液应该稀到什么程度,溶剂才服从 Raoult 定律呢?这是人们希望知道的问题,遗憾的是不存在一个统一的标准。经验表明,不同的 A 和 B 形成的溶液, Raoult 定律的适用范围不同,相互差异很大。有的只有当溶液浓度很稀时才行,但有的较稀即可,也有的溶液其浓度相当大之后仍能服从 Raoult 定律。人们发现, A 和 B 两种分子的大小和结构越相近,则适用的浓度范围就越宽。对任何溶液,当 $x_A \rightarrow 1$ 时都能严格服从 Raoult 定律。

在稀薄溶液中,每个 A 分子周围几乎全是其他 A 分子,因此溶液中 A 分子所处的环境与纯 A 中情况基本相同,因而 A 分子从溶液中逸出的能力与纯 A 中的分子相同,只是溶液中 A 分子比纯溶剂中的数量少些。于是只要将纯溶剂的蒸气压打一点折扣就是溶液上方溶剂的蒸气分压,即 $p_A^* x_A$ 。这就是 Raoult 定律。

二、理想溶液及其化学势

若溶液中的任一组分在全部浓度范围内都严格服从 Raoult 定律,则称为理想溶液。所以对于理想溶液,不论其浓度如何,溶剂和溶质的蒸气分压均可由 Raoult 定律求得。例如, A 和 B 形成理想溶液,则

$$\left. \begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A & (1 > x_A > 0) \\ p_B &= p_B^* x_B & (0 < x_B < 1) \end{aligned} \right\} \quad (5-73)$$

若 f_{A-A} , f_{B-B} 和 f_{A-B} 分别代表 A—A 分子、B—B 分子和 A—B 分子的平均相互作用力,则在理想溶液中有

$$f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B} \quad (5-74)$$

因此,理想溶液中任意分子对的作用力相等,其中每一个分子所受到的作用力与它在纯液体中相同。这就是理想溶液的微观特征。

例 5-9 已知在 100℃ 时己烷(A)和辛烷(B)的蒸气压分别为 244.78kPa 和 47.12kPa,且两者形成理想溶液

(1) 试求质量分数 $w_B = 0.5$ 的溶液上己烷和辛烷的蒸气分压以及蒸气总压各等于多少;

(2) 在 101.325kPa 时某溶液的沸点恰为 100℃,试求该溶液的组成以及蒸气组成。

解: (1) A 和 B 的相对分子质量分别为 86 和 114,则

$$x_B = \frac{50/114}{50/114 + 50/86} = 0.43$$

$$x_A = 1 - x_B = 0.57$$

所以据 Raoult 定律, p_A , p_B 和总压 p 分别为

$$p_A = p_A^* x_A = 244.78 \times 0.57 \text{ kPa} = 139.52 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 47.12 \times 0.43 \text{ kPa} = 20.26 \text{ kPa}$$

$$p = p_A + p_B = (139.52 + 20.26) \text{ kPa} = 159.78 \text{ kPa}$$

(2) 当溶液沸腾时

$$p_A + p_B = 101.325 \text{ kPa}$$

即

$$p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = 101.325 \text{ kPa}$$

$$244.78 x_A + 47.12(1 - x_A) = 101.325 \text{ kPa}$$

解得

$$x_A = 0.274, x_B = 1 - x_A = 0.726$$

$$p_A = 244.78 \times 0.274 \text{ kPa} = 67.07 \text{ kPa}$$

所以气相中 A 的物质的量分数 y_A 为

$$y_A = p_A / 101.325 \text{ kPa} = 67.07 / 101.325 = 0.662$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.338$$

严格服从式(5-74)的溶液系统是不存在,但在有些情况下,象异构体混合物(如同二甲苯和邻二甲苯)、同位素混合物等可看作理想溶液。此外,许多同系物形成的溶液,如苯和甲苯、甲醇和乙醇等均可近似作为理想溶液。

尽管一般溶液大都不能作为理想溶液处理,但是因为理想溶液服从的规律比较简单,并且实际上许多溶液在一定浓度范围内的某些性质常表现得很象理想溶液。另外,在许多情况下只要将理想溶液的公式做一些修正,就能用之于非理想溶液,所以引入理想溶液的概念,不仅有理论价值,而且也有实际意义。

为了讨论理想溶液的化学势,我们假设溶液与其蒸汽呈平衡,则溶剂 A 在溶液中的化学势与气相中相等;

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A(\text{g})$$

其中符号“sln”代表溶液,“g”代表蒸气。若液面上的气体为理想气体,则

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p^*}$$

因为是理想溶液, $p_A = p_A^* x_A$, 代入上式,得

$$\begin{aligned} \mu_A(\text{g}) &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A^* x_A}{p^*} \\ &= \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A^*}{p^*} + RT \ln x_A \end{aligned}$$

其中前两项之和代表温度为 T 压力为 p_A^* 的气体的化学势,记作 $\mu_A(\text{g}, T, p_A^*)$ 。由于 p_A^* 是纯溶剂的蒸气压,所以

$$\mu_A(\text{g}, T, p_A^*) = \mu_A^*(\text{l}, T, p)$$

由于纯液体的蒸气压 p_A^* 是 T 和 p 的函数,所以此式右端的自变量为 T 和 p 。将此式代入

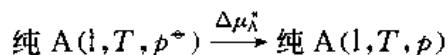
前式得

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^*(\text{l}, T, p) + RT \ln x_A$$

即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^*(\text{l}, T, p) + RT \ln x_A \quad (5-75)$$

通常选 101325Pa 的纯 A 液体作标准状态,显然式(5-75)中的 $\mu_A^*(\text{l}, T, p)$ 并不是标准状态的化学势,因为其中 p 是溶液的压力,一般并不等于标准压力。



由基本关系式知

$$\Delta\mu_A^* = \Delta G_m = \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

同时

$$\Delta\mu_A^* = \mu_A^*(\text{l}, T, p) - \mu_A^*$$

所以

$$\mu_A^*(\text{l}, T, p) = \mu_A^* + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

将此式代入式(5-75)得

$$\mu_A^*(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp \quad (5-76)^*$$

此式是理想溶液中溶剂 A 的化学势表示式。其中标准状态如前所述是 101325Pa(即标准压力)的纯溶剂, μ_A^* 与溶液的压力和组成无关,所以 μ_A^* 只是 T 的函数。右端的后两项是溶液中 A 的化学势与标准状态化学势的差值,其中 $RT \ln x_A$ 代表由于溶液的浓度(x_A)与标准态浓度($x_A^* = 1$)不同而造成的化学势差异,而 $\int_{p^*}^p V_{m,A} dp$ 则代表由于溶液的压力与标准压力不同而造成的化学势差异。显然,当 $p = 101325\text{Pa}$ 时,积分值为零。在通常情况下,溶液的压力不是很大,此积分数值很小,与 $RT \ln x_A$ 值相比,在实际数字计算时常常可以将积分项忽略。这是由于凝聚系统的状态函数(包括化学势)对于压力变化具有不敏感性的必然结果。

理想溶液中的所有组分都服从同一规律 Raoult 定律,因而理想溶液中区分溶剂和溶质是没有意义的。也就是说,表达式(5-76)* 也适用于溶质 B,推导过程与上而完全相同:

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln x_B + \int_{p^*}^p V_{m,B} dp \quad (5-77)^*$$

其中标准态是 101325Pa 下的纯 B 液体, $V_{m,B}$ 是纯 B 的摩尔体积。有时称此式是理想溶液的热力学定义;若溶液中的任一组分 B 的化学势都能够用式(5-77)* 表示,则称是理想溶液。这里的下标 B 已不只代表溶质,而是任意组分。

三、理想溶液的通性

以下由化学势证明理想溶液的几个性质。如图 5-13 所示,在等温等压下将不同的纯液体相混合形成理想溶液,则此混合过程具有如下特性:

$$1. \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (5-78)^*$$

若以 B 代表其中的任一物质

$$\Delta_{\text{mix}} H = H_2 - H_1$$



图 5-13 等温等压下理想溶液的配制过程

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{m},\text{B}} \\
 &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} (H_{\text{B}} - H_{\text{m},\text{B}}) \quad (5-79)
 \end{aligned}$$

其中 H_{B} 是理想溶液中物质 B 的偏摩尔焓, $H_{\text{m},\text{B}}$ 是混合前状态为 T, p 的纯液体 B 的摩尔焓。溶液中 B 的化学势

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{B}} + \int_{p^{\circ}}^p V_{\text{m},\text{B}} dp$$

由于

$$\mu_{\text{B}}^{\circ} + \int_{p^{\circ}}^p V_{\text{m},\text{B}} dp = \mu_{\text{B}}^{\circ}(1, T, p)$$

所以前式可写作

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\circ}(1, T, p) + RT \ln x_{\text{B}}$$

两端同除以 T 后对 T 求偏微商得

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_{\text{B}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_{\text{B}}^{\circ}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots} + \left[\frac{\partial (R \ln x_{\text{B}})}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}, \dots}$$

即
$$-\frac{H_{\text{B}}}{T^2} = -\frac{H_{\text{B}}^{\circ}}{T^2} + 0 = -\frac{H_{\text{m},\text{B}}}{T^2}$$

所以 $H_{\text{B}} = H_{\text{m},\text{B}}$

因此,理想溶液中任一物质的偏摩尔焓等于混合前该物质的摩尔焓。将此结果代入式(5-79)得

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

由于理想溶液中各种分子的相互作用相同,都等于它们在纯液体中的相互作用,即混合前后分子间的相互作用没有任何改变,因而混合过程没有热效应。

2.
$$\Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (5-80)^*$$

这是由于混合前后分子间作用力不变,所以混合后不会发生体积改变。此式的证明与式(5-78)*相似,请读者自己证明。

用同样的方法,还可证明理想溶液的其他两个性质:

3.
$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \quad (5-81)^*$$

4.
$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \quad (5-82)^*$$

混合过程是绝热不可逆(自发)过程,因而是熵增加过程,又因为等温等压,所以 Gibbs 函数减少。这两个热力学基本原理可由上面两式得到验证。

在等温等压下,不同纯液体混合形成理想溶液的过程是无热效应、无体积效应、熵增加、Gibbs 函数减少的过程。这些统称为理想溶液的通性,也叫做理想溶液的混合性质。从以上讨论不难看出,理想溶液的通性与前面讨论过的理想气体的混合性质相同,因此人们将理想气体混合物和理想溶液统称为理想混合物。理想气体与理想溶液在热力学性质上表现出许多共性,例如两者都有相同的 $\Delta_{\text{mix}}H, \Delta_{\text{mix}}V, \Delta_{\text{mix}}S$ 和 $\Delta_{\text{mix}}G$ 等混合性质。这是因为它们都是在极限情况下抽象化的概念,二者的微观特征具有共同之处。理想溶液的微观模型是各种分子间作用力都相等, $f_{A-A} = f_{A-B} = f_{B-B} = \dots$ 。理想气体混合物同样满足这些关系,因为这些作用力都等于为零。这就是两者表现出共性的根本原因,但是它们也各有自己的特性,这是由于二者的微观实质不同:理想气体混合物中各分子之间不存在相互作用,分子本身没有大小;而理想溶液中各分子间存在着相互作用,只是这些相互作用力彼此相等而已。另外,分子本身的总体积与溶液的体积相比非但不能忽略,而且所占比重很大,所以,决不能因为两者在热力学性质上有许多共性就简单地认为两者之间没有区别。事实上,由于它们的上述区别,使得它们的许多性质及处理方法都不相同。例如,理想气体混合物的许多容量性质可以按组分进行加和,由 A 和 B 构成的理想气体混合物的熵等于其中气体 A 的熵与气体 B 的熵之和,而对理想溶液这样加和却是完全错误的。

第六节 Henry 定律和理想稀薄溶液

Raoult 定律是稀薄溶液的一个经验定律,下面介绍稀薄溶液的另一个经验定律。

一、Henry 定律

19 世纪初,人们做了大量实验测定气体在液体中的溶解度。在一定温度下,气体的溶解度随气体压力变大而增加。在实验基础上,1803 年 Henry(亨利)指出:在一定温度下,若气体在液体中的溶解度不大,则溶解度与气体的压力成正比。这就是 Henry 定律。

气体作为溶质,通常用 B 表示。溶解度是溶解达平衡时溶液的浓度,此时气体的压力是溶液上方溶质 B 的蒸气分压,因此 Henry 定律还可以表述为:在一定温度下,稀薄溶液中溶质的蒸气分压与溶液的浓度成正比,即 $p_B \propto x_B$,写成等式为

$$p_B = k_x x_B \quad (5-83)$$

其中比例常数 k_x 称 Henry 常数,它与 T, p 以及 A 和 B 的本性有关,与压力具有相同的单位(Pa)。

Henry 定律是一条经验定律,最初由气体溶解实验提出,后来人们发现它适用于所有挥发性溶质的溶液。溶液越稀,溶质越能较好地服从 Henry 定律,因而 Henry 定律是个极限定律。在严格服从 Henry 定律的溶液中,溶质分子周围几乎全是溶剂分子,因而溶质分子所受的作用是溶剂分子对它的作用力,因此可以说,若溶液中某种物质的分子完全处于溶剂分子的包围之中,则该物质就服从 Henry 定律。

除了满足“稀薄溶液”条件之外,应用 Henry 定律时还须注意以下几点:

(1) 溶质 B 在气相和溶液中的分子形态必须相同。例如稀的氨水与氨气达平衡时, Henry 定律中的 x_B 是指溶液中的 NH_3 分子的物质的量分数 $x(\text{NH}_3)$, 以 NH_4^+ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在的氨不应计入 x_B 中。

(2) 在压力不大时, 混合气体溶于同一溶剂, Henry 定律可分别适用于每一种气体。

(3) 因为只有当溶液很稀时才服从 Henry 定律, 而在很稀的溶液中其他浓度(如 b_B , c_B ...等)均与 x_B 成正比, 因此 Henry 定律还可写成其他形式, 其中常用的有以下两种

$$p_B = k_b' b_B, \quad p_B = k_c' c_B$$

为了使 Henry 常数 k_b' 和 k_c' 与 k_x 有相同的单位, 为此我们将上述公式写作

$$p_B = k_b \cdot \frac{b_B}{b^*} \quad (5-84a)'$$

$$p_B = k_c \cdot \frac{c_B}{c^*} \quad (5-84b)'$$

其中 b^* 和 c^* 分别称标准质量摩尔浓度和标准物质的量浓度, 习惯取 $b^* = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c^* = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这样 k_b 和 k_c 的单位均为 Pa。显然, 以上几种 Henry 常数相互关联, 可以互相换算。

式(5-83)' 在外观上虽与 Raoult 定律相仿, 但 k_x 一般并不是 $x_B=1$ 时的 p_B , 即 $k_x \neq p_B^*$ 。这是由于当 x_B 接近于 1 时, 溶液已不服从 Henry 定律了。如图 5-14, 图中实线为溶液上方 B 的分压与溶液浓度 x_B 的关系, 虚线为式(5-83)' 的曲线。可以看出, 在最左端一段两线重合, 即只有浓度很稀的溶液才服从 Henry 定律, 在其他浓度时则不服从, 例如当 $x_B=1$ 时, $p_B^* \neq k_x$ 。

当 $x_B \rightarrow 0$ 时, 溶质 B 的分子数很少, 它周围几乎都是溶剂 A 的分子。显然这时 B 分子所处的环境与纯液体 B 中不相同, 它所受的作用力也显然不同。所以 B 分子从溶液中逸出的能力与从纯 B 中逸出的能力大不相同, 于是比例常数 k_x 就不同于 p_B^* 。由此可知, k_x 取决于溶剂分子对溶质分子作用力的大小, 因此在一定温度和压力下 k_x 既与溶质的性质有关, 也与溶剂的性质有关: ① 当溶剂分子对溶质分子的作用力 f_{A-B} 大于溶质分子本身间的作用力 f_{B-B} 时, 溶液中 B 分子的逸出能力就小于纯 B 中的分子, 此时则表现为 $k_x < p_B^*$; ② 当 f_{A-B} 小于 f_{B-B} 时, 溶液中 B 分子的逸出能力就大于纯 B 中的分子, 则 $k_x > p_B^*$; ③ 当 f_{B-B} 恰等于 f_{A-B} 时, 溶液中的 B 分子与纯 B 中分子的逸出能力相同, 则 $k_x = p_B^*$ 。在这种情况下 Henry 定律与 Raoult 定律变为一个定律, 理想溶液就属于这种情况。

Henry 定律是极限定律, 当 $x_B \rightarrow 0$ 时才是严格正确的, 即

$$k_x = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{p_B}{x_B}$$

为了测定 Henry 常数 k_x , 需配制多个不同浓度的溶液, 分别测定它们的 p_B , 据实验结果作图 p_B/x_B-x_B , 如图 5-15 所示。然后将曲线外推至 $x_B=0$ 处, 便得到该温度下的 k_x 值。表 5-2 为 CO_2 在水中的 k_x 值。

与 T 对 k_x 的影响相比, p 对 k_x 的影响较小, 一般压力变化不大时可不予考虑。表 5-3 列出了几种物质在 298.15K 溶于水和苯中的 k_x 值。

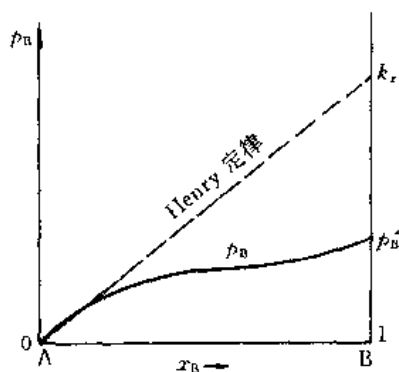


图 5-14 关于 $k_r \neq p_B^*$ 的说明

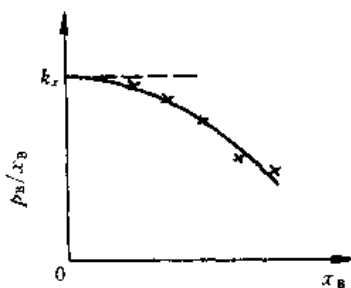


图 5-15 Henry 常数的测度

表 5-2 CO₂ 溶于水中的 Henry 常数 k_r

T/K	273.2	283.2	293.2	303.2	313.2	323.2	333.2
$k_r \times 10^{-10}/\text{Pa}$	0.738	1.05	1.44	1.88	2.36	2.87	3.46

表 5-3 298.15K 时几种物质的 Henry 常数 k_r

物 质	k_r/Pa	
	水为溶剂	苯为溶剂
H ₂	7.16×10^9	3.67×10^8
N ₂	8.76×10^9	2.39×10^8
O ₂	4.44×10^9	1.63×10^8
CO ₂	16.6×10^9	0.114×10^8
CH ₄	4.18×10^9	0.569×10^8

二、理想稀薄溶液及其化学势

通常所说的稀薄溶液,不能给人以量的概念,到底浓度低到什么程度才算得上稀薄溶液,并没有一个定量标准。为了给稀薄溶液划定一个定量界限,我们引出理想稀薄溶液的概念。

实验结果表明,若稀薄溶液在某一浓度范围内溶质服从 Henry 定律,则溶剂一定服从 Raoult 定律,这种溶液称为理想稀薄溶液。就是说,一个溶液,当稀到溶质和溶剂分别服从 Henry 定律和 Raoult 定律时,即为理想稀薄溶液。

在理想稀薄溶液中,溶剂和溶质分别服从不同的规律,因此它们的化学势表示式具有不同的具体内容,这是与理想溶液的不同之处。

1. 溶剂的化学势

溶剂服从 Raoult 定律,根据上节的讨论,其化学势应与理想溶液的相同,即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

其中标准状态是 101325Pa 的纯溶剂液体。

2. 溶质的化学势

设理想稀薄溶液上方有蒸气与之平衡共存



则

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B(\text{g})$$

设蒸气是理想气体, 上式为

$$\begin{aligned} \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B^*(\text{g}) + RT \ln \frac{p_B}{p^*} \\ &= \mu_B^*(\text{g}) + RT \ln \frac{k_x x_B}{p^*} \\ &= \mu_B^*(\text{g}) + RT \ln \frac{k_x}{p^*} + RT \ln x_B \end{aligned} \quad (5-85)$$

其中 $\mu_B^*(\text{g})$ 是 101325Pa 的纯理想气体 B 的化学势, 所以上式中的 $\mu_B^*(\text{g}) + RT \ln(k_x/p^*)$ 代表温度为 T 压力为 k_x 的理想气体的化学势, 记作 $\mu_B(\text{g}, T, k_x)$, 假设 $x_B=1$ (即纯 B 液体) 且仍然服从 Henry 定律 (这是一种假想), 则该液体的蒸气压恰等于 k_x , 如图 5-16 所示, 因此该假想液体的化学势等于其蒸气的化学势, 记作

$$\mu_B^\Delta(T, p, x_B=1) = \mu_B(\text{g}, T, k_x)$$

此种液体, 从组成 $x_B=1$ 来讲是纯 B 液体, 但它却具有无限稀薄溶液中 B 的性质 (服从 Henry 定律), 因此这种液体不是真正的纯 B, 为了与纯 B 相区别, 用上标 “ Δ ” 取代 “ $*$ ”。由于 $k_x=f(T, p)$, 所以这种假想液体的状态应该用 T 和 p 来描述。这种假想液体与纯 B 的区别如图 5-17 所示。于是式 (5-85) 可写成

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\Delta(T, p, x_B=1) + RT \ln x_B \quad (5-86)$$

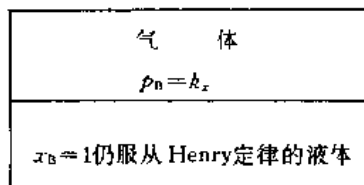


图 5-16 假想状态的液体

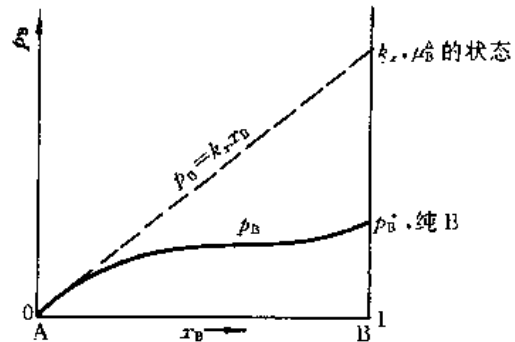


图 5-17 $x_B=1$ 且服从 Henry 定律的液体与纯 B 液体的区别

通常选 101325Pa 的这种假想液体为标准状态, 即 101325Pa 下 $x_B=1$ 且服从 Henry 定律 $p_B=k_x x_B$ 的液体。为将标准状态的化学势写入上式, 先求 μ_B^Δ 与 μ_B^* 的差值

$$\mu_B^*(T, p^*, x_B=1 \text{ 且服从 Henry 定律}) \xrightarrow{\Delta\mu} \mu_B^\Delta(T, p, x_B=1)$$

两种状态的浓度和温度相同, 只是压力不同, 此液体虽然 $x_B=1$ 但却与 $x_B \rightarrow 0$ 溶液中 B 的

有些性质相同,因而

$$\left(\frac{\partial \mu_B^\Delta}{\partial p}\right)_T = V_B^\Delta = V_B^\infty$$

其中 V_B^∞ 为无限稀薄 ($x_B \rightarrow 0$) 溶液中 B 的偏摩尔体积,对上式积分

$$\int_{\mu_B^*}^{\mu_B^\Delta} d\mu_B^\Delta = \int_{p^*}^p V_B^\infty dp$$

$$\mu_B^\Delta = \mu_B^* + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp$$

将此式代入式(5-86)得

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln x_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-87)^*$$

此式就是理想稀薄溶液中溶质化学势的表示式,它与理想溶液中 $\mu_B(\text{sln})$ 的表示式(5-77)有两点不同:① 前者的标准状态是 p^* 下的纯 B 液体,而这里的标准状态是 p^* 下 $x_B=1$ 仍服从 Henry 定律 $p_B=k_x x_B$ 的假想液体,如图 5-17 所示;② 前者积分中的被积函数是 B 的摩尔体积 $V_{m,B}$,而式(5-87)* 中却是无限稀薄溶液中 B 的偏摩尔体积。第二点区别是第一点区别的必然结果。

应该指出,标准状态的选择是任意的,以上为溶质选择假想状态作标准状态完全是为了保持与理想溶液中各组分的化学势具有相同的形式。不难证明,溶质假想标准状态的化学势 $\mu_B^*(T, x_B=1$ 且服从 Henry 定律)与 p^* 下纯溶质真实液体的化学势 $\mu_B^*(T)$ 之差为

$$\mu_B^*(T, x_B=1 \text{ 且服从 Henry 定律}) - \mu^*(T) = RT \ln \frac{k_x}{p_B^*}$$

由此可知,若选纯溶质真实液体作标准状态,即令 $\mu_B^* = \mu_B^*(T)$,则溶质化学势表示式(5-87)* 即为

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{k_x}{p_B^*} + kT \ln x_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp$$

结果不仅与理想系统的形式不同,而且使表示式复杂化。

若将 Henry 定律写作 $p_B=k_b b_B/b^*$ 的形式,则式(5-85)为

$$\begin{aligned} \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B(\text{g}) \\ &= \mu_B^*(\text{g}) + RT \ln \frac{p_B}{p^*} \\ &= \mu_B^*(\text{g}) + RT \ln \frac{k_b}{p^*} + RT \ln \frac{b_B}{b^*} \\ &= \mu_B(\text{g}, T, k_b) + RT \ln \frac{b_B}{b^*} \end{aligned} \quad (5-88)$$

其中 $\mu_B(\text{g}, T, k_b)$ 是温度为 T 压力为 k_b 的理想气体 B 的化学势,如图 5-18,此气体与 $b_B=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 仍服从 Henry 定律 $p_B=k_b b_B/b^*$ 的假想溶液平衡共存,即

$$\mu_B^\square(T, p, b_B=b^*) = \mu_B(\text{g}, T, k_b)$$

其中上标“□”表示这种溶液虽浓度高达 $b_B=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 但仍服从 Henry 定律,从图 5-19 可以看出此溶液不是 $b_B=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的真实溶液,而是一个假想的液体。图中 M 点代表

$b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液, 而 N 点是 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律的溶液。与上述处理方法相类似, 选 101325 Pa 下 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^*$ 的状态为标准状态, 则

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b^*} + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-89)$$

式(5-89)是理想稀薄溶液中溶质化学势的另一种常用的表示式。

同理, 如果将 Henry 定律写作 $p_B = k_c c_B / c^*$ 的形式, 则溶质的化学势表示式为

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B}{c^*} + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-90)$$

其中标准状态是 101325 Pa 下 $c_B = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_c c_B / c^*$ 的状态, 也是个假想的状态, 它与 $c_B = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的实际溶液不同。

化学势是处理溶液问题的基础。以上我们介绍了理想稀薄溶液中溶剂和溶质的化学势, 以此为依据, 可以对理想稀薄溶液进行热力学计算。

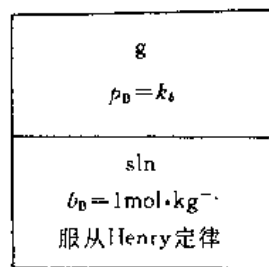


图 5-18 一种假想溶液

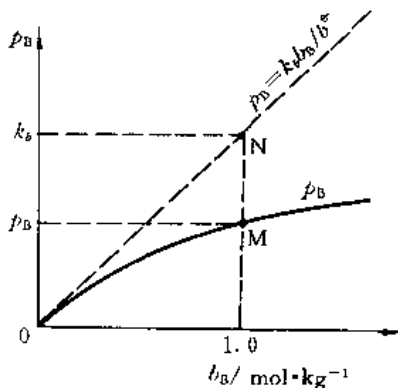
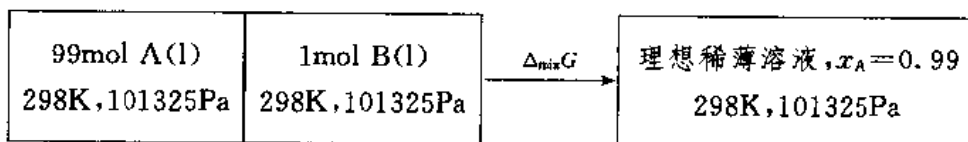


图 5-19 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^*$ 的溶液与实际溶液的区别

例 5-10 已知 298 K, 101325 Pa 下 B(l) 溶于 A(l) 的 Henry 常数 $k_x = 45312 \text{ Pa}$, 纯 B 的蒸气压为 22656 Pa。今有 1 mol B 溶于 99 mol A 形成理想稀薄溶液, 试计算此过程的 $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

解: 系统的状态变化如下



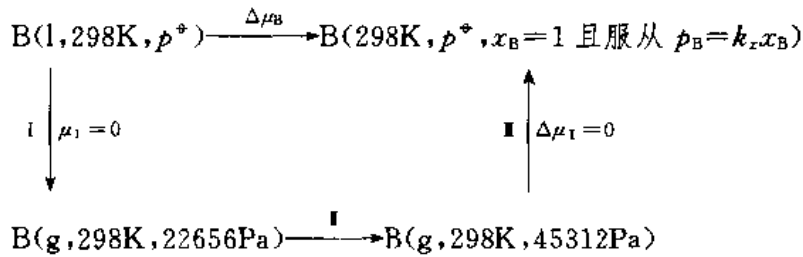
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= G_2 - G_1 \\ &= (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A \mu_A^\ominus + n_B \mu_B^\ominus) \end{aligned}$$

$$=n_A(\mu_A - \mu_A^*) + n_B(\mu_B - \mu_B^*) \quad (5-91)$$

$$\begin{aligned} \mu_A - \mu_A^* &= \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp - \mu_A^* \\ &= \mu_A^* + RT \ln x_A - \mu_A^* \\ &= RT \ln x_A \end{aligned} \quad (5-92)$$

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_B^* &= \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp - \mu_B^* \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln x_B - \mu_B^* \\ &= RT \ln x_B + \mu_B^\ominus - \mu_B^* \\ &= RT \ln x_B + \Delta\mu_B \quad (\text{令 } \Delta\mu_B = \mu_B^\ominus - \mu_B^*) \end{aligned}$$

为了求 $\Delta\mu_B$, 在纯 B 液体与标准状态之间设计如下途径:



所以
$$\Delta\mu_B = \Delta\mu_1 = \Delta G_{m,1} = RT \ln \frac{45312}{22656} = RT \ln 2$$

因此前式为

$$\mu_B - \mu_B^* = RT \ln x_B + RT \ln 2 \quad (5-93)$$

将式(5-92)和(5-93)代入式(5-91)得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B + n_B RT \ln 2 \\ &= RT (n_A \ln x_A + n_B \ln 2x_B) \\ &= 8.314 \times 298 \times (99 \ln 0.99 + 1 \times \ln 0.02) \text{J} \\ &= -12157 \text{J} \end{aligned}$$

三、依数性

溶液有这样一组性质, 这些性质的大小只决定于溶液中溶质的浓度而与溶质的本性无关, 即只依赖于溶质的数量, 称为依数性。下面分别予以讨论。

1. 蒸气压降低

非挥发性溶质溶于溶剂之后, 溶液的蒸气压 p_A 将低于纯溶剂的蒸气压 p_A^* 。设此降低值为 Δp , 则

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_A^* - p_A \\ &= p_A^* - p_A^* x_A \\ &= p_A^* - p_A^* (1 - x_B) \end{aligned}$$

即
$$\Delta p = p_A^* x_B \quad (5-94)^*$$

可见, Δp 只决定于溶剂的本性 (p_A^*) 及溶质的浓度, 而与溶质的本性无关。对于指定的溶

剂,不论溶质是什么物质,只要它们的 x_B 相同,则蒸气压的降低值必相同,因此 Δp 是依数性。

在式(5-94)推导过程中用到 $p_A = p_A^* x_A$,所以该式适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液。

2. 凝固点降低

在寒冷的冬天,汽车司机往水箱中加入一些甘油,便能防止水箱结冰。这是因为溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点,称为凝固点降低,其值定义为

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad (5-95)$$

其中 T_f^* 为纯溶剂的凝固点, T_f 为溶液的凝固点。

一般来讲,凝固点(也称冰点)是指在一定压力(通常为 101325Pa)下固、液共存时的温度。为了简单起见,我们只讨论固相是纯溶剂固体的情况,即在一定压力下,当溶液温度降低到其凝固点时析出的第一粒固体是纯的 $A(s)$,如图 5-20。

对于纯溶剂 A,在凝固点 T_f^* 时



则

$$\mu_A(s, T_f^*, p) = \mu_A(l, T_f^*, p)$$

若往液体中加入一些溶质 B,根据前面的讨论可知, A 的化学势将由于 B 的加入而降低,于是固、液两相中 A 的化学势不再相等,而是

$$\mu_A(s, T_f^*, p) > \mu_A(\text{sln}, T_f^*, p)$$

于是固体溶剂便自动地溶解进入溶液,直至变为均相为止,因此 T_f^* 不是溶液的冰点。欲使溶液凝固必须将温度降至比 T_f^* 低的某个温度,即 $T_f < T_f^*$ 。这就是溶液凝固点降低的热力学原因。

如图 5-20,在溶液的凝固点时,含 A 为 x_A 的溶液与纯 $A(s)$ 平衡共存



则

$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A^*(s, T, p)$$

显然此处的 T 是凝固点。取微分

$$d\mu_A(T, p, x_A) = d\mu_A^*(s, T, p)$$

在等压下(通常 $p = 101325\text{Pa}$),上式为

$$-S_A(\text{sln})dT + \left[\frac{\partial \mu_A(\text{sln})}{\partial x_A} \right]_{T,p} dx_A = -S_{m,A}(s)dT \quad (5-97a)$$

如果溶液是理想稀薄溶液或理想溶液,则

$$\begin{aligned} \mu_A(\text{sln}) &= \mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp \\ \left[\frac{\partial \mu_A(\text{sln})}{\partial x_A} \right]_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial x_A} \right)_{T,p} + RT \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} + \left[\frac{\partial}{\partial x_A} \left(\int_{p^*}^p V_{m,A} dp \right) \right]_{T,p} \\ &= 0 + \frac{RT}{x_A} + 0 = \frac{RT}{x_A} \end{aligned}$$

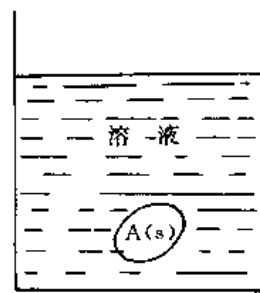


图 5-20 溶液与纯溶剂
固体平衡共存

代入式(5-97a)

$$\begin{aligned}
 -S_A(\text{sln})dT + \frac{RT}{x_A}dx_A &= -S_{m,A}(s)dT \\
 RTd\ln x_A &= [S_A(\text{sln}) - S_{m,A}(s)]dT \\
 &= -\Delta SdT = -\frac{\Delta H}{T}dT \quad (5-97b)
 \end{aligned}$$

其中 ΔS 和 ΔH 分别为式(5-96)所示可逆过程的熵变和焓变(即在凝固点时溶液中 1mol A 可逆地凝固成纯 A(s)时的熵变及焓变),因为该溶液中溶剂的偏摩尔焓等于纯溶剂的摩尔焓,所以

$$\Delta H = \Delta_f^s H_{m,A} = -\Delta_f^l H_{m,A}$$

$\Delta_f^s H_{m,A}$ 和 $\Delta_f^l H_{m,A}$ 分别为纯 A 的摩尔凝固热和摩尔熔化热。代入式(5-97b)并积分

$$\int_1^{x_A} d\ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_f^l H_{m,A}}{RT^2} dT$$

假设纯 A 的摩尔熔化热不随 T 变化,则上式为

$$\ln x_A = \frac{\Delta_f^l H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (5-98)^*$$

纯溶剂的凝固点 T_f^* 和摩尔熔化热 $\Delta_f^l H_{m,A}$ 可由手册中查得,故只要知道溶液的浓度,即可由式(5-98)* 计算溶液的凝固点。此式是溶液的凝固点降低公式,它适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液。

通常情况下,只有当 $x_B \ll 1$ 时溶液才是理想稀薄溶液,此时式(5-98)* 有更简单的形式。将上式写成

$$\begin{aligned}
 \ln(1 - x_B) &= \frac{\Delta_f^l H_{m,A}(T_f - T_f^*)}{RT_f^* T_f} \\
 -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \dots &= \frac{-\Delta_f^l H_{m,A} \Delta T_f}{RT_f^* T_f}
 \end{aligned}$$

由于 $x_B \ll 1$,左端级数可略去高次项,右端 $T_f^* T_f \approx T_f^{*2}$,因此前式可简写成

$$\begin{aligned}
 -x_B &= \frac{-\Delta_f^l H_{m,A} \Delta T_f}{RT_f^{*2}} \\
 \Delta T_f &= \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_f^l H_{m,A}} x_B \\
 &\approx \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_f^l H_{m,A}} \cdot \frac{n_B}{n_A} \\
 &= \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_f^l H_{m,A}} \cdot \frac{n_B}{n_A M_A}
 \end{aligned}$$

其中 n_B, n_A 分别为 B 和 A 的物质的量; M_A 是 A 的摩尔质量,单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$\frac{n_B}{n_A M_A} = b_B$$

若令

$$K_f = \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_f^l H_{m,A}}$$

则前式可写成

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (5-99)'$$

此式称为理想稀薄溶液的凝固点降低公式,其中 b_B 是溶液的质量摩尔浓度, K_f 叫做凝固点降低常数。由 K_f 定义式可知,它只决定于溶剂的本性,因此是溶剂的特性参数。常用溶剂的 K_f 可由手册上直接查得。表 5-4 列出了几种溶剂的 K_f 。对于同样浓度的溶液, K_f 值越大,则凝固点降低值越大。在具体实验时,往往喜欢 K_f 值较大的液体做溶剂,这样会减小实验的相对误差。

表 5-4 几种溶剂的凝固点降低常数

溶 剂	水	醋酸	苯	环己烷	萘	樟脑
T_f^*/K	273.2	289.8	278.7	279.7	353.4	446.2
$K_f/K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.86	3.90	5.10	20	7.0	40

求 K_f 一般有两种方法:① 测不同浓度溶液的 ΔT_f , 作 $\Delta T_f/b_B - b_B$ 图, 然后外推求 $b_B \rightarrow 0$ 时 $\Delta T_f/b_B$ 的极限值;② 用量热法求 $\Delta_f H_{m,A}$, 代入定义式求 K_f 。

3. 沸点升高

液体处于沸点时,其蒸气压等于外压(通常为 101325Pa)。对于非挥发性溶质的溶液,由于蒸气压降低,所以沸点必升高。如图 5-21 所示,由于溶液的蒸气压曲线处于纯溶剂蒸气压曲线之下,所以 $T_b > T_b^*$ 。定义沸点升高

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

当溶液与等于外压(101325Pa)的蒸气平衡共存时

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A(\text{g})$$

由此命题出发,利用与 2 中相类似的方法可以得到

$$\ln x_A = \frac{\Delta_f H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad (5-100)$$

此式适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液,其中 $\Delta_f H_{m,A}$ 是纯溶剂的摩尔气化热。

当 $x_B \ll 1$ 时,上式可简化为

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

其中

$$K_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_f H_{m,A}}$$

K_b 称沸点升高常数,它只决定于溶剂的性质,常用溶剂的 K_b 可由手册上查得,表 5-5 列出了其中的几种。

4. 渗透压

在 18 世纪初叶,人们就发现自然界存在许多半透性的膜,它们有选择地让某种物质自由通过,而对其他物质就像一块挡板一样拒绝它们通过。尽管人们还不清楚这种半透膜

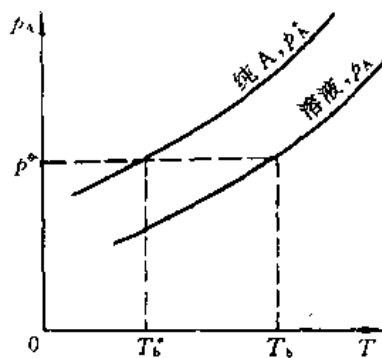


图 5-21 沸点升高现象的说明

$$\frac{dp_{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p}{p x} \quad (5-101)$$

表 5-5 几种溶剂的沸点升高常数

溶 剂	水	甲醇	乙醇	丙酮	氯仿	苯	四氯化碳
T_b^*/K	373.2	337.7	351.5	329.3	334.4	353.3	349.9
$K_b/K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.52	0.83	1.19	1.73	3.85	2.60	5.02

的机理,但通过实验发现了一些规律。1784年, J. A. Nolled 发现,若在一种溶剂(如水)的半透膜两侧分别是纯溶剂和溶液,则溶剂总是由纯溶剂一侧单向地流向溶液一侧,如图 5-22 所示,称为渗透现象。

渗透现象是一种传质过程。若半透膜两侧 T, p 相同,则

$$\mu_A^* = \mu_A^* + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

因为 $x_A < 1$

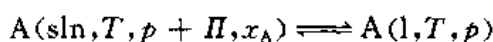
所以 $\mu_A^* > \mu_A(\text{sln})$

即纯溶剂一侧的化学势高于溶液中 A 的化学势,因而产生上述渗透现象。

由
$$\left[\frac{\partial \mu_A(\text{sln})}{\partial p} \right]_{T, n_A, n_B} = V_A > 0$$

可知,若在溶液上方加大压力,其中 A 的化学势将升高。当压力增加到一定程度($p + \Pi$)时,由加压而产生的化学势升高恰好补偿了由于浓度降低(溶液中 A 的浓度低于纯 A)而造成的化学势降低。此时膜两侧 A 的化学势完全相等,渗透过程在宏观上即告停止,称为渗透平衡。当渗透平衡时,溶液一侧较纯溶剂一侧所额外增加的压力,叫做溶液的渗透压,用 Π 表示。

渗透平衡时



则
$$\mu_A(T, p + \Pi, x_A) = \mu_A^*(T, p)$$

如果溶液为理想溶液或理想稀薄溶液,则上式可写成

$$\mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^*}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = \mu_A^* + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

于是
$$\int_{p^*}^p V_{m,A} dp + \int_{p^*}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = -RT \ln x_A$$

即
$$\int_{p^*}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = -RT \ln x_A$$

若忽略纯溶剂摩尔体积随压力的变化,则

$$V_{m,A} \Pi = -RT \ln x_A \quad (5-102)^*$$

此式可用于求理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液的渗透压,其中纯溶剂的摩尔体积 $V_{m,A}$ 可从手册中查得或由实验测定。上式可写成

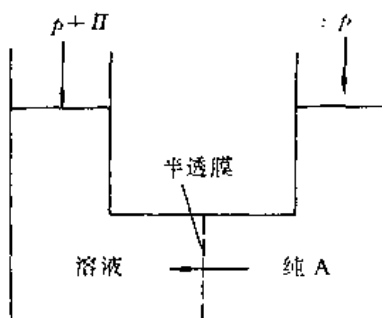


图 5-22 渗透现象和渗透平衡

$$V_{m,A}\Pi = -RT\ln(1 - x_B) \\ = -RT\left(-x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \dots\right)$$

若 $x_B \ll 1$, 则只取级数第一项

$$V_{m,A}\Pi \approx RTx_B$$

由于

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

所以

$$V_{m,A}\Pi = RTn_B/n_A$$

$$n_A V_{m,A}\Pi = RTn_B$$

当溶液很稀时, 配制溶液所用溶剂的体积 $n_A V_{m,A}$ 约等于溶液体积 V , 因此上式可写成

$$V\Pi = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT$$

其中 n_B/V 为单位体积 (1m^3) 溶液中所含溶质 B 的物质的量, 等于 c_B , 所以上式为

$$\Pi = c_B RT \quad (5-103)^*$$

此式称为 van't Hoff 定律, 用于计算极稀溶液的渗透压。

以上我们用热力学方法导出了极稀溶液的渗透压公式 (5-103)*。1945 年以后, McMillan 和 Mayer 发现了非电解质溶液的统计力学理论。McMillan-Mayer 理论的成果之一是从微观上导出了稀溶液的渗透压公式为

$$\Pi = RT(M_B^{-1}\rho_B + A_2\rho_B^2 + A_3\rho_B^3 + \dots) \quad (5-104)$$

其中 M_B 是溶质的摩尔质量, 单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ_B 是体积质量浓度, 定义为 $\rho_B = m_B/V$, 是 1m^3 溶液中所含溶质的质量; 参数 A_2, A_3, \dots 决定于 T 及溶液中分子间力 f_{B-B} 。当溶液极稀时, $\rho_B^2, \rho_B^3, \dots$ 微不足道, 于是 McMillan-Mayer 公式变为

$$\Pi \approx RTM_B^{-1}\rho_B \\ = RT \cdot \frac{m_B}{M_B V} \\ = \frac{n_B}{V} \cdot RT = c_B RT$$

此式即是 van't Hoff 定律。

虽然溶液的浓度和压力都对化学势产生影响, 但由于

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_A} \quad \text{而} \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,x_A} = V_A$$

可见以上两种影响不可等量齐观。相对而言, 浓度的影响比压力的影响显著得多。前面提到, 渗透压是为了抵消溶液中由溶剂浓度降低所造成的化学势下降而在溶液上方所额外增加的压力。由于化学势对于压力的不敏感性, 即使溶液很稀, 渗透压的值往往并不很小。一般情况下, 当溶液很稀时, 其他几个依数性如 $\Delta p, \Delta T_f$ 和 ΔT_b 往往数值很小, 相对来说 Π 值就大得多, 所以在依数性中渗透压是最灵敏的一个性质, 在其他依数性不易测准的情况下, 渗透压可以测得很准。表 5-6 列出了 293K, $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水溶液的不同依数性。

由此可知,渗透压的测定有较大的实用价值。

表 5-6 293K 时 $0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水溶液依数性的比较

名称	数值	说明
蒸气压降低	$\Delta p = 0.053\text{Pa}$	很难测量
凝固点降低	$\Delta T_f = 0.002\text{K}$	不易测准
渗透压	$\Pi = 2399.8\text{Pa}$	容易测量

溶液依数性的测定具有广泛的实际应用。例如,若在溶液上方的额外压力超过渗透压,溶液中 A 的化学势将高于纯 A,于是出现反渗透现象。渗透现象人们研究得较早,而反渗透则从 20 世纪 50 年代之后才得到深入研究,其主要原因是随着高分子化学的蓬勃发展,能够制备出各种具有高选择性、高渗透性和高强度的半透膜,醋酸纤维素膜就是性能较好的一种。这就为反渗透技术的广泛应用提供了有利条件。反渗透现象最早被航海人员用来制取淡水。后来人们又用反渗透法使溶液提浓,这往往比用蒸发法提浓更为经济、方便,并且能使产品不致因受热而分解,因此反渗透法在化工、医药、食品等工业部门的应用正在不断扩大。在无机化学工业方面,除海水淡化外,还用于地下水及河水的淡化、硬水的软化、重金属的回收等。在有机化学工业方面,用于甘油和食盐等有机物和无机物的分离等。总之,反渗透技术是一个新发展起来的领域,关键问题是半透膜的质量有待进一步提高。另外,在科学研究中人们用凝固点降低性质测定某种新物质的相对分子质量。将精准称量过的物质 B 样品溶于一定量的溶剂中,测定冰点降低值后,便可计算出溶液的浓度,从而求出所用样品的物质的量 n_B ,即可求得样品的相对分子质量。但应该注意,依数性公式中的浓度与溶质的粒子是什么无关,因此当溶质在溶液中发生部分离解或缔合时,这样测得的就不是真正的相对分子质量,通常称表观相对分子质量。反之,如果溶质的相对分子质量已知,往往可通过测定凝固点降低来分析溶液中的离解和缔合情况。从理论上讲,测定相对分子质量用渗透压法最为准确,但此法的困难在实验方面,因为一般制备的半透膜并不理想,往往是溶剂与溶质都可透过,所以测定一般化合物的相对分子质量时不用此法。对于高分子溶液,由于溶质分子与溶剂分子的大小相差悬殊,制备理想的半透膜困难不大,所以渗透压法测定高分子化合物的相对分子质量已成为常用的方法之一。

除此之外,凝固点降低还有许多实际应用,例如往水中加一定量的 CaCl_2 可使溶液的冰点降低到 218K,所以工业上常用 CaCl_2 水溶液作冷冻剂来冷却各种产品。汽油、润滑油等的防冻剂也是根据凝固点降低性质而制备的。凝固点降低性质还被用来鉴定物质的纯度,物质越纯,凝固点下降越少。一般金属的 K_f 值都很大,例如 $K_f(\text{Pb}) = 130\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,这表明铅中稍有杂质,熔点就下降得很多。金属的 K_f 值很大,可被用以制取易熔合金,例如保险丝就是 Pb, Bi, Sn, Cd 四种金属组成的易熔合金,其熔点只有 343K,比其中最易熔化的 Sn 的熔点(505K)还低得多。冶金上的造渣过程要求炉渣有一定的熔点,而 SiO_2 的熔点很高,但加入 CaO 后熔点显著下降,所以造渣操作中包含有熔点降低过程。总之,依数性的实际应用是十分广泛的。关于其他应用,以后我们还要提到。

原则上讲,依数性可以应用于电解质溶液。但电解质在溶液中粒子的存在情况较为复杂,有分子、离子、离子对等,这在应用依数性公式时应该引起足够的重视。如果溶液很稀,

例如 NaCl 的稀水溶液,可近似认为全电离,此时将 $2b(\text{NaCl})$ 当作溶液的质量摩尔浓度即可。

例 5-11 293.2K 时,乙醚的蒸气压为 58950Pa。今在 100g 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 10g,乙醚的蒸气压降为 56793Pa。若为理想稀薄溶液,求该有机物的相对分子质量 M_r 。

解: 由蒸气压降低公式 $\Delta p = p_A^* x_B$ 得,溶液中该有机物的物质的量分数为

$$x_B = \Delta p / p_A^* \\ = (58950 - 56793) / 58950 = 0.03659$$

设乙醚和有机物的摩尔质量分别为 M_A 和 M_B ,则

$$x_B = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_A / M_A}$$

即
$$0.03659 = \frac{10 \times 10^{-3} / M_B}{10 \times 10^{-3} / M_B + 100 \times 10^{-3} / 74 \times 10^{-3}}$$

解得
$$M_B = 195 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 B 的相对分子质量 $M_r = 195$

* 四、二元溶液中溶剂和溶质性质的相关性

在由 A 和 B 构成的溶液中,化学势 μ_A 和 μ_B 不是相互独立的,它们之间要服从 Gibbs-Duhem 公式。化学势是溶液十分重要的性质,在以上两节我们曾从化学势出发讨论了理想溶液和理想稀薄溶液的性质和规律。化学势决定着蒸气压等许多性质,因此二元溶液中 μ_A 和 μ_B 的相关性决定了蒸气压 p_A 和 p_B 之间以及 A 和 B 的许多规律之间都有一定的相互联系。这些相关性主要包括以下几个方面:

1. μ_A 与 μ_B 的交错关系

由等温等压下偏摩尔量的 Gibbs-Duhem 公式可知

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

这是在等温等压条件下当溶液组成发生变化时所服从的关系。上式可写作

$$x_A d\mu_A = -x_B d\mu_B$$

即
$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \mu_B} \right)_{T,p} = -\frac{x_B}{x_A}$$

此结果表明, $(\partial \mu_A / \partial \mu_B)_{T,p} < 0$, 即当溶液组成变化时,若 μ_B 值增大,则 μ_A 值必同时减小,反之亦然。这就是说, μ_A 与 μ_B 的变化规律总是相反,我们把两者的这种关系称作交错关系。在二元溶液中 μ_A 与 μ_B 表现出这种关系是不难理解的,这是因为 $x_A + x_B = 1$, 即一个物质的浓度增大,另一物质的浓度必减小,而每种物质的化学势一般总是随其浓度增大而增大。

2. p_A 与 p_B 的交错关系

在溶液与其蒸气平衡共存时,溶液中的 μ_A 和 μ_B 必与气相中 A 和 B 的化学势分别相等,于是 Gibbs-Duhem 公式可写作

$$x_A d\mu_A(g, T, p_A) + x_B d\mu_B(g, T, p_B) = 0$$

其中 p_A 和 p_B 分别为 A 和 B 的蒸气分压。若将蒸气视为理想气体,根据化学势表示式,在溶液等温等压条件下

$$d\mu_A(g, T, p_A) = \frac{RT}{p_A} dp_A$$

$$d\mu_B(g, T, p_B) = \frac{RT}{p_B} dp_B$$

代入前式得

$$\frac{x_A RT}{p_A} dp_A + \frac{x_B RT}{p_B} dp_B = 0$$

即

$$\frac{x_A}{p_A} dp_A = - \frac{x_B}{p_B} dp_B$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial p_B} \right)_{T, p} = - \frac{x_B p_A}{x_A p_B}$$

此结果表明, $(\partial p_A / \partial p_B)_{T, p} < 0$, 当二元溶液的组成发生变化时, 一个蒸气压增大, 另一个必同时减小, 即 p_A 与 p_B 表现为交错关系。

3. 若一个组分在全部浓度范围内服从 Raoult 定律, 则另一组分也在全部浓度范围内服从 Raoult 定律。

4. 若溶剂在某一浓度范围内服从 Raoult 定律, 则溶质必在相同浓度范围内服从 Henry 定律。

上述第 3, 4 两个结论, 同样可以由 Gibbs-Duhem 公式出发进行证明, 但推证步骤较复杂, 本书不再赘述。

第七节 非理想溶液

在实际工作中, 只有很少一部分溶液可以近似当作理想溶液。大部分溶液在通常浓度范围内不服从理想溶液所遵守的规律(Raoult 定律), 即对理想溶液存在偏差。本节主要讨论对非理想溶液的处理方法。

一、活度和活度系数

实践发现, 非理想溶液对于理想溶液的偏差主要分为以下两种情况: 一种情况如图 5-23 所示, 其中虚线代表理想溶液, 蒸气压 p_A 和 p_B 大于 Raoult 定律的计算值, 称为该溶液对于理想溶液具有正偏差; 另一种情况, 如图 5-24, p_A 和 p_B 低于 Raoult 定律的计算值, 称为对理想溶液具有负偏差。

若溶液中的分子间力 f_{A-B} 小于 f_{A-A} 和 f_{B-B} , 则 A 和 B 分子较纯态时更容易逸出到气相中去, 便产生正偏差。相反, 若 f_{A-B} 大于 f_{A-A} 和 f_{B-B} , 则 A 和 B 的分子较纯态时更难于逸出到气相中去, 便产生负偏差。总之, 溶液中的分子间力与纯态时不同从而使分子的逸出能力与纯态时不同是产生偏差的根本原因。可以推知, 在具有正偏差的溶液中, 各组分的化学势将大于在同浓度的理想溶液中的化学势。实验表明, 在这类溶液的配制过程中

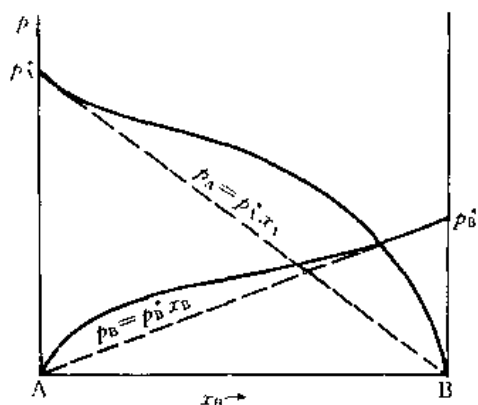


图 5-23 对于理想溶液具有正偏差的溶液

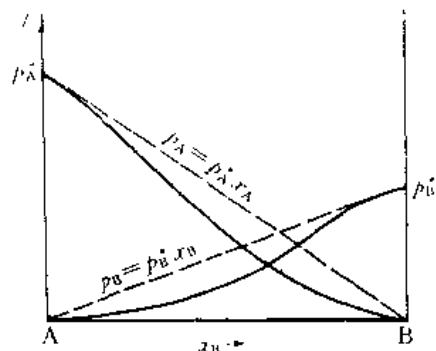


图 5-24 对于理想溶液具有负偏差的溶液

往往伴随着吸热而且体积增大；在具有负偏差的溶液中，各组分的化学势将小于它在同浓度的理想溶液中的化学势。实验表明，在这类溶液的配制过程中往往伴随着放热而且体积减小。

由于非理想溶液不服从 Raoult 定律，所以前面导出的理想溶液化学势表示式不适用于非理想溶液。为了解决这一问题，必须研究非理想溶液服从的规律。然而非理想溶液千差万别，各溶液的偏差程度和偏差原因也各不相同，加上至今人们对于溶液中分子间力还缺乏足够的知识，因此，从实践到理论至今还没找到非理想溶液的普遍规律。为此，人们在处理非理想溶液时一直采纳 Lewis 的建议，引入活度的概念。

非理想溶液中任意组分 B 的蒸气分压 p_B 不等于 $p_B^* x_B$ ，今将 x_B 改写成 a_B ，使之服从关系

$$p_B = p_B^* a_B \quad (5-105)^*$$

其中 a_B 称为组分 B 的活度。于是，只要将溶液中任一组分的物质的量分数改写为活度，则其服从的规律便与 Raoult 定律相似。或者说，只须将 Raoult 定律中的浓度改写成活度，便适用于任意溶液。 a_B 由浓度 x_B 改写而来，所以活度可视为校正浓度，即

$$a_B = \gamma_B x_B \quad (5-106)^*$$

其中校正因子 γ_B 称为活度系数。

将式(5-106)* 代入(5-105)*，得

$$\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B}$$

其中 p_B 是溶液中组分 B 的蒸气分压，分母 $p_B^* x_B$ 是由 Raoult 定律算得的蒸气压，因此活度系数 γ_B 代表组分 B 对于 Raoult 定律的偏差情况：

- (1) $\gamma_B > 1$ ，即 $p_B > p_B^* x_B$ ，是正偏差，且 γ_B 越远离于 1 则表明正偏差越大；
- (2) $\gamma_B < 1$ ，即 $p_B < p_B^* x_B$ ，为负偏差，且 γ_B 越小于 1 表明负偏差越大；
- (3) $\gamma_B = 1$ ，即 $p_B = p_B^* x_B$ ，表明 B 服从 Raoult 定律。

由此可见， γ_B 越远离 1，表明组分 B 对于 Raoult 定律的偏差越大，所以 γ_B 是偏差程度的度量。因此 $\gamma_B = f(T, p, x_B, x_C, \dots)$ 。

二、非理想溶液的化学势

由式(5-105)*可以得出结论:只要将理想溶液化学势表示式中的 x_B 改写成活度 a_B , 便适用于非理想溶液, 因此非理想溶液中溶剂 A 和溶质 B 的化学势分别表示为

$$\left. \begin{aligned} \mu_A(\text{sln}) &= \mu_A^* + RT \ln a_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp \\ \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_{m,B} dp \end{aligned} \right\} \quad (5-107)$$

其中标准状态仍与理想溶液相同, 分别为 p^* 下的纯 A(l) 和纯 B(l)。由上式不难求得标准状态的活度和活度系数均等于 1, 即 $a_A^* = 1, a_B^* = 1, \gamma_A^* = 1, \gamma_B^* = 1$ 。

下面讨论非理想溶液的两种特殊情况, 当 $x_A \rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$ 时的情况。由图 5-23 和图 5-24 可以看出, 不论是正偏差还是负偏差, 靠图的左边, 即 $x_A \rightarrow 1$ 时, A 服从 Raoult 定律; 靠近图的右边, 即 $x_B \rightarrow 1$, B 服从 Raoult 定律, 因此

$$\left. \begin{aligned} \lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A &= 1 \\ \lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_B &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5-108)$$

应该指出, 式(5-107)适用于任何溶液, 对于理想溶液, 其中 $a_A = x_A, a_B = x_B$, 或 $\gamma_A = \gamma_B = 1$ 。

活度的概念对于处理非理想溶液是十分重要的。上面介绍的是以 Raoult 定律为基础, 利用活度对非理想溶液进行修正。实际上, 这种考虑问题的方法具有普遍的意义, 也可以根据需要, 以其他规律(如 Henry 定律的任意形式)为基础, 利用活度对溶液进行修正。

将非理想溶液化学势表示式用于解决实际问题时, 主要困难是求活度系数 γ_A 和 γ_B 。由图 5-23 和图 5-24 可以看出, 在中间浓度范围内, A 和 B 均不服从 Raoult 定律, γ_A 和 γ_B 均不等于 1。当 A 含量很高时 $\gamma_A = 1$ 而 $\gamma_B \neq 1$; 当 B 含量很高时 $\gamma_B = 1$ 而 $\gamma_A \neq 1$, 因此, 若对溶剂 A 和溶质 B 都以 Raoult 定律为基础进行修正, 固然可行, 但有不便之处, 即不论溶液浓度如何, 总存在求活度系数的问题。为了处理问题方便, 通常人们更习惯于以理想稀薄溶液为基础对溶液进行修正。对溶剂和溶质分别采用不同的修正标准, 即溶剂用 Raoult 定律, 溶质用 Henry 定律。

1. 溶剂 A

当 $x_A \rightarrow 1$ 时, 溶剂 A 服从 Raoult 定律, 但在一般浓度下不服从, 可用前面的办法, 以 a_A 代替 x_A 使其服从 $p_A = p_A^* a_A$, 于是化学势表示式与式(5-107)相同, 即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln a_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp \quad (5-109)^*$$

其中标准态为 p^* 下的纯溶剂液体, 且 $a_A^* = 1, \gamma_A^* = 1$ 。因为以理想稀薄溶液($x_A \rightarrow 1$)为基础, 所以

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1 \quad (5-110)$$

2. 溶质 B

当 $x_B \rightarrow 0$ 时, 溶质 B 服从 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$, 但在一般浓度下不服从, 因此必须进行修正使其服从

$$p_B = \gamma_B k_x x_B = k_x a_B \quad (5-111)$$

式中 $a_B = \gamma_B x_B$, 称作活度, γ_B 称活度系数。在这里, γ_B 与 1 偏差的大小反映溶质 B 对于 Henry 定律的偏差程度。

由式(5-111)可知, 只要将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-87)中的 x_B 改为活度 a_B 便适用于任意浓度的非理想溶液, 即

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-112)^*$$

式中标准状态仍是 p^* 下 $x_B=1$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$ 的假想状态, 不难求出 $a_B^* = 1, \gamma_B^* = 1$ 。

当 $x_B \rightarrow 0$ 时, B 服从 Henry 定律, 所以

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1 \quad (5-113)$$

如果以 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^*$ 为基础对溶质进行修正, 使其服从

$$p_B = \gamma_B k_b b_B / b^* = k_b a_B \quad (5-114)$$

其中 $a_B = \gamma_B b_B / b^*$ 叫作活度, γ_B 叫活度系数。于是将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-89)中的 b_B / b^* 改为 a_B , 便适用于任意浓度的非理想溶液, 即

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-115)^*$$

式中标准状态是 p^* 下 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律的 $p_B = k_b b_B / b^*$ 的假想状态, 可以求出 $a_B^* = 1, \gamma_B^* = 1$ 。当 $b_B \rightarrow 0$ 时, B 服从 Henry 定律, 所以

$$\lim_{b_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1 \quad (5-116)$$

如果以 $p_B = k_c c_B / c^*$ 为基础对溶质进行修正, 使服从

$$p_B = \gamma_B k_c c_B / c^* = k_c a_B \quad (5-117)$$

其中 $a_B = \gamma_B c_B / c^*$ 叫作活度, γ_B 叫活度系数。于是将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-90)中的 c_B / c^* 改为 a_B 即适于用任意浓度的非理想溶液, 即

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \quad (5-118)^*$$

式中标准态为 p^* 下 $c_B = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_c c_B / c^*$ 的假想状态, 可求出 $a_B^* = 1, \gamma_B^* = 1$ 。当 $c_B \rightarrow 0$ 时, B 服从 Henry 定律, 所以

$$\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1 \quad (5-119)$$

从表面上看, 关于 $\mu_B(\text{sln})$ 的表示式(5-112)*、(5-115)* 和(5-118)* 似乎完全相同。其实不然, 它们包含的具体内容各不相同。例如, 它们各自取不同标准状态, 因此三个式子中的 μ_B^* 具有不同的值, 所以它们是非理想溶液中溶质化学势的三种不同表示形式。

三、关于化学势、标准状态和活度的总结

下面就有关溶液化学势的问题进行简单总结。

1. 以上分别讨论的理想溶液、理想稀薄溶液和非理想溶液化学势的表示式, 它们可统一表示为:

$$\text{溶剂} \quad \mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln a_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp$$

$$\text{溶质} \quad \mu_B(\text{sln}) = \mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp$$

其中溶剂 A 的标准状态为 T, p^* 下的纯 A 液体; 溶质 B 的标准状态则有三种不同取法, 只有将标准状态指定以后, 上面的表示式才有具体的意义。

2. 溶液中组分的标准状态习惯上有四种取法, 分别称为规定 I、规定 II、规定 III 和规定 IV。

(1) 规定 I

选 T, p^* 下的纯液体为标准状态。利用规定 I 时总是以 Raoult 定律为基础处理溶液问题。

(2) 规定 II

选 T, p^* 下组成为 $x_B = 1$ 但服从 Henry 定律的假想液体为标准状态。即该状态的蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_x 。这种标准状态的组成虽然为 100% 的 B, 但它的许多性质 (如 $V_{m,B}$ 和 $U_{m,B}$ 等) 却存在于无限稀薄溶液之中。在这种假想液体中, 每个 B 分子所受到其周围分子的作用恰与无限稀薄溶液 ($x_B \rightarrow 0$) 中 B 分子的受力情况相同。利用规定 II 时总是以 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$ 为基础处理溶液问题。

(3) 规定 III

选 T, p^* 下质量摩尔浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律的假想溶液为标准状态。即其蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_b 。这种状态的浓度虽高达 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但它的许多性质 (如 V_B 和 U_B 等) 却存在于无限稀薄溶液之中。利用规定 III 时总是以 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^*$ 为基础处理溶液问题。

(4) 规定 IV

选 T, p^* 下物质的量浓度为 $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律的假想溶液为标准状态。即其蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_c 。这种状态的浓度虽高达 $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 但它的许多性质 (如 V_B 和 U_B 等) 却存在于无限稀薄溶液之中。利用规定 IV 时总是以 Henry 定律 $p_B = k_c c_B / c^*$ 为基础处理溶液问题。

以上四种规定只不过是人为的四种处理溶液的不同方法。通常人们多用规定 I 处理溶剂, 用规定 II, III 或 IV 处理溶质。既然是人为处理方法, 就不能强求化一。实际上, 人们可以按照四种规定中的任意一种来处理溶液中的任意组分。

标准状态的选取是人为的, 以上四种选取方法只不过是常用的几种。人们也可根据自己的需要选取其他的标准状态。但在 SI 单位制中, 规定标准状态的压力必须为标准压力, 即 $p^* = 101325 \text{ Pa}$ 。

3. 对于一个确定状态 ($T, p, x_B, x_C \dots$) 的溶液, 其中任一物质 B 的化学势 $\mu_B(\text{sln})$ 及蒸气压 p_B 是唯一确定的。这是因为 μ_B 和 p_B 是系统的状态函数, 只取决于状态, 而 a_B 和 γ_B 与所选取的标准状态有关。对于同一个溶液, 若选取不同的标准状态, 则 μ_B 值相同而 a_B 值不同。因此只有在指明标准状态后 a_B 和 γ_B 才有确定数值。在计算活度和活度系数时, 应该明确标准状态是什么。在许多计算活度和活度系数的题目中, 虽然没有明确指明

标准状态,但通常可由浓度的标度进行判断。如果浓度标度是 x_B ,则按规定 I 或 II 选取标准状态;若浓度标度是 b_B ,则按规定 III 选取标准状态;若浓度标度是 c_B ,则按规定 IV 选取标准状态。对于非电解质溶液,最常用的处理方法是溶剂按规定 I 而溶质按规定 II。

4. 活度 a_B 和活度系数 γ_B 都是无量纲的量。对于由指定物质形成的溶液,当标准状态确定之后,它们取决于溶液的温度、压力和各物质的浓度,即 $\gamma_B = f(T, p, \text{浓度})$

5. 从以上对于溶液化学势的讨论不难发现,对于溶液中的任一物质 B,在以下几种特定情况下其活度和活度系数有如下规律:

- (1) 在标准状态时, $\gamma_B^* = 1, a_B^* = 1$;
 - (2) 在理想溶液中, $\gamma_B = 1, a_B = x_B$;
 - (3) 在理想稀薄溶液中, $\gamma_B = 1, a_B = x_B$ 或 $a_B = b_B/b^*$ 或 $a_B = c_B/c^*$ 。
6. 为了与溶液保持一致,将气体 B 的活度定义为:

$$a_B = \frac{f_B}{p^*} \quad (5-120)$$

即气体的活度等于其逸度与标准压力之比。于是气体的化学势表示式(5-68)可写成

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

这样一来,对于任意物质 B,不论它是气体、液体、固体、还是溶液或气体混合物等,其化学势总可表示为如下形式:

$$\mu_B = \mu_B^*(T) + RT \ln a_B + F_B \quad (5-121)^*$$

此式可称为化学势的表示通式,它适用于任何物质和任意标准状态。其中 μ_B^* 只是温度的函数,通常选系统所处的温度, μ_B^* 与系统的压力和浓度无关。式中 $RT \ln a_B$ 项与系统的 T, p 和浓度有关, F_B 是一个代号,对于气体其值为 0;对于非气体系统 F_B 代表一个积分,是系统 T 和 p 的函数而与系统的浓度无关。

四、非理想溶液的混合性质和依数性

在引入活度和活度系数的概念之后,解决了非理想溶液的化学势表示式,使得它们与理想溶液的化学势具有相同的表示形式。下面我们以此为基础讨论非理想溶液的性质,主要为了与理想溶液和理想稀薄溶液进行比较。

1. 非理想溶液的混合性质

在等温等压下由纯液体相混合配制非理想溶液的过程如图 5-25 所示。下面我们分别讨论该过程的 $\Delta_{\text{mix}}H, \Delta_{\text{mix}}V, \Delta_{\text{mix}}G$ 和 $\Delta_{\text{mix}}S$ 。

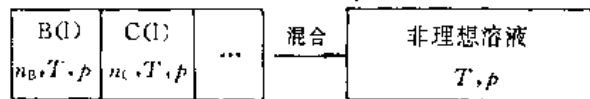


图 5-25 等温等压下非理想溶液的配制过程

(1) $\Delta_{\text{mix}}H$

若以 B 代表其中的任一物质,则

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}H &= H_2 - H_1 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{m,B}} \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} (H_{\text{B}} - H_{\text{m,B}})\end{aligned}\quad (5-122)$$

其中 H_{B} 和 $H_{\text{m,B}}$ 分别为溶液中 B 的偏摩尔焓和纯 B 的摩尔焓。若选 T, p^* 下的纯 B(l) 作标准状态, 则 μ_{B} 可表示为

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^*(T, p) + RT \ln a_{\text{B}}$$

两端同除以 T 后对 T 求偏微商, 得

$$\left[\frac{\partial (\mu_{\text{B}}/T)}{\partial T} \right]_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} = \left[\frac{\partial (\mu_{\text{B}}^*/T)}{\partial T} \right]_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} + \left[\frac{\partial (R \ln a_{\text{B}})}{\partial T} \right]_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

即

$$-\frac{H_{\text{B}}}{T^2} = -\frac{H_{\text{B}}^*}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

其中 H_{B}^* 即为 T, p 状态下纯 B 的摩尔焓, 所以

$$H_{\text{B}} - H_{\text{m,B}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

代入式(5-122)得

$$\Delta_{\text{mix}}H = -RT^2 \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} \quad (5-123)$$

对于非理想溶液, $\gamma_{\text{B}} \neq 1$ 且与 T 有关, 即 $(\partial \ln \gamma_{\text{B}} / \partial T)_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} \neq 0$, 所以 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, 表明非理想溶液的配制过程具有热效应。

(2) $\Delta_{\text{mix}}V$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}V &= V_2 - V_1 \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} V_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} V_{\text{m,B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} (V_{\text{B}} - V_{\text{m,B}})\end{aligned}\quad (5-124)$$

其中 V_{B} 和 $V_{\text{m,B}}$ 分别为溶液中任意物质 B 的偏摩尔体积和纯 B 的摩尔体积。由化学势表示式

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^*(T, p) + RT \ln a_{\text{B}}$$

两端分别对 p 求偏微商, 得

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}^*}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} + RT \left(\frac{\partial \ln x_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

$$V_{\text{B}} = V_{\text{B}}^* + 0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

因为 $V_{\text{B}}^* = V_{\text{m,B}}$, 所以

$$V_{\text{B}} - V_{\text{m,B}} = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots}$$

将此结果代入式(5-124)并整理得

$$\Delta_{\text{mix}}V = RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} \quad (5-125)$$

对非理想溶液, $\gamma_{\text{B}} \neq 1$ 且与 p 有关, 即 $(\partial \ln \gamma_{\text{B}} / \partial p)_{T, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} \neq 0$, 所以 $\Delta_{\text{mix}}V \neq 0$, 因此非理想溶

液的配制过程具有体积效应。

(3) $\Delta_{\text{mix}}G$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= G_2 - G_1 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\mu_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}G_{\text{m},\text{B}} \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(\mu_{\text{B}} - G_{\text{m},\text{B}}) = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{B}}^*)\end{aligned}$$

其中 μ_{B} 和 μ_{B}^* 分别为溶液中任意物质 B 的化学势和 T, p 状态下纯 B(l) 的化学势。将化学势表示式代入上式, 即得

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT \ln a_{\text{B}} \\ \Delta_{\text{mix}}G &= RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln a_{\text{B}}\end{aligned}\quad (5-126)^*$$

此式与理想溶液的混合 Gibbs 函数公式相似, 只是将其中的 x_{B} 代之以 a_{B} 。对于非理想溶液, 由于 $\gamma_{\text{B}} \neq 1$, 即 $a_{\text{B}} \neq x_{\text{B}}$, 所以其 $\Delta_{\text{mix}}G$ 与理想溶液的不同。

(4) $\Delta_{\text{mix}}S$

由于过程等温, 所以

$$\Delta_{\text{mix}}S = \frac{\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}G}{T}$$

将式(5-123)和(5-126)代入并整理即得

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left[\ln a_{\text{B}} + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{B}}, x_{\text{C}}, \dots} \right] \quad (5-127)$$

以上我们利用化学势导出了非理想溶液的 $\Delta_{\text{mix}}H, \Delta_{\text{mix}}V, \Delta_{\text{mix}}G$ 和 $\Delta_{\text{mix}}S$ 。这些结果表明, 非理想溶液的混合性质与理想溶液不同, 这是由于在非理想溶液的配制过程中, 分子间的相互作用发生了变化。当 $\gamma_{\text{B}}=1$ 时, 式(5-123), (5-125), (5-126)* 和(5-127)就变成了理想溶液的混合性质公式, 因此以上四式具有普遍意义, 适用于任何溶液。

2. 非理想溶液的依数性

在上节中我们分别讨论了理想溶液和理想稀薄溶液的蒸气压降低、冰点降低、沸点升高和渗透压诸依数性, 下面分别讨论非理想溶液的这类性质。

(1) 蒸气压的变化

对于非挥发性溶质的溶液, 与纯溶剂相比其蒸气压的变化为

$$\begin{aligned}\Delta p &= p_{\text{A}}^{\text{A}} - p_{\text{A}} = p_{\text{A}}^{\text{A}} - p_{\text{A}}^{\text{A}} a_{\text{A}} \\ \Delta p &= p_{\text{A}}^{\text{A}} (1 - a_{\text{A}})\end{aligned}$$

(2) 凝固点的变化

在凝固点时若溶液中析出的固相是纯态的溶剂, 则溶液与 A(s) 平衡共存



于是 A 在两相中的化学势相等, 即

$$\mu_{\text{A}}(T, p, x_{\text{A}}) = \mu_{\text{A}}^*(\text{s}, T, p)$$

此处 T 是溶液在压力 p 时的凝固点(通常 p 为 101325 Pa, 即常压)。根据化学势表示式, 上面等式可写作

$$\begin{aligned} \mu_A^* + RT \ln a_A + \int_{p^*}^p V_{m,A} dp &= \mu_A^*(s, T, p) \\ \mu_A^*(l, T, p) + RT \ln a_A &= \mu_A^*(s, T, p) \\ RT \ln a_A &= \mu_A^*(s, T, p) - \mu_A^*(l, T, p) \\ &= G_{m,A}(s, T, p) - G_{m,A}(l, T, p) = \Delta_i^* G_{m,A} \end{aligned}$$

所以
$$\ln a_A = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_i^* G_{m,A}}{T} \quad (5-128)$$

其中 $\Delta_i^* G_{m,A}$ 是 1mol 纯溶剂 A(l) 在溶液的凝固点时变为 A(s) 过程的 Gibbs 函数变。

根据 Gibbs-Helmholtz 公式, $\Delta_i^* G_{m,A}$ 与 T 的关系为

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_i^* G_{m,A}}{T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{T^2}$$

若将 $\Delta_i^* H_{m,A}$ 用熔化热表示, 并将此式在纯溶剂的凝固点 T_i^* 与溶液凝固点 T_i 之间积分

$$\begin{aligned} \int_0^{\Delta_i^* G_{m,A}/T_i} d \frac{\Delta_i^* G_{m,A}}{T} &= \int_{T_i^*}^{T_i} \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{T^2} dT \\ \frac{\Delta_i^* G_{m,A}}{T_i} &= \int_{T_i^*}^{T_i} \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{T^2} dT \end{aligned}$$

将此结果代入式(5-128)得

$$\ln a_A = \frac{1}{R} \int_{T_i^*}^{T_i} \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{T^2} dT$$

如果近似认为熔化热 $\Delta_i^* H_{m,A}$ 不随 T 而变化, 则

$$\ln a_A = \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (5-129)^*$$

此式与式(5-98)* 具有相同的形式, 由此可知, 只要将理想溶液的凝固点降低公式(5-98)* 中的浓度 x_A 改写作活度 a_A 即适用于非理想溶液, 因此, 若溶剂的活度已知, 即可用上式求得溶液的凝固点。

(3) 沸点的变化

可以证明, 只要将理想溶液的沸点升高公式(5-100)中的 x_A 改写作 a_A 即适用于非理想溶液, 即

$$\ln a_A = \frac{\Delta_i^* H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad (5-130)^*$$

若溶剂的活度已知, 可由此式计算非理想溶液的沸点。

(4) 渗透压

同样, 将理想溶液的渗透压公式(5-102)中的 x_A 改写作 a_A 即适用于非理想溶液, 即

$$V_{m,A} \Pi = - RT \ln a_A \quad (5-131)^*$$

总之, 按照 Lewis 的建议引入活度的概念之后, 使得任意非理想溶液的化学势与理想溶液具有相同的表示形式, 从而使得它们的依数性公式与理想溶液具有相同形式。当 $\gamma_A = 1$ 时, 上述诸公式就成为理想溶液公式, 因此, 上述非理想溶液的依数性公式也适用于理想溶液, 所以它们适用于任何溶液。

对于非理想溶液, $a_A = \gamma_A x_A = \gamma_A (1 - x_B)$, 在一定温度和压力下 γ_A 不仅决定于 x_B 而

且还与 B 的本性有关,因此上述四个性质失去了“依数性”的本来含义,严格地说已不再是依数性,所以,对非理想溶液,“依数性”只不过是沿用了理想溶液和理想稀薄溶液的名称而已。

由以上讨论可知,计算或确定非理想溶液的性质,关键是求活度。以下介绍活度的测定和计算。

五、活度的测定与计算

处理溶液问题时,必须解决活度(或活度系数)的数值,这是溶液化学要解决的难题之一。 γ_B 表示组分 B 对于某个规律的偏差,它与溶液的温度、压力、浓度等许多因素有关,所以求 γ_B 是一个极其复杂的问题。至今,人们还无法完全从理论上计算活度系数,只能通过实验进行测定。测定方法有很多种,下面先介绍几种常用方法。关于电解质溶液的活度系数,以后将在电化学平衡中介绍。

1. 蒸气压法

由公式 $p_A = p_A^* a_A$ 和 $p_B = k a_B$ (其中 k 是 Henry 常数,可以是 k_x, k_c 或 k_m) 可知

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}, \quad a_B = \frac{p_B}{k}$$

其中 p_A, p_A^*, p_B 和 k 的值均可通过蒸气压的测定而获得,所以这种求活度的方法称为蒸气压法。显然,蒸气压法适用于测定溶剂和挥发性溶质的活度。

2. 凝固点降低法和渗透压法

这种方法是通过溶液依数性的测定求算活度值。由于沸点升高的测定从实验技术到数据的准确程度都远不及其他依数性的测定,因而通常很少使用,而多用凝固点降低法和渗透压法。

(1) 凝固点降低法

由式(5-129)可知

$$\ln a_A = \frac{\Delta_f H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

其中凝固点 T_f^* 和 T_f 可由实验精确测定,于是可用此式求得溶剂的活度 a_A 。

(2) 渗透压法

式(5-131)为

$$V_{m,A} \Pi = -RT \ln a_A \quad \text{或} \quad \ln a_A = -\frac{\Pi V_{m,A}}{RT}$$

其中 T 为溶液的温度。此式表明,实验测定纯溶剂 A(l) 的摩尔体积和溶液的渗透压之后,即可求得溶剂的活度。

以上重点介绍了溶剂活度的测定方法。对于挥发性溶质,其活度可用蒸气压法测定,那么,非挥发性溶质的活度又如何来解决呢?我们知道,在二元溶液中,溶剂和溶质的化学势是相互关联的,因而它们的活度也必相互关联,下面介绍由溶剂活度求算溶质活度的方法。

3. Gibbs-Duhem 公式法

等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式为

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

其中 $d\mu_A$ 和 $d\mu_B$ 为等温等压条件下由于溶液组成变化所引起的溶剂和溶质化学势的变化。由化学势的表示通式知

$$d\mu_A = RT d\ln a_A, \quad d\mu_B = RT d\ln a_B$$

代入 Gibbs-Duhem 公式得

$$x_A d\ln a_A + x_B d\ln a_B = 0 \quad (5-132)^*$$

此式描述溶液中不同物质的活度之间的关系,是由溶剂活度求算溶质活度的基本方程,它对 A 和 B 的标准状态如何选取没有任何限制,因而是一个普遍化方程。

若溶剂 A 和溶质 B 分别按规定 I 和规定 II 选取标准状态,这种处理方法对于非电解质溶液最为常用,则

$$a_A = \gamma_A x_A, \quad a_B = \gamma_B x_B$$

代入式(5-132)*得

$$\begin{aligned} x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B + x_A d\ln x_A + x_B d\ln x_B &= 0 \\ x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B + dx_A + dx_B &= 0 \end{aligned}$$

因为在二元溶液中

$$dx_A + dx_B = d(x_A + x_B) = 0$$

所以前式为

$$x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B = 0 \quad (5-133)^*$$

此式描述对 A 和 B 分别使用规定 I 和规定 II 时 γ_A 与 γ_B 的关系。因为式(5-133)*是微分方程,所以在使用时首先应解微分方程。关于此式的具体使用通过下面例题予以说明。

例 5-12 298K, 101325Pa 下,金属锌(B)在汞齐中的活度系数 γ_B 服从公式 $\gamma_B = 1 - 3.92x_B$, 试求当 $x_B = 0.06$ 时的 a_A, a_B, γ_A 和 γ_B 之值。

解: γ_B 和 a_B 可直接由公式求得

$$\gamma_B = 1 - 3.92 \times 0.06 = 0.7648$$

$$a_B = \gamma_B x_B = 0.7648 \times 0.06 = 0.04589$$

将微分方程(5-133)*解出后,即可求出函数 $\gamma_A = f(x_B)$ 。为此,将关系 $\gamma_B = 1 - 3.92x_B$ 代入式(5-133)*,得

$$\begin{aligned} d\ln \gamma_A &= -\frac{x_B}{1-x_B} d\ln(1-3.92x_B) \\ d\ln \gamma_A &= \frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2} dx_B \end{aligned}$$

当 $x_B \rightarrow 0$ 时, $x_A \rightarrow 1, \gamma_A = 1$, 所以为了解出方程,将上式从 $x_B \rightarrow 0$ 到任意 x_B 积分

$$\int_{\gamma_A=1}^{\gamma_A} d\ln \gamma_A = \int_{x_B=0}^{x_B} \frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2} dx_B$$

解得

$$\ln \gamma_A = \ln \left[\sqrt{1-4.92x_B+3.92x_B^2} \cdot \left(\frac{x_B-1}{3.92x_B-1} \right)^{0.8425} \right]$$

此式即是 γ_A 与 x_B 的具体关系, 将 $x_B=0.06$ 代入得

$$\gamma_A = 1.009$$

$$a_A = \gamma_A x_A = 1.009 \times (1 - 0.06) = 0.9483$$

例 5-13 某水溶液中溶质 B 的蒸气压 p_B 与 x_B 的关系如图 5-26 实线所示。试求

- (1) $a_{B,I}$ 与 $a_{B,II}$ 之间的关系;
- (2) $x_B \rightarrow 0$ 时, $a_{B,I}$, $a_{B,II}$, $\gamma_{B,I}$ 及 $\gamma_{B,II}$ 之值;
- (3) $x_B \rightarrow 1$ 时, $a_{B,I}$, $a_{B,II}$, $\gamma_{B,I}$ 及 $\gamma_{B,II}$ 之值, 其中下标 I、II 分别表示规定 I 和规定 II。

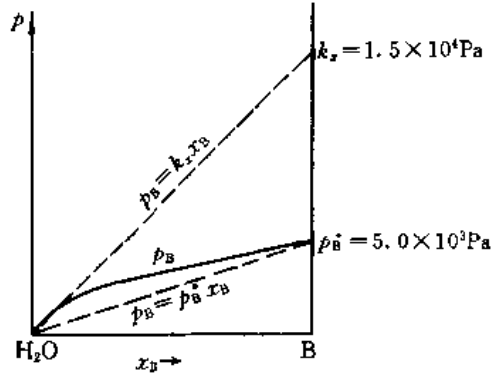


图 5-26 例 5-13 图示

解: (1) 溶液的蒸气压 p_B 与处理方法无关, 即

$$p_B = k_x a_{B,II} = k_b a_{B,I}$$

$$\frac{a_{B,I}}{a_{B,II}} = \frac{k_b}{k_x}$$

下面求 Henry 常数 k_b 。若 $x_B \rightarrow 0$, 则 B 服从 Henry 定律:

$$\begin{aligned} p_B &= k_x x_B = k_b \cdot \frac{b_B}{b^*} = k_b \cdot \frac{n_B}{n_A M_A b^*} \\ &\approx \left(k_b \cdot \frac{1}{M_A b^*} \right) x_B \end{aligned}$$

所以

$$k_x = k_b \cdot \frac{1}{M_A b^*}$$

因此

$$\frac{a_{B,I}}{a_{B,II}} = \frac{k_b}{k_x} = M_A b^* = 18 \times 10^{-3} \times 1 = 0.018$$

(2) 当 $x_B \rightarrow 0$ ($b_B \rightarrow 0$) 时, B 服从 Henry 定律

$$\gamma_{B,I} = 1, \gamma_{B,II} = 1$$

$$a_{B,I} = x_B = 0, a_{B,II} = b_B/b^* = 0$$

(3) 当 $x_B \rightarrow 1$ 时, B 服从 Raoult 定律而不服从 Henry 定律, $p_B = p_B^*$, 因而

$$a_{B,I} = \frac{p_B^*}{k_x} = \frac{5.0 \times 10^3}{1.5 \times 10^4} = 0.3333$$

$$a_{B,1} = \frac{p_B^*}{k_b} = \frac{5.0 \times 10^3}{1.5 \times 10^4 \times 0.018} = 18.52$$

$$\gamma_{B,1} = \frac{a_{B,1}}{x_B} = 0.3333$$

$$\gamma_{B,1} = \frac{a_{B,1}}{b_B/b^{\ominus}} = 0 \quad (\text{因为 } x_B \rightarrow 1 \text{ 时, } b_B \rightarrow \infty)$$

* 六、超额热力学函数

前面谈到,在处理非理想溶液时,我们用 γ_A 衡量溶剂的不理想程度,用 γ_B 衡量溶质的不理想程度。固然 γ_A 和 γ_B 的总效果决定整个溶液的不理想程度,但是为了方便,在溶液研究中,人们希望用某个量来衡量一个非理想溶液对于理想溶液的偏差。

在第五节中讨论过理想溶液的通性,即理想溶液配制过程中的混合焓、混合体积、混合熵和混合 Gibbs 函数等混合性质。一个非理想溶液配制过程的这些混合性质必与理想溶液的通性存在偏离。例如,理想溶液的混合焓(即混合热)等于零,而非理想溶液却不等于零,显然两者差异越大,则表明该溶液越不理想。通常用这些差值来衡量一个溶液的不理想程度,称为超额热力学函数。为了对不同的溶液进行比较,通常的超额函数是指配制 1mol 溶液(即 $n_A + n_B = 1\text{mol}$)而言,称为摩尔超额热力学函数。

若用 H_m^E, V_m^E, G_m^E 和 S_m^E 分别代表摩尔超额焓、摩尔超额体积、摩尔超额 Gibbs 函数和摩尔超额熵,则

$$H_m^E = \Delta_{\text{mix}}H_m - \Delta_{\text{mix}}H_m^{\text{id}} \quad (5-134)^*$$

$$V_m^E = \Delta_{\text{mix}}V_m - \Delta_{\text{mix}}V_m^{\text{id}} \quad (5-135)^*$$

$$G_m^E = \Delta_{\text{mix}}G_m - \Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{id}} \quad (5-136)^*$$

$$S_m^E = \Delta_{\text{mix}}S_m - \Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{id}} \quad (5-137)^*$$

其中上标 E 代表“超额”,下标 m 代表“1mol 溶液”。公式右端第一项为非理想溶液的摩尔混合性质,第二项为理想溶液的摩尔混合性质,上标 id 是指“在同温同压下的理想溶液”。

超额函数的大小表示溶液的不理想程度,所以理想溶液本身的超额函数等于 0,非理想溶液的超额函数越远离于 0,溶液的不理想程度就越高。由于 $\Delta_{\text{mix}}H_m^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}}V_m^{\text{id}} = 0$,因而根据 H_m^E 和 V_m^E 的定义式(5-134)* 和(5-135)* 可知,溶液实际的混合焓和混合体积即是非理想溶液的超额焓和超额体积。二者分别是混合过程的热效应和体积效应,便于实验测量,因此通过测量超额焓和超额体积来研究溶液的非理想性是溶液研究中的两个重要手段。

由于超额函数表示溶液的不理想程度,因而它们与溶液中各组分的活度系数有关。下面以 S_m^E 为例导出它与活度系数是具体关系。

由式(5-127)知,非理想溶液的摩尔混合熵为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S_m &= -R \sum_B x_B \left[\ln a_B + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, x_B, x_C, \dots} \right] \\ &= -R \sum_B x_B \ln x_B - R \sum_B x_B \left[\ln \gamma_B + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, x_B, x_C, \dots} \right] \end{aligned} \quad (5-138)$$

由理想溶液的通性可知,理想溶液的摩尔混合熵

$$\Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{id}} = -R \sum_B x_B \ln x_B \quad (5-139)$$

上两式相减即得超额熵

$$\begin{aligned} S^E &= \Delta_{\text{mix}}S_m - \Delta_{\text{mix}}S_m^{\text{id}} \\ &= -R \sum_B x_B \left[\ln \gamma_B + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, x_B, x_C, \dots} \right] \end{aligned} \quad (5-140)$$

可用类似的方法导出 V_m^E, H_m^E 和 G_m^E 与各组分活度系数的关系。关于超额函数的研究是目前溶液化学中一个较为活跃的领域,它对于揭示溶液结构的普遍规律有一定帮助。

第八节 分配定律

实验表明,在等温等压下若一个物质溶解在共存的两个不相互溶的液体里,达以平衡后,在低浓度范围内,该物质在两相中的浓度比等于常数。这个经验结论称为分配定律。若以 α 和 β 分别代表两种共存的不互溶溶剂,当溶质 B 在两相中达分配平衡时,两相中 B 的浓度分别为 $c_B(\alpha)$ 和 $c_B(\beta)$, 则

$$\frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K \quad (5-141)^*$$

此式是分配定律的数学表达式, K 叫做分配系数,它与 T, p 以及溶质和两种溶剂的性质有关。对于指定的 B, α 和 β , 则 $K = f(T, p)$ 。 K 值与 1 相差越大,表明 B 在两液体中的浓度相差越大,说明 B 在溶解时对两种溶剂具有高选择性。

实验表明,分配定律是稀薄溶液定律。即只有当溶液的浓度不大时,式(5-141)*才正确地与实验结果相符。例如,水与四氯化碳共存时,彼此完全不互溶。在 298.15K, 101325Pa 下,碘在两液体中达分配平衡后,分别测量 I_2 在两相中的浓度 $c(I_2, H_2O \text{ 中})$ 和 $c(I_2, CCl_4 \text{ 中})$, 表 5-7 列出实验结果。可以看出,在浓度很低时, K 值不随加入的碘量不同而改变。

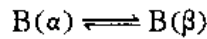
表 5-7 298.15K, 101325Pa 时 I_2 在 H_2O 与 CCl_4 之间的分配

$c(I_2, H_2O \text{ 中}) / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$c(I_2, CCl_4 \text{ 中}) / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$K = \frac{c(I_2, H_2O \text{ 中})}{c(I_2, CCl_4 \text{ 中})}$
0.322	27.45	0.0117
0.503	42.9	0.0117
0.763	65.4	0.0117
1.15	101.0	0.0114
1.34	119.6	0.0112

应用分配定律时应该注意溶质在两相中是否有相同的分子形态。如果溶质分子在 α 相中是单分子的,在 β 相中有缔合、离解或化学反应等现象,式(5-141)*就不能应用。这时应设法计算出溶质在 β 相中以单分子状态存在的浓度,才能应用该式。

分配定律虽然是经验定律,但可以由热力学原理推导出这一结论。设在等温等压下 B

在 α, β 中达分配平衡



则

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$$

$$\mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln a_B(\alpha) + \int_{p^*}^p V_B^\infty(\alpha) dp = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln a_B(\beta) + \int_{p^*}^p V_B^\infty(\beta) dp$$

其中符号 (α) 和 (β) 分别代表 α 相和 β 相。此式整理后可写成

$$\frac{a_B(\alpha)}{a_B(\beta)} = \exp \frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha) + \int_{p^*}^p [V_B^\infty(\beta) - V_B^\infty(\alpha)] dp}{RT}$$

此式右端只是 T 和 p 的函数, 即在定温定压下是一常数, 若用 K 表示, 则

$$\frac{a_B(\alpha)}{a_B(\beta)} = K$$

若溶液是稀薄溶液, 则 $\gamma_B(\alpha) = 1, \gamma_B(\beta) = 1$, 上式变为

$$\frac{c_B(\alpha)/c^*}{c_B(\beta)/c^*} = K \quad \text{即} \quad \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K$$

这即是式(5-141)*。

分配定律有广泛应用。例如, 从表 5-7 可知, 当分配平衡时, I_2 在 CCl_4 中的浓度远远大于在 H_2O 的浓度。如果某水溶液中含有 I_2 , 若往此系统中加入 CCl_4 , 则水溶液中的 I_2 便浓聚于 CCl_4 中。这种过程称为萃取, CCl_4 称作萃取剂。

分配定律是萃取的理论基础。一般来说, 萃取是将溶在 α 相中的物质抽提到不与 α 相互溶的 β 相中的过程。用萃取法可除去溶液中不希望有的物质, 或将溶液中有用的物质分离出来。萃取作为一种分离手段目前已应用到各个领域, 例如从矿物中提取稀有金属, 从废原子核燃料中分离出铀的裂变产物, 分离化学性质极相近的元素(例如铈和钽、锆和钨等)都采用萃取分离方法。在许多化学工业部门, 经常要排放大量的含苯酚的废水, 这些含酚废水中酚的含量虽不太高, 一般没有达到饱和, 但会对环境造成严重污染。为了减少水中酚的含量, 在水排放前进行萃取处理。显然, 所用萃取剂的分配系数即 $K = c_B(\text{萃取剂})/c_B(\text{水})$ 的值越大, 萃取效果越好。表 5-8 中列出了几种溶剂萃取苯酚的分配系数。

表 5-8 分配系数(293K, 101325Pa)

溶 剂	苯	杂醇油	三甲酚磷酸	醋酸丁酯
K	2.2	8	28	50

例 5-14 某化工厂排出的废水中含酚为 $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。现有 1 m^3 废水分别用 1 m^3 苯和 1 m^3 醋酸丁酯进行萃取。试问萃取后, 水中剩余酚的浓度为多少?

解: 用苯作萃取剂 $K = 2.2$

设萃取相(即萃取后的废水)中含酚量为 x , 则

$$\frac{100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} - x}{x} = 2.2$$

解得 $x = 31.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

若用醋酸丁酯作萃取剂 $K=50$

$$\frac{100\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} - x}{x} = 50$$

解得 $x=1.96\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

若欲使废水中酚含量进一步降低,可采用多次萃取法。例如在上例中若再用醋酸丁酯萃取一次,则可算出两次萃取后水中酚的残余浓度 y :

$$\frac{1.96\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} - y}{y} = 50, y = 0.00384\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

习 题

1. 298.2K 时,质量分数为 9.47% 有硫酸溶液,其密度为 $1060.3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在该温度下纯水的密度为 $997.1\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,求:

- (1) H_2SO_4 的质量摩尔浓度 b_B ;
- (2) H_2SO_4 的物质的量浓度 c_B ;
- (3) H_2SO_4 的物质的量分数 x_B 。

2. 288.2K, 101325Pa 下的空气 2dm^3 ,使其呈气泡状缓缓通过盛有 CS_2 的容器,出来的气体(其中 CS_2 已达饱和)进入压力为 101325Pa 的大气中。空气全部通过后,容器的质量减少了 3.011g ,试求 288.2K 时 CS_2 的蒸汽压。

3. 在一定温度和压力下,已知:

$$V_B = a_2 + 2a_3b_B + 3a_4b_B^2$$

式中 a_2, a_3, a_4 均为常数,试把含有 1kg 溶剂的溶液的体积表示成 b_B 的函数。

4. 293.2K, 101325Pa 时,乙醇(A)和水(B)所形成的溶液,其摩尔体积可用下式表示:

$$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 58.360 - 32.640x_B - 42.980x_B^2 + 58.770x_B^3 - 23.450x_B^4$$

试把 V_A 和 V_B 表示为 x_B 的函数。

5. 有一水和乙醇形成的溶液, $x(\text{H}_2\text{O})=0.4$,乙醇的偏摩尔体积为 $57.5 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,溶液的密度为 $849.4\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试求此溶液中水的偏摩尔体积。

6. 288K 时将含乙醇 96% (质量分数)的溶液 10dm^3 稀释成 56% 的溶液,试求:

- (1) 应加水若干升;
- (2) 稀释后溶液的体积。

已知 288K 水的密度为 $999.1\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,稀释前水和乙醇的偏摩尔体积分别为 $14.6\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $58.01\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$,稀释后分别为 $17.11\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $56.58\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 若气体的状态方程为 $pV_m(1-\beta p)=RT$,求其逸度的表示式。

8. 利用 Newton 图,求 298K, 10^7Pa 下空气中 O_2 和 N_2 的逸度(设空气中 $x(\text{O}_2)=0.21, x(\text{N}_2)=0.79$)。

9. 试计算 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 在过程:

$\text{H}_2\text{O}(l, 573\text{K}, 10132500\text{Pa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 573\text{K}, 10132500\text{Pa})$ 的 ΔG 。已知 573K 时水的蒸汽压为 $85 \times 101325\text{Pa}$ 。

10. 413.2K 时纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(l)$ 和纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(l)$ 的蒸汽压分别为 125238Pa 和 66104Pa 。假定两液体形成某理想溶液在 413.2K 时沸腾(此时外压为 101325Pa),试求该溶液的组成以及在此情况下液面上蒸汽

的组成。

11. 苯和甲苯在 293.2K 时蒸汽压分别为 9958Pa 和 2973Pa。今以等重量的苯和甲苯在 293.2K 时相混合,试求:

- (1) 苯和甲苯蒸气的分压;
- (2) 液面上蒸气的总压。

12. A(l)和 B(l)形成理想溶液。现将 A 的物质的量分数为 0.4 的混合蒸气放在一个带有活塞的圆筒内,温度恒定为 T ,使活塞慢慢压缩,试求:

- (1) 气体压缩到刚出现液体时的总压为多少,液体的组成为多少?
- (2) 当溶液的正常沸点为 T 时,求溶液的组成。已知在该温度下 $p_A^* = 40530\text{Pa}$, $p_B^* = 121590\text{Pa}$ 。

13. 在 298K, 101325Pa 时,有 1mol 纯 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 转移到 $x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.2$ 的大量苯和甲苯的溶液中去,试计算此过程的 ΔG 。

14. 在 298.2K 时,当 SO_2 在 $1\text{dm}^3\text{CHCl}_3$ 中有 1.0mol 时,在溶液上面 SO_2 的平衡压力为 53702Pa。当 SO_2 在 1dm^3 水中的总量达 1.0mol 时,在水溶液上面 SO_2 的平衡分压为 70928Pa,此时 SO_2 在水中有 13% 电离成 H^+ 和 HSO_3^- 。如今将 SO_2 通入一含有 $1\text{dm}^3\text{CHCl}_3$ 和 1dm^3 水的 5dm^3 容器中(不含空气)在 298.2K 时达到平衡时, 1dm^3 水中 SO_2 的总含量为 0.20mol,同时在水层中的 SO_2 有 25% 电离,试求通入此 5dm^3 容器中的 SO_2 的物质的量。(注: SO_2 在 CHCl_3 中既不电离也不反应,而在水中有如下电离反应: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$)。

15. 标准条件下纯 $\text{O}_2(\text{g})$ 和纯 $\text{N}_2(\text{g})$ 在 0.10dm^3 水中分别溶解 4.89mL 和 2.35mL。将在 0°C, 101325Pa 下与空气平衡的水煮沸,然后将逐出的气体干燥,试计算干燥后气体的组成。空气的体积组成为 21% 的 O_2 和 79% 的 N_2 。

16. 某新合成的有机化合物,其中含碳 63.2%, 氢 8.8%, 其余的是氧(均为质量分数)。今将 0.0702g 的该化合物溶于 0.804g 樟脑中,凝固点比纯樟脑降低了 15.3K,由于樟脑的 K_f 较大,所以 ΔT_f 较大。试求该化合物的相对分子质量及化学式。

17. 12.2g 苯甲酸,溶于 100g 乙醇中,使乙醇的沸点升高了 1.13K。若将 12.2g 苯甲酸溶于 100g 苯中,则苯的沸点升高 1.36K。计算苯甲酸在两种溶剂中的相对分子质量。计算结果说明什么问题?

18. 在某高温熔液中,100.0g Pb 中溶有 2.500g Ag,该溶液在 573.2K 时析出 $\text{Pb}(\text{s})$,纯 Pb 的熔点为 600.5K。若熔液为单原子理想溶液,求 Pb 的摩尔熔化热。

19. 某水溶液含有非挥发性溶质,在 -15°C 时凝固,已知 0°C 时冰的熔化热为 $6.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 100°C 时水的汽化热为 $40.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,设二者均不随 T 而变化。假定上述为理想溶液,试求该溶液的

- (1) 正常沸点;
- (2) 在 25°C 时的蒸气压(该温度时水的蒸气压为 3170Pa);
- (3) 在 25°C 时的渗透压。

20. 298.2K 质量摩尔浓度为 $6.83\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液之水蒸气分压为 1727Pa,而 $2.467\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液的水蒸汽分压为 2781Pa,试计算在此两溶液中水的化学势之差。如果溶液是理想溶液,则水在两溶液中的化学势之差又为多少?

21. 300K 时 A(l)的蒸气压为 37338Pa, B(l)的蒸气压为 22656Pa。当 2mol A(l)和 2mol B(l)混合后,液面上蒸汽的压力为 50663Pa,在蒸汽中 A 的物质的量分数为 0.6。假定为理想气体。

- (1) 求溶液中 A 和 B 的活度,并说明它们的标准状态是如何选取的;
- (2) 在溶液中 γ_A 和 γ_B 各等于多少?
- (3) 求 $\Delta_{\text{mix}}G$;
- (4) 如果溶液为理想溶液,求 $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

22. 苯甲酸在水与苯中的分配,设在苯中缔合为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_n$,单分子的浓度很少,证明等温等压

下平衡时:

$$\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c^{1/\alpha}(\text{C}_6\text{H}_6)} = K$$

式中 $c(\text{H}_2\text{O})$ 和 $c(\text{C}_6\text{H}_6)$ 分别为苯甲酸在水层和苯层中的总浓度(按单分子计算)。

23. 293K 时,某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.40。

(1) 该有机酸 5g 溶于 0.10dm^3 水中所成溶液,若连续两次,每次用 0.02dm^3 乙醚萃取,求水中还剩多少克有机酸?

(2) 若一次用 0.04dm^3 乙醚萃取,问水中还剩多少有机酸?

24. 证明多组分均相系统中任意物质 B 的偏摩尔焓为:

$$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C, \dots} + V_B \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_B, n_C, \dots}$$

25. B 为理想溶液中的任一物质,试证明:

(1) $S_B = S_{m,B}^* - R \ln x_B$

(2) $V_B = V_{m,B}^*$

(3) $H_B = H_{m,B}^*$

26. 纯净的 $\text{N}_2(\text{g})$ 以足够慢的速度,通过一个由 3.000g 非挥发性有机物溶于 200g 苯构成的溶液后,再通过纯苯。此时得知溶液减轻了 2.1540g,同时纯苯减轻了 0.0160g。求该有机物质的相对分子质量。并说明处理问题时作了什么近似。

27. 设有 B 溶于 A 所形成的稀薄溶液,在其凝固点结晶出来的固相是 B 在 A 中的稀薄固态溶体,试证明:

(1) 凝固点与两个溶液的组成的关系为:

$$\ln \frac{x_A(l)}{x_A(s)} = \frac{\Delta_f H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

其中 $x_A(l)$ 和 $x_A(s)$ 分别为液态溶液和固态溶体的组成;

(2) 在这种情况下,凝固点有可能升高。

28. 300K 及 101325Pa 下图 5-27 左边容器中是浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蔗糖水溶液 A,右边是浓度为 $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蔗糖水溶液 B,中间由一水的半透膜隔开。试问:

(1) 当达渗透平衡时,两毛细管中的液面哪边高?

(2) 渗透平衡时,两毛细管中液面相差多少?

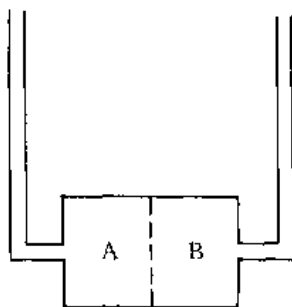
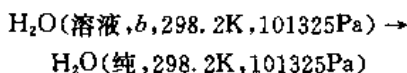


图 5-27 28 题图

29. 质量摩尔浓度为 b 的 NaCl 水溶液,在 298.2K 时的渗透压为 202650Pa,计算下述过程的 $\Delta\mu$:



30. δ 铁的熔点是 1808K, 熔化热是 $15.36\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{l})$ 和 $\text{Fe}(\text{s})$ 的热容差为 $1.255\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试证明在常压下 $\text{Fe}(\text{l})$ 和 $\text{Fe}(\text{s})$ 的摩尔 Gibbs 函数差是如下的温度函数:

$$\Delta G_{\text{m}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 13091 - 1.255(T/\text{K}) \cdot \ln(T/\text{K}) + 2.172T/\text{K}$$

在 1673K 时铁和硫化铁的液体溶液 [$x(\text{Fe}) = 0.87$] 与纯固体的 δ 铁平衡共存, 计算此熔融液体中铁的活度和活度系数。

31. 在 293.2K, 101325Pa 时, CCl_4 在水中的溶解度为 0.080g/100g 水, 若 101325Pa 时纯 CCl_4 的活度系数为 1, 试求溶液中 CCl_4 的活度系数。

32. 15°C 时, 把丙酮、纯水(1)和苯(2)共同振荡, 平衡后, 测得丙酮在两相中的浓度分别为 $c_1 = 22.67\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_2 = 17.40\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在另一次实验中把丙酮与某 KCl 的水溶液(3)及苯(4)共同振荡, 平衡后测得丙酮在两相中的浓度分别为 $c_3 = 18.17\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_4 = 22.27\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。假设丙酮在纯水溶液中的活度系数 $\gamma_1 = 1$, 且在两种苯溶液中丙酮的活度系数 $\gamma_2 = \gamma_4$ 。求在 15°C 时, 在该 KCl 水溶液中丙酮的活度系数为多少?

33. 298.2K, 101325Pa 下, 水(A)-丙醇(B)组成溶液 ($M_B = 60 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), 测得如下数据:

x_B	0	0.1	0.6	1
$p_B \times 10^2 / p^*$	0	1.737	2.000	2.862
$p_A \times 10^2 / p^*$	3.126	2.987	2.618	0

已知以 A 和 B 分别作溶质时的 Henry 常数分别为 $k_{x,A} = 0.1158p^*$, $k_{x,B} = 0.4123p^*$, 计算:

- (1) 若分别按规定 I、规定 II、规定 III 选标准状态, 试计算 $x_B = 0.1$ 的溶液中的 a_A 和 γ_A ;
- (2) 若分别按规定 I、规定 II、规定 III 选标准状态, 试计算 $x_B = 0.6$ 的溶液中的 a_A 和 γ_A ;
- (3) 分别按规定 I、规定 II、规定 III, 计算上述二溶液的 $\Delta\mu_A$;
- (4) 试用规定 I 列式表示上述二溶液的摩尔 Gibbs 函数差 ΔG_{m} ;
- (5) 试求出 $x_A \rightarrow 1$ 和 $x_A \rightarrow 0$ 时, 三种规定的 γ_A 和 γ_B ;
- (6) 试用 p - x_B 图或 p - b_B 图表示 A 和 B 在三种规定时标准状态的位置。

34. Na(B) 在汞齐(Hg 以 A 表示)中的活度服从

$$\lg a_B = \lg x_B + 15.52x_B$$

- (1) 求 Hg 的活度表示式: $a_A = f(x_B)$;
- (2) $x_B = 0.04$ 时, γ_A, a_A 及 γ_B, a_B 各为多少?
- (3) 此处 A 和 B 的标准状态各是什么?

35. 试从 $\mu = \mu^* + RT \ln(p/p^*)$ 证明理想气体有:

- (1) $pV = nRT$
- (2) $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

36. 试由化学势证明: 若物质 B 在 α 液体和 β 液体中达分配平衡, 则

- (1) α 相的 $p_B(\alpha)$ 等于 β 相的 $p_B(\beta)$;
- (2) 分配系数等于 B 溶于 α 与 B 溶于 β 的 Henry 常数之比。

第六章 相 平 衡

本章讨论热力学基本原理对于相平衡的应用。关于简单的相平衡问题我们曾在前几章中遇到,例如可逆相变即是在无限接近于相平衡条件下的相变,溶液的蒸气压即是溶液与其蒸气达到相平衡时的压力。然而在生产 and 科学研究中遇到的相平衡问题往往比以上情况复杂得多,特别是当系统中含有的物质种类较多且存在的相数较多时更是如此。在本章将专门讨论这些问题。

本章主要讨论以下两方面的内容:

(1) 相平衡系统所遵守的普遍规律——相律。相律只是普适规则,不涉及相平衡系统的细节。

(2) 各种系统的相平衡情况与其所处的温度、压力、浓度等因素的具体关系。通常将这种关系用图直观地表示出来,叫做相图。从相图可以了解系统的具体相平衡情况,它是讨论系统具体相平衡情况的客观依据。

第一节 相平衡的必要条件

一、相和相数的确定

在前面几章我们曾多次提到“相”这个名词,但并未明确阐述相的概念。在热力学系统中,我们把物理性质和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。此处的“均匀”是指若从中任意选取两个等量的体积元,则它们的性质完全相同。一杯水中,各处的性质(如温度、密度等)相同,因此是一个相。只含有一个相的系统也称为均相系统,例如溶液是均相系统。若系统中包含两个或两个以上的相,则称多相系统或复相系统,例如过量的 $\text{NaCl}(\text{s})$ 与其饱和水溶液构成的系统是多相系统。

在多相系统中,相与相之间存在界面,称为相界面。越过相界面,有些性质发生突变(即不连续变化)。如图 6-1 是在 101325Pa 下水的摩尔热容 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})$ 随温度的变化情况,0A、BC 和 DE 三条曲线分别为冰、水和水蒸气的热容曲线。273K 和 373K 分别为固、液共存和液、气共存的温度。不难看出,在两相共存的系统中,相界面两侧的 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})$ 是截然不同的。

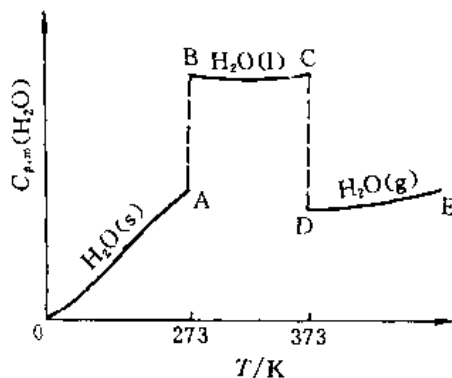


图 6-1 101325Pa 下 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})$ 与 T 的关系

一个系统所包含的相数,用符号 ϕ 表示。当系统的相数和各相的形态都不变时,我们就说系统处在确定的相态。对于一个指定的系统,决不可凭直观感觉确定其 ϕ 值。例如一

个中间有隔板的容器,两侧分别装有 298.2K,101325Pa 下的液体水,则系统(整个容器中的水) $\phi=1$ 而不等于 2,因为容器中的水性质完全均匀,此处的隔板并非相界面。同样,一堆小冰块也是一相。一杯牛奶,看上去似乎是一相,但却是多相,因为借助于显微镜就会看到其中的油(相)和水(相)是截然不同的。同样,白糖和面粉相互掺合之后,是两相而不是一相。对于含有多种物质的系统,只有当这些物质以分子程度相互混合(如溶液)时,才是均相系统。

二、相平衡的必要条件

在第五章第三节中我们曾经谈到,若 α, β 两相平衡,则存在于两相中的任意物质 B 在两相中的化学势相等。同样,对于任意相平衡系统,其中任一物质 B 在它所存在的所有相中的化学势必相等。若在第一、第二、……、第 ϕ 相中皆含有物质 B,则

$$\mu_B(1) = \mu_B(2) = \dots = \mu_B(\phi) \quad (6-1)'$$

由于 $\Delta\mu_B$ 是物质 B 的相间传递的动力,因而满足式(6-1)时,B 在相间传质过程达到限度。当系统处于相平衡时,各相的质量及组成不随时间而改变。

对于多组分系统的相平衡,其中有些物质并不一定存在于所有相中。例如,蔗糖水溶液在一密闭容器中与其蒸气达到平衡,由于蔗糖为非挥发性溶质,所以气相中无蔗糖物质。所以该系统气液平衡的条件为水在溶液相及气相中的化学势相等,即

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{sln}) = \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

另外在第五章讨论溶液的凝固点降低性质时,也只讨论固相中无溶质 B 的情况;渗透平衡是溶液与纯溶剂的平衡。在以上这些情况下,同一种物质在它所存在的不同相中化学势相等,因此它们都是相平衡系统。

然而,图 6-2 的情况则不同。容器中间为 $\text{H}_2(\text{g})$ 的半透膜,两侧分别装有任意量的 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 。当 $\text{H}_2(\text{g})$ 通过半透膜的传质过程在宏观上停止后,则

$$\mu(\text{H}_2, \text{左}) = \mu(\text{H}_2, \text{右})$$

所以对 $\text{H}_2(\text{g})$ 达相平衡。然而由于容器中间的半透膜对 O_2 而言相当于一个不透性的隔板,所以 $\mu(\text{O}_2, \text{左}) \neq \mu(\text{O}_2, \text{右})$,可见对 O_2 未达相平衡,所以整个容器不是相平衡系统。

因此,对于一个多相系统,相平衡并不要求每一种物质在所有相中都存在。只要求每一种物质在它所存在的所有相中化学势等值。

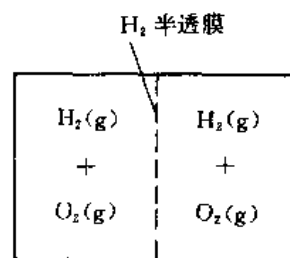


图 6-2 非相平衡系统举例

第二节 相 律

一、系统的物种数和组分数

一个系统中往往包括多种物质,我们将系统中所含物质的种类数称物种数,用符号 S 表示。

系统的物种之中,有些存在着化学反应。在各物种之间存在的独立的化学反应数用 R 表示。例如由 $H_2(g)$, $N_2(g)$ 和 $NH_3(g)$ 构成的系统(如果有催化剂存在),则系统的 $S=3$ 。由于在三种物质之间存在化学反应 $3H_2+N_2=2NH_3$, 所以 $R=1$ 。

在 S 种物质中,若其中某些物质在同一相中的浓度始终保持某种数量关系,则称浓度限制条件。系统中这种独立的浓度限制条件数用 R' 表示。例如在上述实例中若该混合物是由 $NH_3(g)$ 分解而得,则系统中 H_2 与 N_2 的浓度比保持 $3:1$,因而 $R'=1$ 。在任一个相中,必存在 $\sum_B x_B=1$,这一关系不算作浓度限制条件,浓度限制条件是指除 $\sum_B x_B=1$ 以外的浓度关系,因此,浓度限制条件不是在每个相中必然有的。

为了科学地描述系统的情况,我们定义

$$K = S - R - R' \quad (6-2)'$$

K 称为系统的组分数。例如,由氨气分解而得到的气体混合物, $K=3-1-1=1$,此系统为单组分系统。

有了物种数的概念之后,为什么还要另外定义一个组分数呢?这是因为对于同一个相平衡系统,物种数往往随人们主观考虑问题的方法、角度不同而异,而组分数却与这种人为因素无关。因此定义出组分数的概念就为用不同方法考虑问题的人提供了共同语言,从科学上讲,更能确切无误地描述系统。例如,有一杯水,多数人认为其中只含一种物质 H_2O , $S=1$,当然 R 和 R' 均为 0。但也有人认为,由于水中必存在着少量的 H^+ 和 OH^- ,因而 $S=3$ 。这样分析问题并无错误,但却与上述的物种数不同。但由于三种物质之间存在化学反应 $H_2O=H^++OH^-$ 和浓度限制条件 $x(H^+)=x(OH^-)$, 所以 $R=1, R'=1$, 于是 $K=3-1-1=1$, 因此,同是一杯水,随人考虑问题的角度不同,物种数可以是 1 也可以是 3,但组分数都必等于 1,即水是单组分系统。

二、自由度和自由度数

相平衡的一个重要特性是它与各相中物质的量无关。例如蒸气压是反映气、液两相平衡特性的物理量,它与液体的多少无关。溶解度是反映溶液与固态溶质两相平衡特性的物理量,它与固体溶质过量的多少无关,因此,描述相平衡系统不应该用容量性质而应该用强度性质。

在不引起旧相消失和新相形成的前提下,可以在一定范围内自由变动的强度性质,称为系统在指定相态下的自由度,因而,自由度是在保证系统相态不变的情况下,系统的独立变量。自由度用 f 表示,自由度一般是指温度、压力、浓度等等。

系统处于指定相态时的自由度,对于研究相平衡问题是至关重要的,它不仅关系到如何从理论上描述一个相平衡系统,而且也关系到在实际上如何处理相平衡问题。实践表明,自由度决定于组分数和相数。Gibbs 从热力学原理导出了 $f=f(K, \phi)$ 的具体函数关系,称为相律或 Gibbs 相律。

三、相律

设系统中有 S 个物种, ϕ 相平衡共存。则描述系统相平衡性质的变量有 T, p 以及每一种物质在 ϕ 个相中的浓度,即

$f = S - \phi + 2$
 $= 3 - 2 + 2$
 $= 3$

$$\left. \begin{array}{l} T, p \\ x_1(1), x_2(1), \dots, x_i(1) \\ x_1(2), x_2(2), \dots, x_i(2) \\ \dots\dots\dots \\ x_1(\phi), x_2(\phi), \dots, x_i(\phi) \end{array} \right\} \text{共有 } S\phi + 2 \text{ 个变量}$$

其中下标 1, 2, ..., S 表示物质, 而 (1), (2), ..., (\phi) 表示相。若这 (S\phi + 2) 个变量有了确定的值, 系统的任何其他强度性质必有定值, 例如第二个相的蒸气压 $p_1(2), p_2(2), \dots, p_i(2)$ 以及粘度、折光率等必有唯一确定的值。但是这 (S\phi + 2) 个变量并非都是独立变量, 下面我们分别将其中不独立的变量扣除:

(1) 各相中的 S 个浓度必服从关系 $\sum_n x_B = 1$, 即每一相中有一个不独立浓度, 共扣除 \phi 个不独立浓度。

(2) 因为相平衡, 所以同一种物质在 \phi 个相中的化学势相等, 即

$$\mu_B(1) = \mu_B(2) = \dots = \mu_B(\phi)$$

即每一种物质都有 (\phi - 1) 个化学势等式, 而 μ_B 是 T, p 以及浓度的函数, 所以有 (\phi - 1) 个关于 T, p 及浓度的方程式, 因而应扣去 (\phi - 1) 个不独立变量。系统中有 S 个物种, 共扣除 S(\phi - 1) 个不独立变量。

(3) 若有 R 个独立的化学反应, 即有 R 个不同的化学平衡, 从而有 R 个关于化学势的等式 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$, 所以应扣除 R 个不独立变量。

(4) 若在各相中共有 R' 个独立的浓度限制条件, 则扣除 R' 个不独立浓度。

从 (S\phi + 2) 个总变量中减去以上四项扣除, 便是系统的独立变量数, 即自由度数为

$$f = (S\phi + 2) - \phi - S(\phi - 1) - R - R'$$

$$f = S - R - R' - \phi + 2$$

将式(6-2)* 代入上式, 得

$$f = K - \phi + 2 \quad (6-3)^*$$

式(6-3)* 称为相律。它具体描述自由度与组分数和相数之间的关系。

应用相律时应该注意以下几个问题:

(1) 只有相平衡系统才服从式(6-3)*。对于非相平衡系统不能直接套用该式, 只能根据相律的推导过程, 从总变量中逐一扣除不独立变量来求得自由度。

(2) 式(6-3)* 中的数字 2 来源于系统的 T 和 p。若除此之外还有其他外界因素(如电场、磁场、重力场等)影响相平衡, 也必须加上。如果系统中不是同一个压力, 则应该将其其他压力也加进去。因而在应用相律时, 常常需要根据具体情况将“2”进行修改。

(3) 相律表明, 对于指定的系统, 相数越多则自由度越少。当 $f=0$ 时, 相数最多, 最大相数用 ϕ_{\max} 表示; 当 $\phi=1$ 时, 自由度最多, 用 f_{\max} 表示。

(4) 在指定某些变量的情况下系统的自由度称为条件自由度, 用 f^* 表示。例如, 在 101325Pa 下, NaCl 的饱和水溶液与 NaCl(s) 平衡共存时 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$, 因此溶解度与温度互为单值函数(一般情况如此), 即指定温度以后, 溶解度必有定值; 若指定了溶解度值, 系统的温度就被确定。由于自由度数等于 1, 因此不可能同时指定两个变量, 即只要指定一个变量, 其他所有强度性质便随之而定。

应该指出,在相律的推导中我们曾假设每一种物质在每一相中均存在,虽然这种假设常不符合实际情况,但是并不妨碍式(6-3)*的正确性。这是因为,若在某一个相中多算了一种物质,而在考虑相平衡时,亦将相应地多算一个化学势的等式。

相律是 Gibbs 在 1876 年将热力学理论应用于相平衡系统后得到的极为重要的普遍规律。由于结论是个抽象的数学表示式,加上发表在一个影响不大的小刊物上,所以当时并未引起人们的注意,一直没能得到实际应用。事隔十年之后,Roozeboom 剥去了相律的抽象数学外衣,披露了它的物理实质,从此相律才普遍被人们所接收并得到广泛的应用。

相律有广泛的应用,主要由于它有普遍的指导作用。尽管我们不能由相律得出具体的相平衡数据,例如液体的蒸气压数据等,但它告诉人们一个普遍的定性规律。即使对于理论关系尚未搞清楚的系统,它也能对平衡系统作一定的正确描述,它的最大用处之一就是具体知识不够的情况下可以告诉人们定性的结果,指出定量解决问题的线索,因而常常对一个科研方案的制定起到指导作用。另外,相律可帮助我们分析和解释许多具体问题。

例 6-1 在 101325Pa 下苯甲酸在水及苯中达分配平衡。若苯甲酸在苯中浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,问其在水中的浓度是否为定值。

解: 下面用相律分析这一问题。在上述条件下若 $f^* = 0$,则一切强度性质(包括苯甲酸在水中的浓度)均为定值,不可改变。若 $f^* \neq 0$ 则还有独立变量,浓度还可以变。

此系统为三组分两相且 p 和一个浓度指定,所以 $f^* = 3 - 2 + 1 = 1$,因此,苯甲酸在水中的浓度可变。

由分配定律可知,在定温定压下,两相的浓度比等于常数(分配系数)。因而当分配系数确定后,苯甲酸在水相中的浓度才为定值。但因分配系数决定于 T 和 p ,可见在上述条件下,分配系数将随温度而改变,从而水相中苯甲酸的浓度随温度的不同而不同。

例 6-2 碳酸钠与水可组成下列几种化合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,试说明:

(1) 在 101325Pa 下与碳酸钠的水溶液和冰共存的含水盐最多可有几种;

(2) 在 303.15K 时可与水蒸气平衡共存的含水盐最多可以有几种。

解: 此系统由 Na_2CO_3 和 H_2O 构成,故为二组分系统。虽然 Na_2CO_3 和水可形成几种水合物,但每生成一种水合物,就有一个化学平衡,组分数为 2 且不随生成化合物而改变。

(1) 此问题的关键是求出在 101325Pa 下系统的最大相数 ϕ_{max}

$$f^* = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$$

当自由度为 0 时系统的相数最多,即

$$0 = 3 - \phi_{\text{max}}$$

所以

$$\phi_{\text{max}} = 3$$

这表明,系统中最多只能有三个相,现在已经有水溶液和冰两个相,所以与溶液和冰共存的含水盐最多只能有一种。

(2) 同理,在指定温度时 $\phi_{\text{max}} = 3$,所以与水蒸气共存的含水盐最多可有两种。

第三节 单组分系统的两相平衡

本节所讨论的单组分系统是指由一种纯物质构成的系统。单组分的气-液,气-固和液-固两相平衡是十分常见的情况。尤其是在气-液平衡中,气体的压力即为液体的蒸气压。蒸气压的研究在工程上有很大的实用价值,因此早在 1834 年法国工程师 Clapeyron(克拉贝龙)就把液体的蒸气压与温度的关系归纳成一个经验公式

$$\lg\{p\} = \frac{B}{T} + C \quad (6-4)$$

其中 $\{p\}$ 代表蒸气压的数值, B 和 C 对于一种液体是两个不随温度变化的常数。后来人们也常把各种液体的蒸气压数据以此式形式列成表格。对于不同的液体, B 和 C 分别为不同的经验常数。

大约在 30 年之后, Clausius 从理论上推出了式(6-4)。

一、Clapeyron 方程

设在某温度和某压力下, 纯物质的 α 相和 β 相平衡共存

$$B(\alpha, T, p) \rightleftharpoons B(\beta, T, p) \quad (6-5)$$

据相平衡必要条件

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

$$d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$$

其中 $\mu(\alpha)$ 和 $\mu(\beta)$ 分别为 α 相和 β 相中物质 B 的化学势, 对纯物质, 它们就是 $G_m(\alpha)$ 和 $G_m(\beta)$, 将 Gibbs 公式代入后得

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

其中 T 和 p 为两相平衡的温度和压力, 整理后得

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dp$$

由于 $(S_m(\beta) - S_m(\alpha))$ 是式(6-5)所表示过程的摩尔熵变 ΔS_m , $(V_m(\beta) - V_m(\alpha))$ 是摩尔体积变 ΔV_m , 所以上式可简写作

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

因为式(6-5)所表示的过程是等温等压且无非体积功的可逆相变, 所以

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

于是上式变为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (6-6)^*$$

式(6-6)称作 Clapeyron 方程, 适用于单组分系统的任意两相平衡。此式表示单组分两相平衡的温度与压力的函数关系, 从数学上讲, T 和 p 中只有一个独立变量。根据相律, 单组分两相共存时的自由度 $f = 1 - 2 + 2 = 1$, 这恰说明系统只有一个独立变量。

在应用 Clapeyron 方程时, 要注意其中相变热 ΔH_m 和相变过程的摩尔体积变 ΔV_m

要方向一致,即它们对应同一个相变过程。

Clapeyron 方程适用于任意单组分两相平衡。下面将该方程具体应用到三种最常见的两相平衡:气-液平衡、气-固平衡和固-液平衡。

1. 气-液平衡

此时 Clapeyron 方程具体化为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta^f H_m}{T \Delta^f V_m} \quad (6-7)$$

其中 $\Delta^f H_m$ 是摩尔气化热, $\Delta^f V_m$ 是液体汽化过程的摩尔体积变, p 是液体的蒸气压, 所以式(6-7)描述的是液体的蒸气压与温度的关系。

若做适当近似,与气体相比忽略液体体积 $V_m(l)$,并将蒸气视作理想气体,

$$\Delta^f V_m = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g) = \frac{RT}{p}$$

代入式(6-7),得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta^f H_m}{RT^2/p}$$

即

$$\frac{d \ln\{p\}}{dT} = \frac{\Delta^f H_m}{RT^2} \quad (6-8)^*$$

此式称 Clausius-Clapeyron 方程,也简称作克-克方程。它是由热力学原理导出的用于计算纯液体蒸气压的基本方程。

若近似认为摩尔汽化热 $\Delta^f H_m$ 不随温度变化,将式(6-8)*积分得

$$\ln\{p\} = -\frac{\Delta^f H_m}{RT} + C' \Rightarrow \text{65°C } p \quad (6-9)$$

这便是经验方程式(6-4), C' 是积分常数。上式表明经验参数 $B = -\Delta^f H_m / (2.303R)$, 决定于物质的本性。式(6-9)提供了实验测定液体汽化热的方法。多次测量不同温度下液体的蒸气压,然后以 $\ln\{p\}$ 对 $1/T$ 作图,近似得一条直线。此直线的斜率等于 $-\Delta^f H_m/R$, 于是就求出了 $\Delta^f H_m$ 。

表面上看来,液体的蒸气压随温度的变化与它的摩尔气化热似乎是两回事,但热力学能把两者的内在联系揭示出来,从而使人们解决实际问题的能力大为提高。气化热的直接测定属于量热技术,它需要复杂的设备和高超的实验技能,而蒸气压的测定就容易得多,所以利用克-克方程从蒸气压数据求取气化热是一种简单易行的方法。由易测量数据求算难测量数据是热力学发挥作用的一个重要方面。

在计算蒸气压时,经常将式(6-8)*在两个温度 T_1 和 T_2 之间定积分,若把 $\Delta^f H_m$ 近似为常数,得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta^f H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6-10)^*$$

其中 p_2 和 p_1 分别为 T_2 和 T_1 时的蒸气压。若 T_1 是液体的正常沸点,则 $p_1 = 101325 \text{ Pa}$ 。因此当知道某液体的沸点时,就可由式(6-10)* 求出任意温度 T_2 时的蒸气压 p_2 ;反之,若知道某温度时的蒸气压,便可以算得液体的沸点。

例 6-3 已知水的正常沸点为 373.15K, 摩尔气化热 $\Delta^f H_m(373.15\text{K}) = 40.6 \text{ kJ} \cdot$

mol⁻¹,若近似认为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) \approx C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},\text{g})$,试计算:

(1) 368.15K 时水的蒸气压;

(2) 在气压为 57300Pa 的高山上水的沸点。

解: (1) 由上述可知,在 373.15K 时水的蒸气压为 101325Pa,同时 $\Delta_f H_m^\ominus$ 近似为常数,所以根据式(6-10)

$$\ln \frac{p(368.15\text{K})}{101325\text{Pa}} = \frac{40.6 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{368.15} \right)$$

解得

$$p(368.15\text{K}) = 84848\text{Pa}$$

(2) 沸点即为液体蒸气压等于外压时的温度,因此求外压为 57300Pa 时水的沸点就是求当蒸气压为 57300Pa 时水的温度是多少,所以

$$\ln \frac{57300}{101325} = \frac{40.6 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{T_2/\text{K}} \right)$$

解得

$$T_2 = 357.59\text{K}$$

在用克-克方程计算液体蒸气压时,若缺乏 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据,可用 Trouton 规则估算。此规则指出,对于正常液体存在关系:

$$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{T_b} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正常液体是指无缔合的非极性液体,式中 T_b 为液体的正常沸点。Trouton 规则是个近似的经验规则。它表明,所有正常液体在沸点时的摩尔气化焓都约等于 $88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 气-固平衡

与气-液平衡的处理相类似,对于气-固平衡有下列关系

$$\frac{d \ln \{p\}}{dT} = \frac{\Delta_s H_m^\ominus}{RT^2} \quad (6-11)^*$$

此式也称克-克方程。其中 p 是固体的蒸气压, $\Delta_s H_m^\ominus$ 是摩尔升华热。式(6-11)* 描述固体的蒸气压与温度的关系,将 $\Delta_s H_m^\ominus$ 近似视为常数时,它也有近似于式(6-10)* 的积分形式。

3. 液-固平衡

此时 Clapeyron 方程的具体形式为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_l H_m^\ominus}{T \Delta_l V_m} \quad (6-12)^*$$

其中 $\Delta_l H_m^\ominus$ 是摩尔熔化热, $\Delta_l V_m$ 是固体熔化为液体过程的摩尔体积变。由于固、液共存的温度 T 是熔点(或凝固点),因此式(6-12)* 描述压力对于熔点的影响。例如冰熔化成水



由于熔化过程吸热, $\Delta_l H_m^\ominus > 0$,而冰的密度小于水的密度, $\Delta_l V_m = V_m(\text{l}) - V_m(\text{s}) < 0$ 。据式(6-12)* 知

$$\frac{dp}{dT} < 0 \quad \text{或} \quad \frac{dT}{dp} < 0$$

这表明冰的熔点随压力升高而降低。在常压下 263K 的冰是稳定的,若给冰加压,当压力加到足够大时,冰便熔化成水。

为了具体计算不同压力下固体的熔点,常将式(6-12)* 写作

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_v V_m}{\Delta_v H_m}$$

$$d\ln\{T\} = \frac{\Delta_v V_m}{\Delta_v H_m} dp$$

其中 $\{T\}$ 代表熔点的数值。设在压力 p_1 和 p_2 下的熔点分别为 T_1 和 T_2 ,则上式积分

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln\{T\} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta_v V_m}{\Delta_v H_m} dp$$

对于固-液平衡系统,当压力变化范围不很大时 $\Delta_v V_m$ 和 $\Delta_v H_m$ 均可近似视为常数,于是上式为

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_v V_m}{\Delta_v H_m} (p_2 - p_1) \quad (6-13)^*$$

若 $p_1 = 101325\text{Pa}$,则 T_1 即为正常熔点,由此式即可求得任意压力 p_2 下的熔点 T_2 。

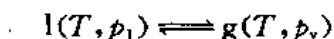
二、压力对蒸气压的影响

蒸气压是液体的重要性质,它表示液体挥发的难易程度。在同样的条件下,液体的蒸气压越大,表示液体越易于挥发。对于指定的液体,其蒸气压决定于液体所处的状态,写作

$$p_v = f(T, p)$$

此处 T 和 p 是液体的温度和压力, p_v 代表液体的蒸气压,因此蒸气压也是液体的状态函数,只要液体的状态确定(比如 298.15K , 101325Pa 的液体水),即使无蒸气存在,蒸气压也是客观存在的且有唯一确定的值。

如果纯的蒸气在同一容器中与液体平衡共存,此时蒸气压(即饱和蒸气的压力) p_v 就是液体的压力 p 。这类问题已于克-克方程中讨论过。如果液体与其蒸气通过一个膜达平衡,如图6-3,此时液体的压力是可以独立改变的。半透膜允许物质的分子通过,但膜是气、液两相的相界面。在一定温度下,若液体压力为 p_1 时,蒸气压(即蒸气的压力)为 p_v ,即



则

$$\mu(l, T, p_1) = \mu(g, T, p_v) \quad (6-14a)$$

若液体压力变为 p_2 ,蒸气压相应为 p'_v ,即



则

$$\mu(l, T, p_2) = \mu(g, T, p'_v) \quad (6-14b)$$

对比式(6-14a)和(6-14b),显然

$$\mu(l, T, p_1) \neq \mu(l, T, p_2)$$

所以

$$\mu(g, T, p_v) \neq \mu(g, T, p'_v)$$

因此

$$p_v \neq p'_v$$

即在等温下当液体压力改变时,其蒸气压也会改变。

在气-液平衡时

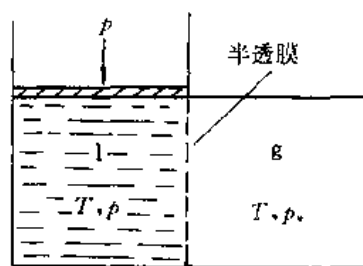


图 6-3 压力对蒸气压的影响

$$\begin{aligned}\mu(l) &= \mu(g) \\ d\mu(l) &= d\mu(g)\end{aligned}$$

等温情况下,上式为

$$V_m(l)dp = V_m(g)dp_v$$

所以

$$\left(\frac{\partial p_v}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} \quad (6-15)^*$$

式(6-15)*表明了液体的蒸气压对外压的依赖关系。此式的意义为,当外压改变1个单位时,蒸气压将改变 $V_m(l)/V_m(g)$ 个单位,由于此比值极小,所以外压对于蒸气压的影响微弱,这与温度对于蒸气压的影响是不可相比的,因此在 p 变化不很大的情况下,通常忽略它对蒸气压的影响,可以近似认为纯液体的蒸气压只是温度的函数。

由于 $V_m(l)/V_m(g)$ 的符号为正,所以 $dp_v/dp > 0$,说明当增大液体压力时,其蒸气压增大。在实际问题中,一般液面上除了其蒸气以外还有其他惰性气体。如图6-4,蒸气压为 p_v ,惰性气体的压力为 p_m ,则液体的压力为

$$p = p_v + p_m$$

因此,增加液面上的惰性气体,就增大了液体压力,从而使蒸气压升高。

若将蒸气当作理想气体,则

$$V_m(g) = \frac{RT}{p_v}$$

代入式(6-15),得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p_v}{\partial p}\right)_T &= \frac{V_m(l)}{RT/p_v} \\ \left(\frac{\partial \ln\{p_v\}}{\partial p}\right)_T &= \frac{V_m(l)}{RT}\end{aligned}$$

其中 $\{p_v\}$ 代表蒸气压的数值。设无惰性气体时的蒸气压为 p_v^* (此时液体的压力也为 p_v^*),有惰性气体存在时的蒸气压为 p_v (此时液体压力 $p = p_v + p_m$)。将上式定积分

$$\int_{p_v^*}^{p_v} d\ln\{p_v\} = \int_{p_v^*}^p \frac{V_m(l)}{RT} dp$$

若近似认为液体体积 $V_m(l)$ 不随压力而改变,则上面积分为

$$\ln \frac{p_v}{p_v^*} = \frac{V_m(l)}{RT}(p - p_v^*) \quad (6-16)$$

此式可用于计算有惰性气体存在时液体的蒸气压。

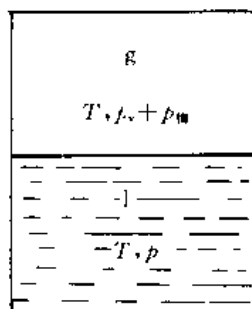


图 6-4 惰性气体的存在使蒸气压升高

第四节 单组分系统的相图

相律只告诉我们一个系统中 f 和 ϕ 的数量,并不告诉我们 f 具体是哪几个变量, ϕ 具体是几个什么相态,这类具体问题只有相图才能回答。相图是由实验得到的,即把大量的相平衡实验结果用一张图表示出来。除少数系统之外,大部分系统的相图不能用理论的办

法进行推算。

对于单组分系统 $K=1, f=1-\phi+2=3-\phi$ 。若 $\phi=1$, 则 $f=2$, 在 $p-T$ 图上是一块面积; 若 $\phi=2$, 则 $f=1$, 在 $p-T$ 图上是一条曲线; 若 $\phi=3$, 则 $f=0$, 在 $p-T$ 图上是一个点, 因此, 可以用二维平面图表示单组分系统的相态情况。

一、水的相图

图 6-5 为实验测得的水的相图。其中曲线 OA 为气-液共存, 通过测不同温度时水的蒸气压而得到, 显然 OA 的方程就是克-克方程式(6-8)*。曲线 OB 代表液-固平衡共存, 测不同压力下的冰点而得, OB 的方程是 Clapeyron 方程式(6-12)*。曲线 OC 代表固-气平衡, 通过测不同温度下冰的蒸气压而得到, OC 的方程是克-克方程式(6-11)*。

上述三条曲线把坐标平面分为三个部分, 它们分别代表三个单相区, 如图所示。在单相区内 T 和 p 可独立改变, $f=2$ 。

图中 O 点为水蒸气、水和冰三相平衡共存, 称为三相点, $f=0$ 。该点由我国著名物理化学家黄子卿教授测得: 温度为 273.16K(0.01°C), 压力为 610.6Pa。

应该说明, 三相点不是冰点。它们是两个不同的概念, 所对应的温度 T 和压力 p 的值也各不相同。① 如图 6-6 所示, 三相点时, 所涉及的系统是一个纯水系统, $K=1$, 是纯水蒸

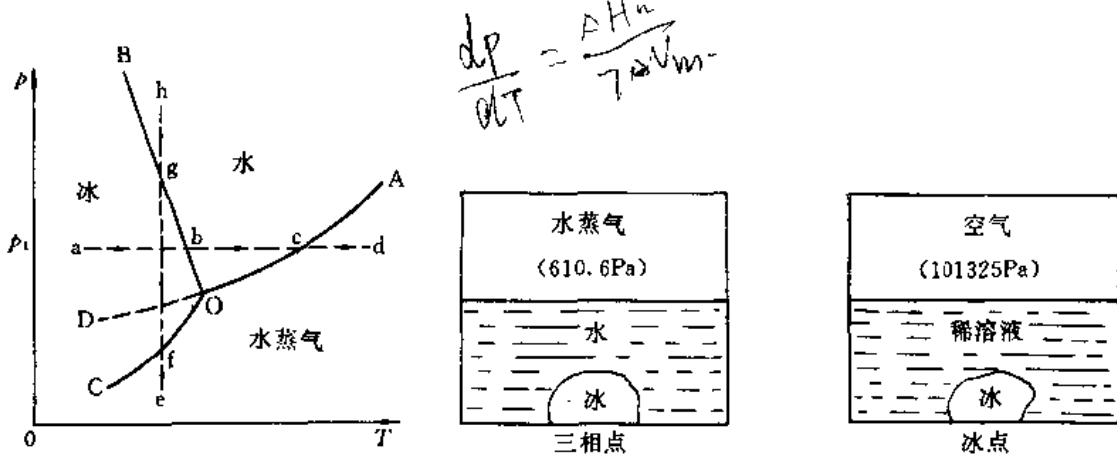


图 6-5 水的相图

图 6-6 水的三相点与冰点的区别

气、液体水和冰三相平衡共存, $f=1-3+2=0$ 。所以三相点的 T 和 p 由水本身自定, 不能任意改变; 而通常的冰点时所涉及的系统是水与空气相接触并被空气所饱和的系统, 严格说是一个二组分的稀薄溶液, 共存的三相是空气、稀薄溶液和冰。 $f=2-3+2=1$, 系统仍有一个自由度, 所以当压力改变时冰点也随着改变。② 三相点时, 纯水系统的压力仅为 610.6Pa; 而冰点时系统的压力要大得多, 为 101325Pa, 而且气相主要由空气构成, 其中水蒸气所占比例很小。根据以上两方面的原因, 可以算得, 由于空气的溶入使液相变为溶液, 因而使冰点降低了 0.0024K; 另外, 由于压力从 610.6Pa 改变为 101325Pa, 根据 Clapeyron 方程计算, 冰点又降低了 0.0075K。这两种效应之和为 0.0024K + 0.0075K = 0.0099K, 所以通常所说的水的冰点(273.15K)比三相点降低了约 0.01K。

关于水的相图, 应作如下说明:

(1) 图 6-5 中的气-液共存线 OA 不能无限延长, A 点为水的临界点, $T_c = 647.2\text{K}$, $p_c = 2.206 \times 10^7\text{Pa}$, 当 $T > T_c$ 时为气相区。

(2) 图中 OB 线也不能无限延长。实验发现, 在 $2.027 \times 10^8\text{Pa}$ 以上冰会出现不同晶型, 目前已经发现八种, 因此在高压下水的相图是一个复杂的图形。

(3) 虚线 OD 是过冷水的气-液共存线。它是 AO 线的延长线, 代表过冷水的蒸气压与温度的关系, 在小心操作的情况下, OD 线可以测到近 230K。OD 线在 OC 线之上, 过冷水的蒸气压比同温下处于稳定状态的冰的蒸气压大, 即过冷水的化学势大于冰的化学势, 因而过冷水在热力学上是不稳定的, 称作亚稳态。

相图表明了水的相态与 T 和 p 的关系。图中的每一个点, 都代表纯水由指定的温度和压力所确定的一个状态。根据相图, 我们能方便地确知在任意指定的温度、压力下纯水系统将以怎样的相态存在, 可以确定它是单相的冰、水或气, 还是某两相共存, 还是三相共存。

其次, 相图上的每一条连接着许多状态点的线段都代表一个变化过程。根据相图, 我们可以对任一个变化过程进行相变分析, 详细说明系统经历的一系列变化。例如系统由 a 点(其对应的压力为 p_1)沿水平线变化至 d 点。这是一个等压加热升温过程。a 点是冰, 当升温至 b 点时, 即达熔点(若 $p_1 = 101325\text{Pa}$, 则 b 点的温度为 273.15K), 开始出现液态水, 此时为单组分两相, 所以 $f^* = 1 - 2 + 1 = 0$, 因此系统温度保持不变(273.15K), 直至冰全部融化成水, 系统变成一相, 进入液相区, $f^* = 1$, 随加热水温不断升高。当升温至 c 点时($T = 373.15\text{K}$), 开始出现水蒸气, 此时气、液两相共存, 自由度为 0, 加热过程中温度不变, 直至水全部汽化成水蒸气, 便进入气相区, $f^* = 1$, 温度逐渐升高, 直至 d 点。

如果由 e 点沿竖直方向达 h, 此过程为等温加压过程。在 e 点系统为水蒸气, 逐渐压缩至 f 点时, 变为饱和水蒸气, 开始有冰析出, 此时固、气两相共存, $f^* = 0$, 随压缩不断进行, 压力不变, 但是水蒸气逐渐减少, 同时冰逐渐增多, 直至水蒸气全部凝华为冰, 进入固相区, $f^* = 1$, 随压缩冰的压力迅速升高。达 g 点时, 冰开始熔化, 此时冰、水两相共存, $f^* = 0$, 压力不变, 直至冰全部融化成水, 进入液相区, $f^* = 1$, 随压缩压力逐渐升高直至 h 点。可见有了相图, 人们可以方便地分析系统的状态以及状态变化。相图在实际工作中有很大实用价值。

图 6-5 中水的相图是单组分系统的基本相图, 任何单组分系统的相图都可看作是由若干个这种基本相图组合而成的。常见系统的相图都可以由专门的手册上查到。能够快速且准确无误地看懂别人由实验测得的相图, 是学好本章的关键之一。

* 二、硫的相图

在目前实验所及的范围内, 发现硫有四种不同的相态: 气态硫、液态硫以及单斜硫 s_1 和正交硫 s_2 两种固体。对于单组分系统, $\phi_{\max} = 3$, 硫有四个三相点, 四个单相区如图 6-7 所示。图中各线、点的意义为:

1. 曲线

AB: s_2 -g 平衡共存

BC: s_1 -g 平衡共存

CD: l-g 平衡共存

CE: s₁-l 平衡共存

BE: s₁-s₂ 平衡共存

EF: s₂-l 平衡共存

这些曲线的方程是 Clapeyron 方程。

2. 虚线

BG: s₂-g, 过热正交硫的蒸气压曲线。

CG: l-g, 过冷液体的蒸气压曲线。

GE: s₂-l, 过热正交硫的熔化曲线。

BH: s₁-g, 过冷单斜硫的蒸气压曲线。

这些相平衡均是亚稳相平衡。

3. 三相点

B: s₂-s₁-g

C: s₁-g-l

E: s₁-s₂-l

G: s₂-g-l, 亚稳相平衡

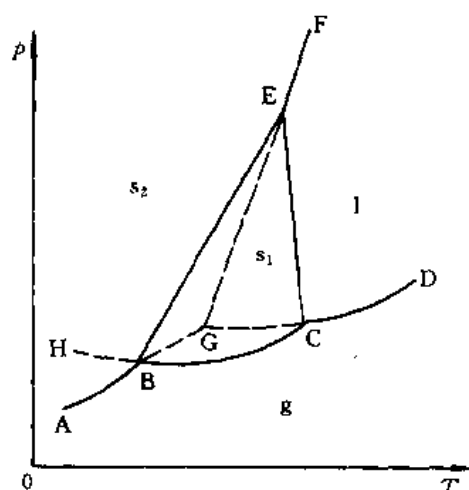


图 6-7 硫的相图

第五节 二组分理想溶液的汽-液相图及其应用

二组分系统 $K=2, f=2-\phi+2=4-\phi$ 。当 $\phi=1$ 时, $f=3$, 即系统最多可有三个自由度。当 $f=0$ 时, $\phi=4$, 最多可有四相共存, 因此二组分系统的相图是三维空间的立体图形, 作图和看图都有不便。为了用平面图表示二组分系统的状态, 我们固定一个自由度, 则 $f^*=3-\phi$, 这样的相图有三种: ① $p-x$ 图: 即保持 T 不变; ② $T-x$ 图: 即保持 p 不变; ③ $p-T$ 图: 即保持组成不变。在这些图上最多有两个自由度, 最大相数为 3。在上述三种相图中, $p-T$ 图用得最少, $T-x$ 图用得最多。

本节先讨论理想溶液的相图, 并借此讨论相图中具有普遍意义的一些问题。

一、 $p-x$ 图(蒸气压-组成图)

这类图纵坐标是压力或蒸气压 p , 横坐标是组成; 最左端代表 $x_A=1, x_B=0$, 即纯 A; 最右端代表 $x_A=0, x_B=1$, 即纯 B。

如图 6-8, 对于理想溶液, A 和 B 在全部浓度范围内都服从 Raoult 定律, 所以它们各自的蒸气分压是图中的两条虚的直线,

$$p_A = p_A^* x_A, \quad p_B = p_B^* x_B$$

溶液上方蒸气的压力即溶液的蒸气压, 即

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B \\ &= p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B \end{aligned} \quad (6-17)$$

可见理想溶液的蒸气压 p 与 x_B 成直线, 因此, 将 p_A^* 和 p_B^* 两点连接起来就是式(6-17)对

应的直线。此直线代表蒸气压 p 与液相组成 x_B 的关系,叫液相线。

为能全面了解气-液平衡系统的情况,我们不仅需要知道液相组成 x_B ,同时还需知道溶液上方气相的组成。气相组成通常用 y_B 表示,以与液相组成相区别。显然

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B} \quad (6-18)$$

因此只要知道一定温度下纯组分的 p_A^* 和 p_B^* ,就能用上式从溶液的组成求出与它平衡共存的气相的组成,因为

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p}, \quad y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p}$$

所以
$$\frac{y_B}{y_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{x_B}{x_A} \quad (6-19)$$

若 B 为易挥发组分, $p_B^* > p_A^*$, 则

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A}$$

由此可导出

$$y_B > x_B \quad (6-20)$$

即理想溶液中易挥发组分在气相中的含量大于它在液相中的含量。这是不难理解的,因为易挥发组分更容易跑到气相中去。共存的气、液两相对应于同一个压力,据式(6-20),代表气相组成的点 (p, y_B) 总在代表液相组成的点 (p, x_B) 之右。在整个浓度区间内,代表气相组成的点构成的线称气相线,于是气相线是位于液相线下边的一条曲线。

当系统压力很高时,必为液相,所以液相线以上为液相区,此时 $f^* = 2 - 1 + 1 = 2$,即溶液的压力和浓度可同时独立改变;压力很低时,必为气相,所以气相线之下是气相区, $f = 2$;液相线与气相线之间为气、液共存区,此时 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$ 。若指定压力,则在通过该压力的水平线上 x_B 和 y_B 有确定值。若指定溶液组成 x_B ,则与之对应的 p 和 y_B 也必确定。同样指定 y_B ,则 p 和 x_B 必确定。

在相图上,代表系统总组成的点叫物系点,代表某一相组成的点称为相点。图 6-8 中的横坐标,既是溶液组成,也是气相组成和物系组成。物系点只告诉我们系统在相图中的位置,相点才告诉我们此时系统各相的具体情况。在单相区,物系点与相点重合。在两相区,物系点与液相点和气相点不重合,通过物系点作水平线与液相线和气相线的交点分别为液相点和气相点。

二、 $T-x$ 图(沸点-组成图)

通常最容易满足的条件是 $p = 101325 \text{ Pa}$,即压力等于常数。例如工厂里或实验室里的化学反应和分离过程,大多数在常压条件下进行。因而 $T-x$ 相图最为有用。

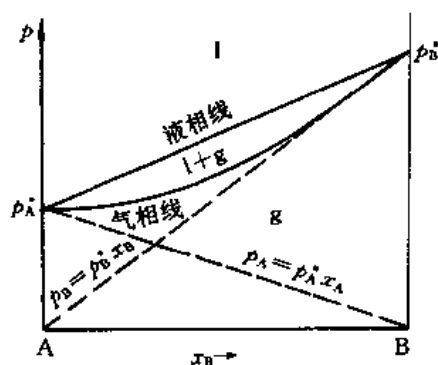


图 6-8 理想溶液的 $p-x$ 图

$T-x$ 图一般可通过以下两种方法测得:

(1) 如果实验测定了 $p-x$ 图, 可以将 $p-x$ 图转化成 $T-x$ 图。以苯和甲苯系统为例, 它们形成的溶液可近似为理想溶液。已知在不同温度下(如 357K, 365K, 373K, 381K) 该系统的 $p-x$ 图, 如图 6-9(上图) 为四条液相线。从该图纵坐标为 101325Pa 处画一水平线与各线分别交于 x_1, x_2, x_3, x_4 各点。即组成为 x_1 的溶液在 381K 时开始沸腾, 组成为 x_2 的溶液在 373K 时开始沸腾(其余类推)。把沸点与组成的关系相应地标在下图中, 就得到了 $T-x$ 图的液相线。再根据式(6-18)分别求出相应的气相组成, 即可得到气相线。气相线之上为气相区, 液相线之下为液相区, 液相线与气相线中间的区域为气、液共存区。若物系点落在两相区, 通过物系点作一水平线, 则系统中两相的组成分别可从气相线和液相线上读出。

(2) 在恒定压力下, 直接利用沸点仪测定各种不同浓度溶液的沸点和沸点时的气相组成。据测量数据, 直接画出图 6-9。

三、杠杆规则——质量守恒的必然结果

总组成为 X_B 的物系点落在两相区时, 气、液两相的组成分别从气相线和液相线上读出。

如图 6-10, 若物系点为 O , 则 a, b 分别为液相点和气相点, 其组成分别为 x_B, y_B 。据质量守恒原理, 系统中所含 B 的物质的量等于液相与气相中所含 B 的物质的量之和

$$nX_B = n(l)x_B + n(g)y_B$$

其中 $n(l)$ 和 $n(g)$ 分别为液相的物质的量和气相的物质的量, n 为系统的物质的量, $n = n(l) + n(g)$, 则

$$[n(l) + n(g)]X_B = n(l)x_B + n(g)y_B$$

$$\text{即 } n(l)(X_B - x_B) = n(g)(y_B - X_B) \quad (6-21)^*$$

此式是根据质量守恒导出的, 它是质量守恒的必然结果, 所以它具有普遍意义。

由相图可知, $(X_B - x_B)$ 和 $(y_B - X_B)$ 在数值上分别等于线段 \overline{Oa} 和 \overline{Ob} 的长度, 所以式(6-21)* 可写成

$$n(l) \cdot \overline{Oa} = n(g) \cdot \overline{Ob}$$

或

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \quad (6-22)$$

若把物系点 O 视为支点, \overline{Oa} 和 \overline{Ob} 视为力臂, 则式(6-22)相应于力学中的杠杆原理。所以

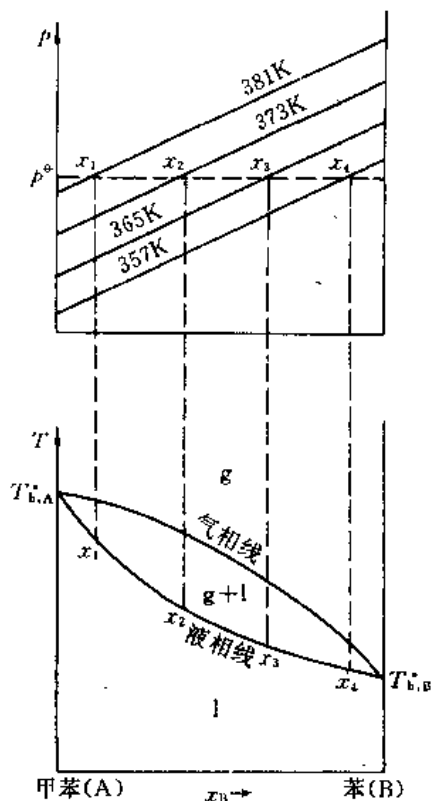


图 6-9 从 $p-x$ 图绘制 $T-x$ 图

式(6-21)* 又称做杠杆规则。

杠杆规则描述系统中液相量和气相量之间的关系,表明二者的相对大小。若以 \overline{Ob} 代表液相的量,则 \overline{Oa} 就相当于气相的量。所以只要知道了系统中物质的总量,就可由杠杆规则求出气、液两相的量各为多少。

由于物质守恒是普遍规则,所以杠杆规则适用于相图中的任意两相区。严格讲,只要系统分为两相,不管两相是否平衡共存,式(6-21)* 总是成立的。如果浓度标度用质量分数,则杠杆规则应写作

$$\frac{m(l)}{m(g)} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \quad (6-23)$$

其中 $m(l)$ 和 $m(g)$ 分别代表液相和气相的质量。

下面,我们讨论如何用 $T-x$ 图确定系统的相态和分析过程的相变。如图 6-10,设有组成为 X_B 的系统沿垂直方向达 h 点。此变化为等压加热(升温)过程。当处于 X_B 时,为溶液一相,随加热温度逐渐升高。当达 c 时(溶液的沸点),开始出现第一个气泡,其组成由 e 点读出,生成气相,进入两相区。随 T 的不断升高,液相组成沿 cd 变化,气相组成沿 ef 变化,且液相量逐渐减少,气相量逐渐增多。当物系点达 f 点时,最后一滴液体消失,全部汽化完毕。进入气相区,气相组成为 X_B 。然后气体混合物升温至 h 。此相变过程中与单组分的区别在于,在两相区,由于 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$,所以在溶液汽化过程中温度不断变化。汽化过程由 c 点的温度(溶液沸点)开始,至 f 点的温度结束。

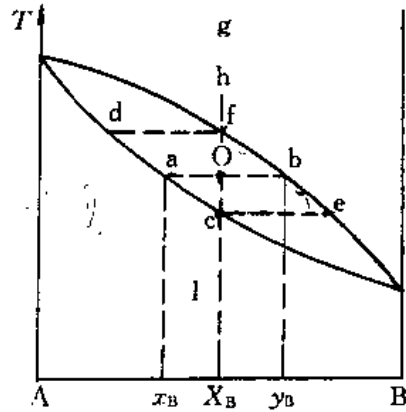


图 6-10 杠杆规则的说明

* 四、分馏原理

由图 6-10 知,当气、液共存时,气相中易挥发组分 B 的含量总大于它在液相中的含量,所以将溶液部分汽化,并将汽化过程中生成的蒸气在另外一个容器中随时冷凝成液体,这样便得到两种组成不同的溶液。这种简单分离过程称为蒸馏。设将组成为 X_B 的溶液进行蒸馏,当达 c 点时开始沸腾,第一个气泡 e 的组成即是第一滴馏出物的组成,设为 y_1 。当升温至 O 点时蒸馏过程结束,最后一滴馏出物为 b ,设组成为 y_2 。剩余物为 a ,设组成为 x_2 。通常将第一滴馏出物与最后一滴馏出物的组成取算术平均值 $\bar{y} = \frac{1}{2}(y_1 + y_2)$ 作为整个馏出物的组成。通过蒸馏,将原来组成为 X_B 的一种溶液分离成组成分别为 x_2 和 \bar{y} 的两种溶液,由于服从质量守恒,所以可对它们使用杠杆规则。

由图 6-10 不难看出,简单蒸馏过程只是粗略的分离,虽然馏出物中 B 的含量较剩余物中有所提高,但分离效果不好。在生产上,往往需要分离后重新得到纯 A 和纯 B,例如化工生产中的溶剂回收等。这就必须利用一种新的分离方法——精馏分离。下面简单介绍精馏分离的原理,关于这方面详细内容的讨论属于化工学科的范畴。

如图 6-11,将组成为 X_B 的溶液加热至 O 点,温度为 T_3 ,此时对应的气、液组成分别

为 y_3 和 x_3 。若设法将该气相取出，使其温度降低至 T_2 ，此气体便部分冷凝，得组成为 y_2 的气相。再将组成为 y_2 的气相降温至 T_1 ，使其部分冷凝。如此操作，反复多次使气相部分冷凝，气相中 B 的含量越来越高，最后便可得到纯 B。与此同时，将组成为 x_3 的液相取出，使之升温至 T_4 ，进行部分汽化，此时液相组成为 x_4 。然后再将 x_4 液体升温至 T_5 ，部分汽化，得液体 x_5 。照此办理，将液相反复多次部分汽化，液体中含 A 越来越高，最终可得到纯 A。总之，人们可利用气、液两相的组成不同，分别将气相和液相进行反复多次的部分冷凝和部分汽化。使气相组成沿气相线向 $T_{b,B}$ 的方向变化，最后得到纯 B；使液相组成沿液相线向 $T_{b,A}$ 的方向变化，最后得到纯 A。

精馏分离可以将 A 和 B 完全分离。如果将上述的每一步部分冷凝和部分汽化各在一个单独的容器中进行，不仅程序烦琐、操作困难，同时还带来以下两个问题：① 能量损失。汽化过程需要人们提供大量的热，而液化过程放出大量的热又白白扔掉。结果浪费了大量的能源；② 依次将气相部分冷凝，气相必越来越少，最终得到的纯 B 微乎其微。同样得到的纯 A 也数量极少，因此，若这样实现精馏过程的话，将是毫无生产价值的。为了解决这一问题，精馏过程是在一个叫做精馏塔的设备中进行的。图 6-12 是精馏塔的示意图。塔体内部装有许多块带孔的塔板。塔的底部，称为塔釜，装有加热器。塔釜中液体被加热沸腾

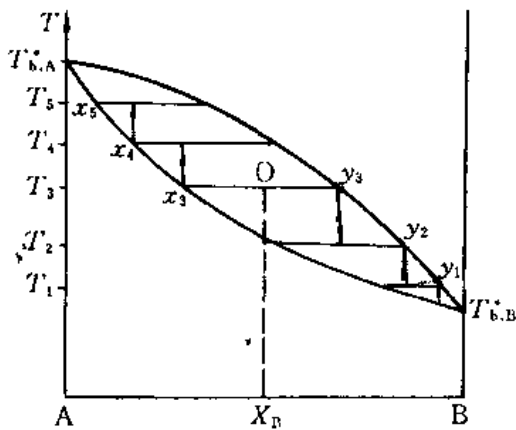


图 6-11 精馏原理

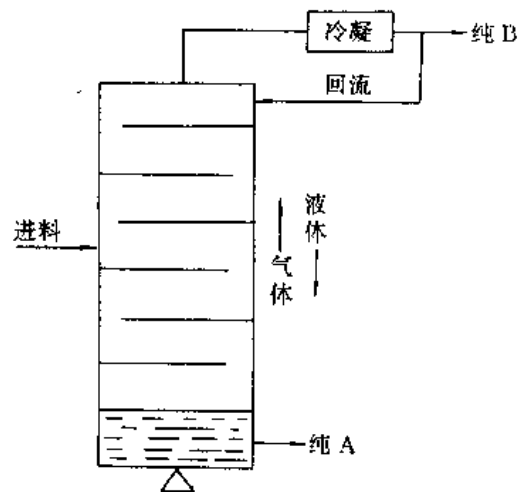


图 6-12 精馏塔示意图

所产生的气体穿过塔板上升时与温度较低的下流液体在塔板上相遇。二者进行充分接触，气体将热量传给液体。于是气体部分冷凝同时液体部分汽化。因为在每一块塔板上同时进行气体部分冷凝和液体部分汽化，于是从塔顶冒出的气体是经历过反复多次部分冷凝后的气体，即易挥发组分 B，而塔釜的液体则是经历过反复多次部分汽化后留下来的纯 A。

第六节 二组分非理想溶液的汽-液相图

本节讨论完全互溶的非理想溶液，即 A 与 B 在全部浓度范围内互溶但形成非理想溶

液。根据相图形状,这种相图可分为两类:一类是非理想溶液对于理想溶液的偏差不太大,另一类是偏差很大。下面分别加以讨论。

1. 由上节得知,在 $p-x$ 图上,理想溶液的蒸气压曲线是连接 p_A^* 和 p_B^* 的直线,即总蒸气压 p 在 p_A^* 与 p_B^* 之间。非理想溶液具有正偏差或负偏差,但若保持总蒸气压在两个纯组分蒸气压 p_A^* 和 p_B^* 之间,则偏差不太大,图 6-13 和图 6-14 是这类系统的气-液相图,其中 $p-x$ 图中的虚线是理想溶液的蒸气压线。这类系统的 $T-x$ 图与理想溶液的相图在形状上相仿。

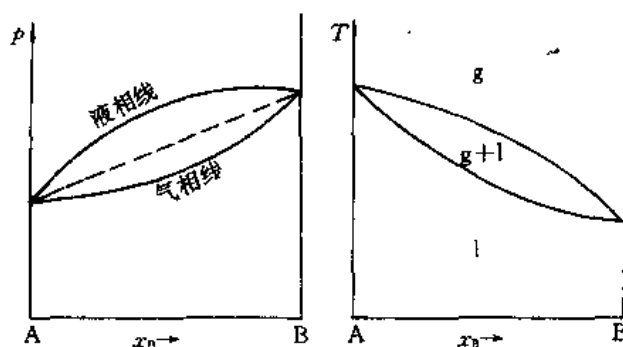


图 6-13 正偏差不大的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图

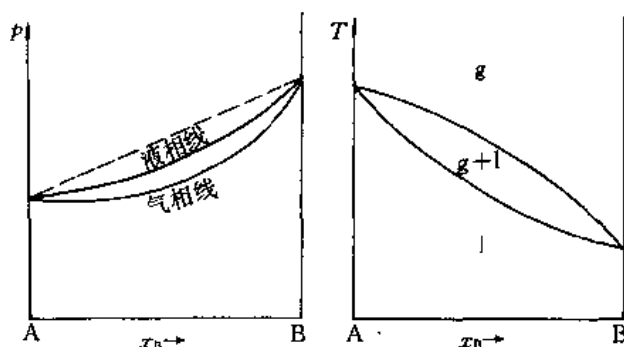


图 6-14 负偏差不大的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图

2. 若偏差很大,溶液的蒸气压便不再介于 p_A^* 和 p_B^* 之间。正偏差很大,以致在 $p-x$ 图上出现极大点,其相图如图 6-15;负偏差很大,以致在 $p-x$ 图上出现极小点,其相图如图 6-16。 $p-x$ 图中的虚线为理想情况。

当 p 有极大值时,在 $T-x$ 图上出现极小点 O ,称为最低恒沸点;当 p 有极小值时, $T-x$ 图上出现极大点 O' ,称为最高恒沸点。具有恒沸点组成的溶液叫做恒沸物。在一定压力下恒沸物的组成为定值。恒沸物具有以下两个特点:① 恒沸物上方蒸汽的组成与液相组成相同;② 虽然气、液相的组成相同,但恒沸物不是化合物而是混合物。实践证明,恒沸物的组成随压力的不同而变化,甚至可能消失,例如表 6-1 列出了不同压力下水-乙醇系统的恒沸点及恒沸物组成,因此,在一般压力下,恒沸物的组成不同于 $p-x$ 图上极值点处的组成,即在图 6-15 和图 6-16 中:

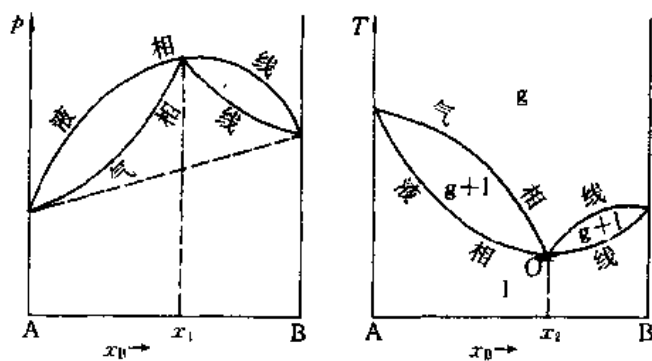


图 6-15 正偏差很大的 p - x 图和 T - x 图

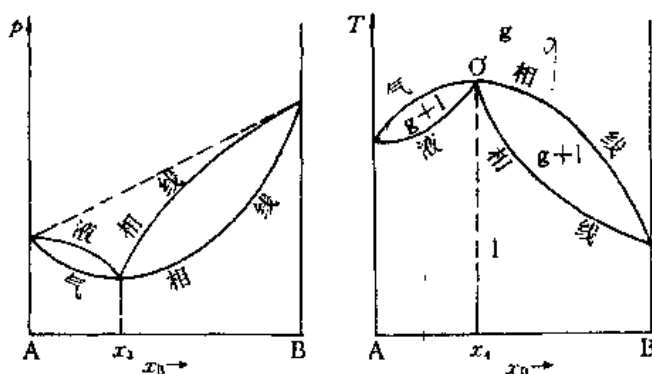


图 6-16 负偏差很大的 p - x 图和 T - x 图

$$x_1 \neq x_2, \quad x_3 \neq x_4$$

这一类相图可视为是由纯 A 和恒沸物以及纯 B 和恒沸物两张偏差不大的相图所组成的。由于恒沸物的气、液相组成相同，所以不可用精馏方法将恒沸物分离。例如水-乙醇系统在 101325Pa 下有最低恒沸点 351.3K，恒沸物含乙醇 95.57%。若将含乙醇 50% 的溶液进行精馏分离，结果于塔釜得到纯水而于塔顶得到恒沸物。

表 6-1 压力对 $H_2O-C_2H_5OH$ 系统恒沸点的影响

$p \times 10^{-5} / \text{Pa}$	0.09333	0.1729	0.5394	1.013	1.935
恒沸点 T / K		312.4	336	351.3	368.6
恒沸物组成 $w(C_2H_5OH)$	100%	98.87%	96.25%	95.57%	95.25%

第七节 部分互溶双液系的液-液相图

有些非理想溶液，在温度降低时会出现部分互溶现象。即一种液体在另一种液体中只有有限的溶解度，例如水-异丁醇系统在 406K 以下形成溶液时就不能以任意比例互溶。

在 293.15K, 101325Pa 下, 往水(A)中加入少量异丁醇(B)形成均相溶液。当溶液中含醇量 $w_B=8.5\%$ 后, 继续加入醇就不再溶解, 而在浓度为 $w_B=8.5\%$ 的溶液上方出现一个新的液层, 经实验测定此液层的浓度为 $w_B=83.6\%$ 。这样一对平衡共存的溶液称共轭溶液。共轭溶液实际上是两个饱和溶液, 下层是异丁醇在水中的饱和溶液, 上层是水在异丁醇中的饱和溶液, 因此下层中醇的浓度(8.5%)为醇在水中的溶解度, 上层中水的浓度(16.4%)为水在醇中的溶解度。图 6-17 就是 293.15K, 101325Pa 下水-异丁醇系统的一对共轭溶液。根据相律, 此时 $f^*=2-2+0=0$, 可见, 在一定的 T 和 p 下, 共轭溶液的浓度是不可变的, 而与两层溶液的数量(整个系统的总组成)无关。

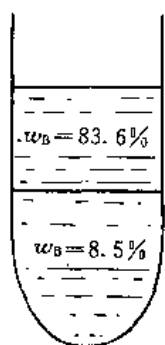


图 6-17 293.15K, 101325Pa 时, 水-异丁醇的共轭溶液

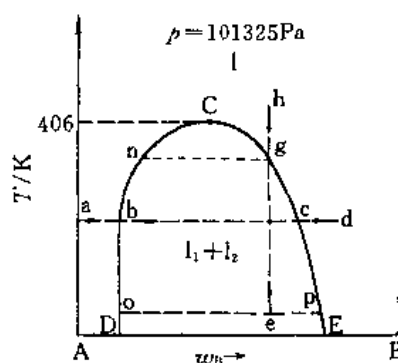


图 6-18 水(A)-异丁醇(B)的液-液相图

当温度改变时, 共轭溶液中的“两个溶解度”均会发生变化。如果以物系总组成 $w_B=37\%$ 的一对共轭溶液为例进行升温实验, 测得结果列于表 6-2。可以看出, 总的趋势是“两个溶解度”均随温度升高而增大, 即两相的浓度逐渐接近。当 T 升至 406K 时, 两相浓度相等, 界面消失, 两层溶液合并为一个溶液。若将以上实验数据在坐标图上表示出来, 纵标为温度, 横标为溶液组成。依次分别将上层溶液与下层溶液各相点连接起来, 便得到图 6-18 中的曲线 DCE。此图即为水-异丁醇物系的液-液相图。由于 DC 是 B 在 A 中的溶解度曲线, EC 是 A 在 B 中的溶解度曲线, 所以部分互溶双液系的液-液相图也称溶解度图。其中 C 点叫最高临界溶解点, 其对应的温度称最高临界溶解温度, 意思是在此温度以上, 二组分完全互溶, 在此温度以下为部分互溶。

表 6-2 101325Pa 下, 水(A)-异丁醇(B)共轭溶液的组成与温度的关系

T/K	293.15	333.15	373.15	393.15	406
w_B (下层)	8.5%	6.6%	9.3%	14.0%	37%
w_B (上层)	83.6%	77.2%	70.2%	61.5%	37%

这类相图的特点是形状如同一个“帽子”, 帽形区以外(即图 6-18 中曲线 DCE 以外)为单相区, 帽形区以内为两层溶液共存。当物系点落在两相区时, 通过物系点画水平直线与两侧溶解度曲线的交点即为两相共轭溶液的相点。共轭溶液中两层液相的数量服从杠杆规则。

下面利用图 6-18 分析系统的状态和状态变化。若某物系点由 a 沿水平方向移至 d, 则过程 a→b 是等温等压下连续往系统中加入异丁醇的过程。当处于 a 点时, 系统为纯水。开始时, 醇溶入水中形成溶液。溶液浓度 w_B 逐渐增大, 当达 b 点时变为饱和溶液。继续加入醇, 溶液开始分层, 变为两相, 此时 $f^* = 2 - 2 + 0 = 0$ 。在两相区内, 物质点右移, 但两个共轭溶液的浓度总保持在 b 和 c 不变, 而两相的相对数量不断变化, 即组成为 b 的溶液渐少, 组成为 c 的溶液渐多, 直至 c 点, b 相消失, 变为一相, 此时 $f^* = 1$ 。随继续加入醇, 溶液变为水的不饱和溶液, w_B 不断增大, 直至 d 点。

若某物系由 e 沿竖直线达 h, 此过程为等压升温过程。处于 e 点时, 系统组成为 $o(l_1)$ 和 $p(l_2)$ 的一对共轭溶液, 其相对数量分别相当于线段 ep 和 eo。随温度升高, 溶液 l_1 浓度沿 on 变化, l_2 浓度沿 pg 变化。同时 l_2 的数量渐多而 l_1 渐少。至 g 点时 l_1 完全消失, 系统变为一相。然后该溶液温度升至 h。如果由 h 继续升温, 则将依如图 6-15 的气-液相图发生变化。

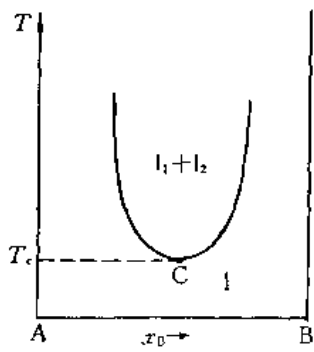


图 6-19 具有最低临界溶解温度的液-液相图示意

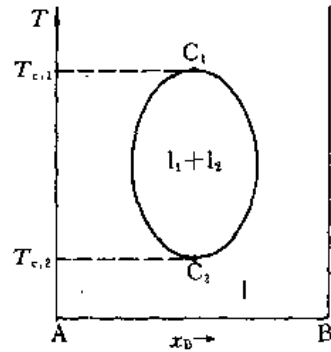


图 6-20 具有两个临界溶解温度的双液系相图示意

另外, 有的部分互溶的双液系具有最低临界溶解温度, 这类系统的液-液相图, 如图 6-19 所示, 当温度低于 T_c 时完全互溶, 高于 T_c 时出现部分互溶现象; 有的同时具有最高和最低两个临界溶解温度, 相图如图 6-20, 在 $T_{c,1}$ 和 $T_{c,2}$ 之间为部分互溶; 还有的没有临界溶解温度, 如图 6-21, 温度高到液体的沸点, 低到凝固点, 两个液体一直表现为部分互溶。这三种部分互溶情况一般少见, 本书不重点讨论。

表 6-3 临界溶解温度和组成表

系统: A-B	临界溶解温度/K	$w_B \times 100$
水-异丁醇	406	37
苯胺-己烷	332.8	52
甲醇-环己烷	322.3	29
水-酚	339.1	66
甲醇-二硫化碳	313.7	20
水-苯胺	440.2	15

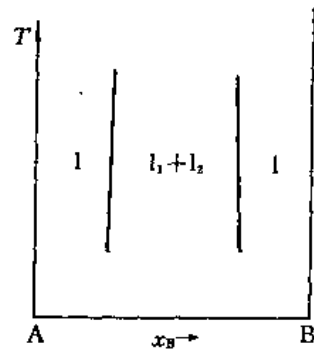


图 6-21 没有临界溶解温度的双液系相图示意

部分互溶双液系是一类常遇到的系统,表 6-3 列出了在 101325Pa 下常见的部分互溶双液系的临界溶解温度及相应的组成。

* 第八节 完全不互溶的双液系统

当两种液体之间相互溶解度非常小以致可以忽略不计时,称为完全不互溶双液系。如图 6-22,密闭的环形容容器中装有完全不互溶的液体 A 和 B。液体上方的空间中是与之平衡共存的 A(g)和 B(g)。由于两种液体分别以纯态存在,每一种液体汽化不受另一种液体的影响,因而气相中 A 和 B 的分压分别为纯液体的蒸气压 p_A^* 和 p_B^* ,系统总蒸气压 p 为

$$p = p_A^* + p_B^* \quad (6-24)'$$

可见在指定温度下,完全不互溶双液系的蒸气压比任何一个组分的蒸气压都高,而且 p 与两个液体的多少(即整个系统的组成)无关。因此它的 $p-x$ 图是一条水平直线,如图 6-23 所示。

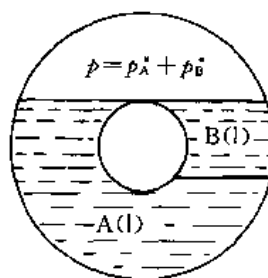


图 6-22 完全不互溶双液系的蒸气压

当系统的蒸气压等于外压(通常为 101325Pa)时,系统便沸腾。由于不互溶双液系的总蒸气压大于任何一个纯组分的蒸气压,所以系统的沸点必低于任何一个纯组分的沸点

$$\begin{cases} T_b < T_{b,A}^* \\ T_b < T_{b,B}^* \end{cases}$$

由于蒸气压 p 与整个物系组成无关,所以其沸点 T_b 也与组成无关。图 6-24 是不互溶双液系的沸点-组成图。

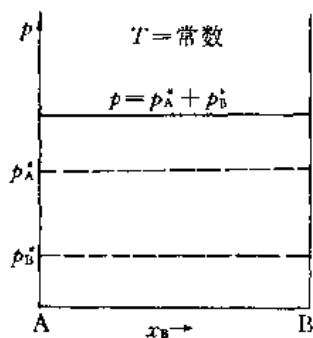


图 6-23 完全不互溶双液系的 $p-x$ 图

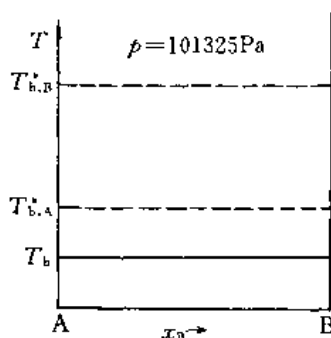


图 6-24 完全不互溶双液系的 $T-x$ 图

许多有机物有沸点较高的特点,有的甚至在温度还未到达沸点之前便自发分解。这就给这些物质的提纯带来困难,因为它们不易甚至不能用通常的蒸馏方法提纯以除去非挥发杂质。但许多有机物液体,如氯苯、二硫化碳、油等与水构成完全不互溶双液系,这些系统的沸点将在 373.2K(水的沸点)以下。在工业上常用这一特点来蒸馏一些高沸点液体,

称为水蒸气蒸馏。水蒸气蒸馏曾在生产部门广泛应用。图 6-25 是水蒸气蒸馏的示意图。在常压下,将待蒸馏的高沸点液体装入容器。使水蒸气(其温度在 373.2K 以上)以鼓泡方式连续与该液体混合。蒸气将液体加热而其本身部分冷凝。待系统温度升到沸点时,便大量气化,且温度不再升高。例如水蒸气通入溴苯时,加热到约 368K,系统即开始沸腾。由于纯溴苯的沸点为 429.2K,因而水蒸气蒸馏大大降低了蒸馏温度。水与溴苯同时馏出,由于二者互不相溶,所以将馏出物冷凝后二者便自然分开。

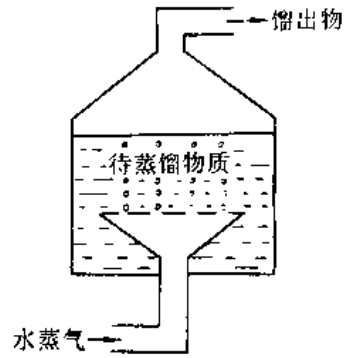


图 6-25 水蒸气蒸馏示意图

设馏出物中含 A 和 B 的物质的量分别为 n_A, n_B , 馏出物压力为 p , 则

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot p}{\frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot p} = \frac{p y_A}{p y_B}$$

$p y_A$ 和 $p y_B$ 分别为气相中 A 和 B 的分压,显然

$$p y_A = p_A^*, \quad p y_B = p_B^*$$

所以前式为

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (6-25)^*$$

此式表明,馏出物中两个组分的物质的量之比等于它们纯态的蒸气压之比。此式用于水蒸气蒸馏过程的定量计算。

例 6-4 将硝基苯进行水蒸气蒸馏。常压下蒸馏温度为 372.2K。若该温度时水的蒸气压 $p_A^* = 97725 \text{ Pa}$, 硝基苯的摩尔质量 $M_B = 123 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算馏出物中硝基苯的质量分数 w_B 。

解: $p_B^* = p - p_A^* = (101325 - 97725) \text{ Pa} = 3600 \text{ Pa}$, 据式(6-25)

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

$$\frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

质量比 $\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^* M_A}{p_B^* M_B} = \frac{97725 \times 18 \times 10^{-3}}{3600 \times 123 \times 10^{-3}} = \frac{3.973}{1}$

因此 $w_B = \frac{1}{1 + 3.973} = 0.201 = 20.1\%$

例 6-5 某有机物液体进行水蒸气蒸馏时,在 101325Pa 下于 363.2K 沸腾。馏出物中水的质量分数 $w_A = 24\%$ 。此温时水的饱和蒸气压是 70128Pa,此有机物的相对分子质量等于多少?

解: 有机物 B 的蒸气压 $p_B^* = (101325 - 70128) \text{ Pa} = 31197 \text{ Pa}$ 。若取 100kg 馏出物,则 $m_A = 24 \text{ kg}, m_B = 76 \text{ kg}$, 据式(6-25)*

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

$$\frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

所以 B 的摩尔质量为

$$M_B = \frac{p_A^* m_B M_A}{p_B^* m_A}$$

$$= \frac{70128 \times 76 \times 18 \times 10^{-3}}{31197 \times 24} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 128.1 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此 B 的相对分子质量为 128。

随着真空技术的发展,如今多采用减压蒸馏的方法提纯有机物,但由于水蒸气蒸馏的设备简单操作方便,有些生产部门仍在使用的。

第九节 二组分系统的固-液相图

将液相物系的温度降低,会有固体析出,例如金属冶炼过程中炉内状态的变化,以及盐类结晶提纯过程中的状态变化等,都可以在固-液相图上表现出来。本节所讨论的液相均为完全互溶的情况。下面分别介绍几张典型的固-液相图。

一、具有简单低共熔混合物的相图

这类系统中出现的固相只有纯 A(s)和纯 B(s),即液相完全互溶而固相完全不互溶。这类相图一般有两种绘制方法:对合金系统一般用热分析方法,对水-盐系统一般用溶解度方法。

1. 热分析法及合金相图

热分析实验是将已知组成的金属样品加热至全部熔融,然后将熔融物(均相溶液)在恒温环境中逐渐冷却,记录冷却过程中系统温度随时间的变化。当有新相(固体)形成时,由于放出相变潜热而使温度随时间的变化率发生突变。将热分析实验情况用温度-时间图表示出来得到一条连续的 $T-t$ 曲线,称步冷曲线。步冷曲线上的转折点即是新相生成或旧相消失的相变点。

下面以 Bi-Cd 系统为例介绍如何由热分析实验画出相图。在常压下分别将含 Cd 为 0, 20%, 40%, 70% 和 100% 的五种样品加热至熔融状态,使其在空气中自行冷却,分别得如图 6-26(a) 的步冷曲线。其中①和⑤分别为纯 Bi 和纯 Cd, 熔融状态是单组分均相, $f^* = 1 - 1 + 1 = 1$, 随样品放热温度均匀降低。当温度降至纯 Bi 的熔点(546K)和纯 Cd 的熔点(596K)时分别析出固体 Bi 和 Cd, $\phi = 2$, 此时 $f^* = 1 - 2 + 1 = 0$, 所以温度不变, 在步冷曲线上出现平台。直至液相完全消失, $f^* = 1$, 然后固体便均匀降温。样品②在熔融态时为 Cd 在 Bi 中的熔液, 其凝固点较纯 Bi 降低。当纯 Bi 固体开始析出时, 由于潜热补偿了部分放出的热量, 使得降温速率变慢。与纯 Bi 组分不同的是, 此时虽为熔液与固体 Bi 两相共存, 但 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$, 自由度不为零, 因而在 Bi 固体析出过程中系统温度仍不断降低。当温度降至 413K 时, 系统中开始析出新的固相, 即纯 Cd 固体。此时系统中为熔液、Bi 固

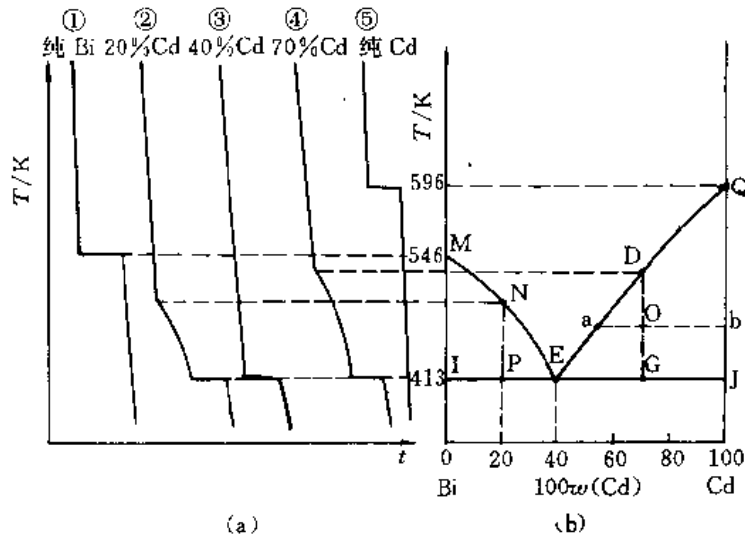


图 6-26 Bi-Cd 系统的步冷曲线(a)和固-液相图(b)

体和 Cd 固体三相共存。由于 $f^* = 2 - 3 + 1 = 0$, 继续冷却, 两种固体不断析出, 但温度保持在 413K 不变, 步冷曲线出现平台。直至熔液消失, 变为两个固相共存, $f^* = 1$, 温度逐渐下降。样品④与②相类似, 所不同的是, ④在熔液状态时为 Bi 在 Cd 中的熔液, 据凝固点降低原理, 它的凝固点低于纯 Cd 的凝固点且析出 Cd 固体。其步冷曲线也在 413K 时出现平台。样品③凝固点为 413K, 同时析出 Bi 和 Cd 两种固体, 温度不变, 直至液相消失。在 Bi 和 Cd 析出过程中由于 $f^* = 0$, 所以不仅温度不变, 而且熔液的组成 ($w(Cd) = 40\%$) 也必保持不变, 所以固体 Bi 和 Cd 是依照 6 : 4 的质量比同时析出的。

进一步的实验表明, 对于含 Cd 量在 40% 以下的样品, 含 Cd 量越大则熔液的凝固点越低。对于含 Cd 量在 40% 以上的样品, 含 Cd 量越小 (即含 Bi 量越大) 则熔液的凝固点越低。这是溶液的凝固点降低规律, 已在第五章中讨论过。

将步冷曲线上的相变点全部在 $T-x$ 坐标上表示出来, 表示方法如图 6-26 所示。然后分别连接 M, N, E 及 Q, D, E 。连接 P, E, G 得一条水平线, 向两侧延长交纵轴于 I 和 J 。此图即为 Bi-Cd 系统的 $T-x$ 图。曲线 $MNEDQ$ 为凝固点曲线。

图 6-26(b) 中, 凝固点曲线以上为熔液单相区, 此区内 $f^* = 2 - 1 + 1 = 2$, 有温度和组成两个自由度。三角区 MIE 和 QJE 分别为熔液-固体 Bi 及熔液-固体 Cd 两相共存区, $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$, 温度和熔液组成二者中只有一个独立变量。例如, 若指定与纯固体 Cd 平衡共存的熔液之浓度为 $w(Cd) = 70\%$, 则系统的温度只能是 D 点所对应的温度。当物系点为 O 时, 则 a 和 b 分别为熔液相和固相的相点, 若以 $m(l)$ 和 $m(s)$ 分别代表液、固两相的质量, 则 $m(l)\overline{Oa} = m(s)\overline{Ob}$ 。图中最下面的矩形区代表固体 Bi 和固体 Cd 共存。水平线 IJ 称作三相线, 代表 $Bi(s), Cd(s)$ 和以 E 为相点的熔液 $l(E)$ 三相平衡共存, $f^* = 0$, 所以当物系点落在三相线上时温度及熔液浓度均不可变。

E 点是凝固点曲线的最低点, 称低共熔点。若将含 Cd 40% 的熔液 (即样品③) 冷却, 具有以下两个特点: ①凝固点最低; ②由于在凝固时 $Bi(s)$ 和 $Cd(s)$ 两种金属同时按比例

析出,因而得到 Bi 和 Cd 的细微晶粒的混合物,称低共熔混合物。低共熔混合物中的两相混合得均匀,因而结构密致,性能均匀,有利于加工成各种金属工件。尽管低共熔混合物在工程上有重要用途,但从热力学角度看,它也是两相,与放在一起的两大块纯金属固体并无特殊之处。

2. 溶解度法及水-盐系统的相图

以 $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为例介绍溶解度法绘制相图的过程,图 6-27 是这个系统的 $T-x$

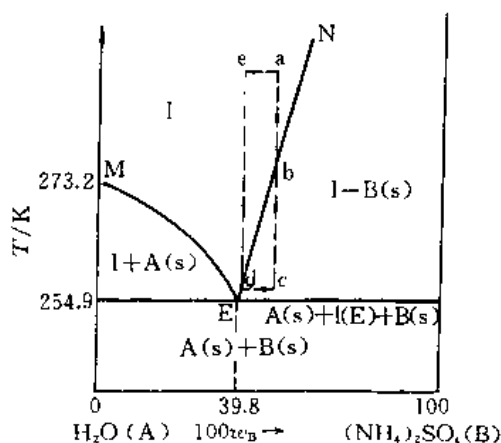


图 6-27 $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统

图。首先将一个配好的稀溶液做降温实验,当降到稍低于水的冰点的某个温度时开始析出极少量冰晶,记录下此时之温度。然后继续冷却,系统温度逐渐降低(据 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$),分别测定一系列温度下对应的溶液浓度,在图上得到一系列与冰平衡共存的溶液的相点。当温度降至 254.9K 时,溶液中含盐量为 39.8%。此后再继续冷却,结晶过程继续进行,但温度及溶液浓度保持不变。这表明此时系统处于三相线,为冰、盐和溶液(39.8%)三相共存。连接这一系列液相点,得水溶液的凝固点曲线 ME。另外再在较高温度下配制一个高浓度溶液做降温实验。当降温至某温度时开始有盐晶析出,表明溶液已成饱和。然后逐渐降温,测定一系列温度下饱和溶液的浓度(溶解度),得到一系列的液相点。当温度降至 254.9K 时,测得溶解度为 39.8%,说明 E 点是此时的液相点。此后温度不再降低。将一系列液相点连接起来,得溶解度曲线 NE。将三相线的三个相点连接起来得水平的三相线。此图中各相区的意义已在图中填出。

在一定压力下,系统的低共熔点在相图中的位置决定于两个组分本身。不可人为指定,只能由实验测定。表 6-4 列出了一些水-盐系统低共熔点的数据。

水-盐系统的相图在工业上和实验室里有较广泛的应用。许多化工生产中,常用 CaCl_2 水溶液作为冷源在换热器中将某些气体液化。为使 CaCl_2 水溶液能在较低的温度时不致结冰,应将溶液浓度配制在 29.9% 附近。因为相图中低共熔混合物的组成为 29.9%,溶液浓度过大或过小都将使其更容易结冰。

在用结晶法从水溶液中提取盐或提纯盐时,水-盐相图往往有指导作用。例如,如果想从含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 30% 的水溶液中提取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的晶体。图 6-27 告诉我们,单靠降温

表 6-4 某些水-盐系统的低共熔点数据

盐(B)	温度/K	低共熔混合物组成 w_B	盐(B)	温度/K	低共熔混合物组成 w_B
NaCl	252.1	23.3%	KI	253.2	52.3%
NaBr	245.2	40.3%	KNO ₃	270.2	11.2%
NaI	241.7	39.0%	MgSO ₄	269.3	16.5%
Na ₂ SO ₄	272.1	3.84%	CaCl ₂	218.2	29.9%
KCl	262.5	19.7%	FeCl ₃	218.2	33.1%
KBr	260.6	31.3%	(NH ₄) ₂ SO ₄	254.9	39.8%

是得不到盐的晶体的,因为降温时首先析出的是冰而不是盐。若继续降温达到或低于低共熔点时,虽然会有(NH₄)₂SO₄晶体析出,但是它与微冰晶混在一起,是以低共熔混合物的形式出现的,因而得不到较大块的(NH₄)₂SO₄晶体。根据相图,可首先将30%的溶液蒸发浓缩,使浓度超过39.8%,然后再降温即可得到纯的(NH₄)₂SO₄晶体。

如果想采用重结晶法提纯粗的(NH₄)₂SO₄晶体。根据图6-27可设计出如下比较合理的方案:先把粗盐在较高温度下配制成溶液a,过滤除去不溶性杂质,然后降温。当物系点达b时,开始析出纯(NH₄)₂SO₄晶体。当物系点降到接近三相线的c点时,液相点为d。据杠杆规则,此时系统中(NH₄)₂SO₄晶体的含量将接近最大析出量。取出晶体,再将饱和溶液d重新升温至e,又变为不饱和溶液。加入粗的(NH₄)₂SO₄晶体,物系点又回到a。然后重复以上操作,如此循环,使溶液的相点沿abcdea的路径循环多次,每次都是加入粗盐而得到较纯的晶体,起到了提纯精制的作用。在进行重结晶操作时,原始溶液应配成多大浓度?应降到什么温度?可以得到多少纯盐晶体?残液浓度多大?重升温后需加多少粗盐才可恢复到原始溶液的浓度?这些问题都是生产者需要知道的。有了相图之后,这些问题都有了准确的答案,可见水-盐相图是制订提纯盐类工艺条件的依据。

二、具有稳定化合物的相图

有些二组分系统,两个组分之间能以某种比例化合形成一种新的化合物。在相图中,化合物通常用符号C表示。如果形成的化合物在升温过程中能够稳定存在,直到其熔点都不分解,这种化合物称稳定化合物。显然,稳定化合物熔化后的溶液与化合物是同组成的。CuCl-FeCl₃系统就属于这类系统,它们生成稳定化合物CuCl·FeCl₃。其相图可用热分析方法绘制,如图6-28所示。图中M是化合物的熔点,各区域的相态已填于图上。这张相图可视为由两张具有简单低共熔混合物的相图组合而成的,其中E₁是CuCl与CuCl·FeCl₃的低共熔点,E₂是FeCl₃与CuCl·FeCl₃低共熔点。

这类系统相图的意义和使用与具有简单低共熔混合物的相图相同。例如,物系点由a沿虚线下移至d。起初,处于溶液单相区,随冷却逐渐降温。到达b点时开始有化合物固体析出,系统变为溶液-化合物固体两相共存。此时由于 $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$,所以温度继续降低,化合物逐渐增多,同时溶液逐渐减少且浓度沿bE₂变化。当降温至c时,又开始析出一个新的固相纯B,因此C(s)-l(E₂)-B(s)三相平衡共存。此时由于 $f^* = 0$,温度及溶液浓度保持不变,直至液相消失系统变为C(s)-B(s)两相,然后温度又下降。

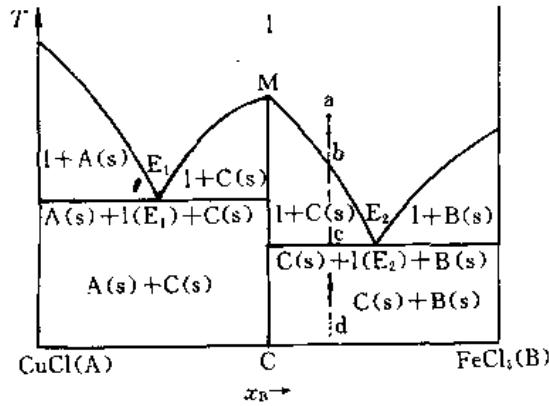


图 6-28 CuCl-FeCl₃ 相图

例 6-6 Ca 和 Mg 能形成稳定化合物。该系统的热分析(步冷曲线)数据如下:

样品组成 $w(\text{Ca})$	0	10%	19%	46%	55%	65%	79%	90%	100%
第一转折温度/K	924	883	787	973	994	923	739	998	1116
平台温度/K	924	787	787	787	994	739	739	739	1116

(1) 作出相图并说明各相区的相态和自由度;

(2) 已知该化合物的相对分子质量为 216, 试写出其分子式(相对原子质量: Ca, 40; Mg, 24);

(3) 将含 Ca 40% 的混合物 700g 熔化后放置冷却, 最多可得纯化合物多少克? 若将上述化合物固体取出后, 再将其余熔液冷却至 673K, 结果得到何物? 其中含各种物质分别为多少克?

解: (1) 相图如图 6-29 所示。各相区的意义及自由度为

- ① 熔液 $l, f^* = 2$
- ② $\text{Mg}(s) + l, f^* = 1$
- ③ 化合物 $\text{C}(s) + l, f^* = 1$
- ④ $\text{Mg}(s) + l(E_1) + \text{C}(s), f^* = 0$
- ⑤ $\text{Mg}(s) + \text{C}(s), f^* = 1$
- ⑥ $\text{C}(s) + l, f^* = 1$
- ⑦ $l + \text{Ca}(s), f^* = 1$
- ⑧ $\text{C}(s) + l(E_2) + \text{Ca}(s), f^* = 0$
- ⑨ $\text{C}(s) + \text{Ca}(s), f^* = 1$

(2) 设稳定化合物 C 的分子式为 Mg_xCa_y , 由图知其中 Ca 含量为 55%, 所以

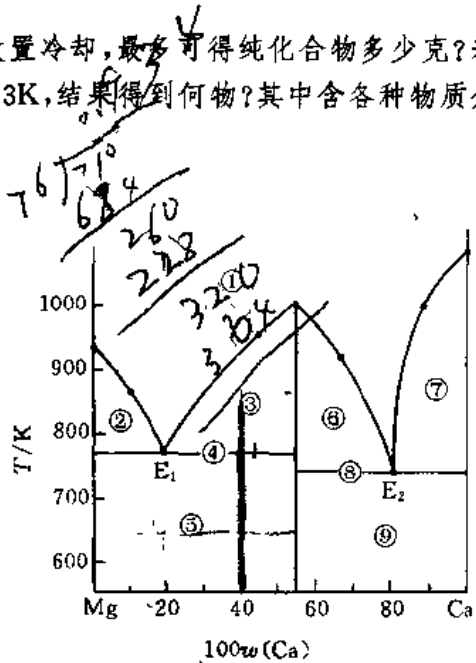


图 6-29 例 6-6 图示(Ca-Mg 相图)

Handwritten calculations for the molecular formula of compound C:

$$\frac{24x}{24x + 40y} = 0.55$$

$$24x = 0.55(24x + 40y)$$

$$24x = 13.2x + 22y$$

$$10.8x = 22y$$

$$\frac{x}{y} = \frac{22}{10.8} \approx \frac{11}{5.4} \approx \frac{11}{5}$$

Therefore, the molecular formula is $\text{Mg}_{11}\text{Ca}_5$.

$$a : b = \frac{45}{24} : \frac{55}{40} \approx 4 : 3$$

又知其 $M_r = 216$, 因此 $a = 4, b = 3$, 即分子式为 Mg_4Ca_3 。

(3) 当 $m = 700g$ 的混合物温度恰好降到三相线(787K)时得纯化合物最多, 设化合物质量为 m_c , 则据杠杆规则

$$\frac{m_c}{m} = \frac{40 - 19}{55 - 19} = \frac{21}{36}$$

所以
$$m_c = \frac{21}{36}m = \frac{21}{36} \times 700g = 408g$$

剩余的是 E_1 所代表的熔液, 其质量为

$$700g - 408g = 292g$$

冷却至 673K 时变为 $Mg(s)$ 和化合物 $Mg_4Ca_3(s)$, 据杠杆规则及质量守恒列出下式:

$$\begin{cases} \frac{m(Mg)}{m(Mg_4Ca_3)} = \frac{55 - 19}{19} = \frac{36}{19} \\ m(Mg) + m(Mg_4Ca_3) = 292g \end{cases}$$

解得

$$m(Mg) = 191g$$

$$m(Mg_4Ca_3) = 101g$$

有的系统, 在两个纯组分之间可形成多种稳定化合物。例如 $H_2O-H_2SO_4$ 系统形成 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O, H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 三种稳定化合物, 它的相图相当于一组具有简单低共熔混合物的相图之组合。

三、具有不稳定化合物的相图

若两个组分形成的化合物在升温过程中表现出不稳定性, 在到达其熔点之前便发生分解, 叫做不稳定化合物。 CaF_2-CaCl_2 系统生成不稳定化合物 $CaF_2 \cdot CaCl_2$, 当加热到 1010K 时, 便分解为固体 CaF_2 和 $x_B = 0.6$ (其中 B 代表 $CaCl_2$) 的熔液。此时, 表面上似乎化合物在熔化, 但实际上发生如下反应



此反应称为转熔反应, 1010K 叫做化合物的转熔温度。由于转熔过程生成的熔液的组成不同于化合物组成, 所以转熔温度也叫做不相合熔点。在转熔过程中, 有两个固相与一个液相三相共存, 所以 $f^* = 2 - 3 + 1 = 0$, 因此温度和液相浓度均不可变, 在相图上是水平的三相线。图 6-30 是 CaF_2-CaCl_2 的相图, 其中水平线 NM 是化合物 C 的转熔三相线, N, d, M 分别是 CaF_2 固体、化合物固体和熔液三个相的相点。E 是 C 与 $CaCl_2$ 的低共熔点。相图中各相区所代表的相态已在图中标出。

由相图 6-30 可知, 当化合物 C 升温至 d 时, 此时温度为 1010K, 开始发生转熔反应。在反应过程中, 保持温度和熔液浓度 ($x_B = 0.6$) 不变, 直至 C 转熔完毕。物系点进入两相区后, $f^* = 1$, 随温度升高, $CaF_2(s)$ 数量逐渐减少而熔液逐渐增多且浓度沿 Mb 方向变化。到达 b 点时 $CaF_2(s)$ 全部熔化, 系统变为单相熔液, 然后升温变为不饱和熔液 a。

如果将物系点为 a 的熔液冷却, 则与上述过程相反, 当温度降至 1010K 以下时系统

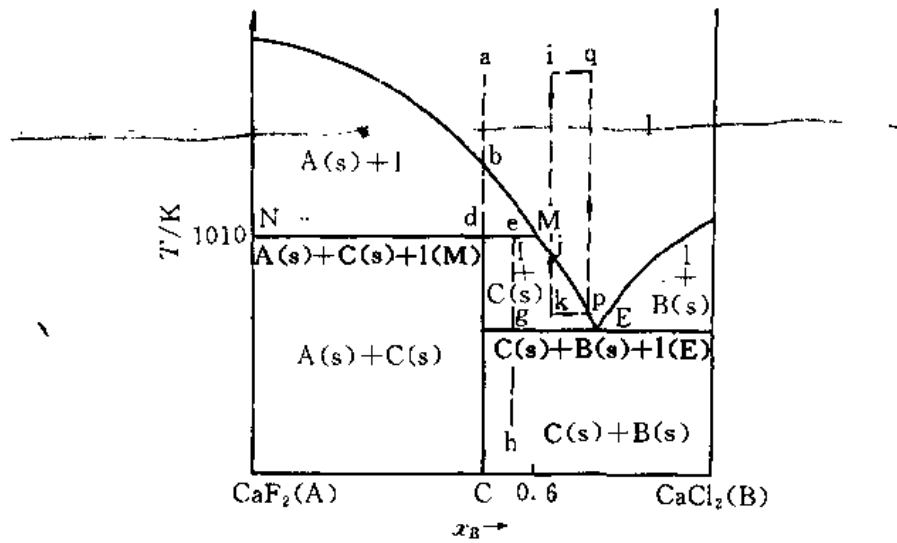
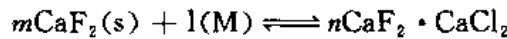


图 6-30 CaF_2 - CaCl_2 相图

变成化合物 $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ 。从热力学上这种分析是正确的,但实际情况并非如此。当物系点下移至 b 时,熔液中开始析出 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 。温度继续降低,据杠杆规则, $\text{CaF}_2(\text{s})$ 的量逐渐增多,达 d 时 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 已变为一些较大颗粒。此时开始发生逆转熔反应



本来此反应应该进行到底,致使系统中的 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 和熔液全部转化成化合物 $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$,但由于反应首先在 CaF_2 固体颗粒的表面上发生,生成的化合物便沉积在颗粒表面上,逐渐形成一层“保护层”,使得内部的 CaF_2 与熔液由于脱离接触而中止反应。这种现象称为包晶现象,如图 6-31 所示。显然,包晶现象是由于逆转熔反应不能进行到底造成的。若对已形成包晶的系统继续冷却,则被包在颗粒内部的 CaF_2 固体不再参与反应。此时系统相当于化合物与熔液两相平衡共存,因此,包晶后的物系点实际上已由 d 点右移至 dM 之间的某个位置,例如 e 点。当继续降温时,物系点由 e 逐渐下移至 g。在此过程中,化合物不断沉积,熔液量逐渐减少且浓度沿 ME 方向变化,在 g 点又析出 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 。当熔液全部消失后,固相冷却至 h。

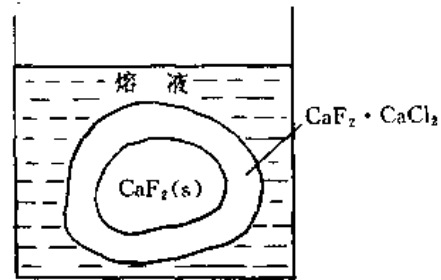


图 6-31 包晶现象图示

可见,由于包晶现象,使得与化合物同组成的熔液冷却时,最终得到的不是纯的化合物固体,而是 CaF_2 固体、化合物固体及 CaCl_2 固体的混合物,而且其中的 CaF_2 固体被一层化合物包裹。

组成在 M 点之左的熔液在冷却时往往有包晶现象发生,这是人们不需要的。在进行结晶操作时,应特别注意避免包晶现象。以上分析表明,欲制备化合物 C,不能用与化合物组成相同的熔液降温制取。所用熔液的浓度应在 M 之右,例如 i。将物系点为 i 的熔液降

温到j点便开始有化合物析出。继续降温,化合物逐渐增多,当温度降低至接近低共熔点的k点时停止冷却,取出化合物。所剩熔液的相点为p,将其重新升温至q,然后往熔液中加入等物质的量的CaF₂和CaCl₂,且二者的质量之和恰等于刚才取出的化合物的质量,于是物系点又回到i点。重复以上操作又一次得到化合物。如此循环,每次都是加入CaF₂和CaCl₂而得到化合物。

有的系统能形成多种不稳定化合物。它们的相图当然要比图6-30复杂,但意义、读法以及使用均与图6-30相仿。

四、形成固溶体的相图

以下讨论两个纯组分不仅能在液相中互溶,而且也能在固相中互溶,即降温时从液相中析出的固体不是纯组分而是固体溶液(简称固溶体)。能形成固溶体的系统的相图与前面讨论的固-液相图不同。

若两种组分在固溶体中能够以任意比例互溶,称完全互溶的固溶体,这类系统有Ag-Au, Cu-Au, AgCl-NaCl, KCl-KBr等;若固溶体的浓度只能在一定范围内变动,则称部分互溶的固溶体,如Ag-Cu, Pb-Sb, KNO₃-TiNO₃等。

根据不同组分在固溶体晶格中的情况,可将固溶体分为代换式和填隙式两种。代换式固溶体是指晶格并非由一种质点构成,在保持一种组分原有晶格的形式下,另一种组分的质点部分取代原组分质点的位置。只有当两个组分的质点大小、晶体结构都非常相似时,才能发生这种取代而不致引起晶格的破坏,形成完全互溶的固溶体。若两种质点差异渐大,取代时将引起应力,浓度到达一定程度,取代就不能再继续进行,形成部分互溶的固溶体。所谓填隙式固溶体,是指在一个组分晶格的孔隙位置置入另一组分的质点。例如过渡元素的空隙中常能容纳一些如H, B, C, N等半径较小的原子。在孔隙被占满时就达到饱和,所以可形成部分互溶的固溶体。

1. 形成完全互溶固溶体的系统的固-液相图

这类系统在液相和固相中均为完全互溶,不论两组分的相对含量如何,固相都是均相的。其T-x图与前面讲过的气-液相图十分相似。图6-32是Ag-Au相图,1234K和1336K

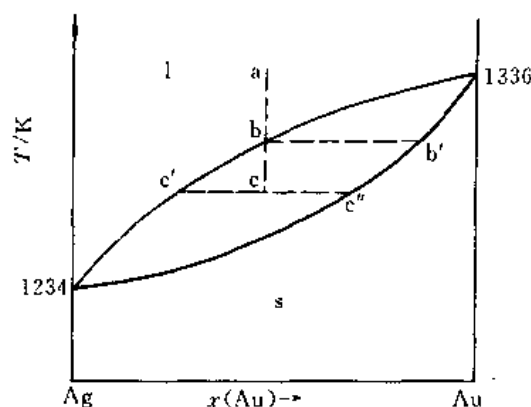


图 6-32 Ag-Au 相图

分别为 Ag 和 Au 的熔点,下边的一条曲线为固相线(固溶体的熔点曲线),上边的曲线为液相线。固相线之下为固相区, $f^* = 2$,温度和固溶体浓度可同时独立变化。液相线之上为熔液单相区, $f^* = 2$ 。两条曲线中间为熔液与固溶体两相共存区, $f^* = 1$ 。

应该注意的是,这类相图虽然与气-液相图的形状和看图方法相似,但在具体使用时,固-液系统的相变过程比气-液系统要复杂些。在气-液系统中,物质分子运动速度很快,扩散较快,可以近似认为气相及液相的组成任何时候都是均匀的,因此当物系点在两相区以通常速度改变温度时,气、液两相的相点都能及时地沿各自的曲线随物系点而变化,两相随时都处于平衡共存状态,因而系统状态的变化与按相图的分析结果相符。但固-液系统则不然,由于固体中物质分子运动缓慢,使得扩散难于进行。例如将甲醇和乙醇两种液体倒在一起,几乎在操作的同时就形成均相溶液,而将 Ag 和 Au 两块金属放在一起,虽然从热力学上讲它们最终可以成为均相的固溶体,但在常温下这种互溶的速度慢得几乎为零,因此要及时改变固溶体的浓度是不可能的。例如在图 6-32 中,选一物系点为 a 的熔液做降温实验,当物系点降到 b 时,开始析出以 b' 点代表的固相,其中含 Au 量较高。当物系点达 c 时,如果固、液两相达成真正平衡,则两个相点应该是 c' 和 c'',但是由于实际实验时降温速度不是极端缓慢,所以先析出的固溶体浓度来不及改变,仍然保持着含 Au 量较高的组成 b',而只有最后析出的固体与液相平衡,组成为 c''。这样,固相的组成平均来看在 b' 和 c'' 之间。换言之,在系统冷凝时,固相的相点在沿固相线下移过程中,实际的平均组成比平衡时应有的组成“滞后”,即固相中实际的含 Au 量比平衡时更多,于是液相中的含 Au 量必然比平衡值要少。因此,在系统冷凝时,液相点沿液相线下移过程中,实际组成比平衡时应有的组成是“超前”的。由于固相点“滞后”而液相点“超前”,当物系点进入固相区之后,系统不能立即以单一的固相存在,而是在一段时间内仍然分为固、液两相。严格说,这里的固相也还不是均匀的一相,因其中各处组成不同,尚未达到物质平衡。

总之,由于固相中物质扩散极端缓慢,固-液系统冷凝时只有降温极端缓慢才能保证状态变化与按相图分析的情况相一致,即只有在极慢降温的条件下,系统才时时处于平衡状态。但由于任何实际的实验及生产过程都不可能这样不讲效率地以极慢速度进行,因此实际情况是:固-液系统在冷凝过程中,固、液两相不是平衡共存的两相,固相也不是平衡的一相。事物都有两面性,有弊有利,下面对这一情况从两方面进行分析:

(1) 二组分熔液冷凝时,如果降温过程不是极端缓慢,则固体呈枝状析出:先析出的固体长成枝状,其中难熔组分的含量较高;再析出的固体长在枝间,难熔组分的含量较先析出者有所降低;最后析出的固体填充空隙,难熔组分的含量较前更低。这种析出的固体呈枝状生长的现象称“枝晶偏析”。由于这种枝状结构,组成不均匀(即前面谈到的固相不平衡),常使材料的弹性、韧性、强度等机械性能受到影响。在制造合金时为了克服枝晶偏析造成的性能方面的缺陷,常把已凝成的合金重新加热到接近熔化而尚未熔化的高温,并保持一段相当长的时间,为的是加快扩散速度,使组成趋于均一,这种热处理工艺称为“退火”。

(2) 在固体析出时,与平衡组成相比,总是固相滞后而液相超前,所以两相组成的实际差别大于平衡时的差别。例如在上述的实例中,固相中含 Au 量偏多而液相中含 Au 量偏少(即含 Ag 量偏多)。这种现象对于金属的分离和提纯是有益的。

形成完全互溶固体溶体的相图,有的具有最高熔点或最低熔点,如图 6-33 和图 6-34。属于图 6-33 类型的较少见,属于图 6-34 类型的还有 Cu-Au, Ag-Sb, KCl-KBr, Na₂CO₃-K₂CO₃ 和 p-C₆H₄ICl-p-C₆H₄Cl₂ 等。

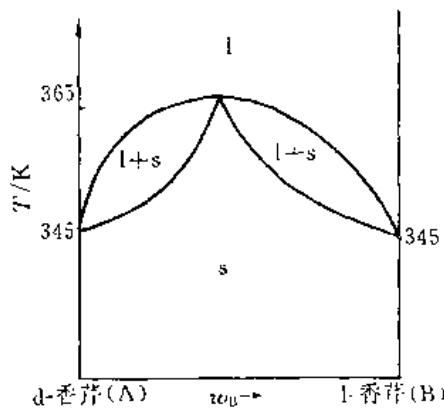


图 6-33 具有最高熔点的相图

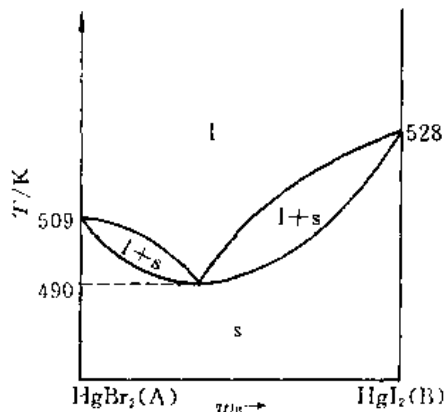


图 6-34 具有最低熔点的相图

2. 形成部分互溶固溶体的系统的固-液相图

若液相完全互溶而固相部分互溶,则固-液相图与前而所讲的情况不同。其中许多系统的 $t-x$ 图有一个低共熔点,其形状如图 6-35 所示。其特点是,在两侧是两个固溶体单相区, α 是 B 溶于 A 形成的固溶体, β 是 A 溶于 B 形成的固溶体。在低共熔点时为三相线,代表 α 固溶体、溶液和 β 固溶体三相共存,三个相点分别为 M, E 和 N, 由于 $f^* = 0$, 此时三个相的浓度及温度均不可变。图中各区所代表的相态已在图中标出。

现在以 a 点的溶液冷却为例对系统的相变情况做热力学分析。当物系点到达 b 点时,开始析出以 e 点代表的固溶体 α 。继续冷却,温度降低,固体渐多,溶液渐少,此间固溶体及溶液的浓度分别沿 ec 和 bg 变化,至 c 点溶液全部凝固。然后固溶体 α 降温至 d 点时,开始生成组成为 h 的一个新固溶体 β 。此后,为 α 和 β 一对共轭固溶体共存。随温度继续降低 α 和 β 的组成分别沿 dF 和 hG 变化。可见固体 A 和 B 的相互溶解度均随降温而减小。

属于图 6-35 类型的相图有 KNO₃-TiNO₃, KNO₃-NaNO₃, AgCl-CuCl, Ag-Cu, Pb-Sb 等。

还有一些形成部分互溶固溶体的系统,例 Hg-Cd, 其相图中没有低共熔点,其形状如图 6-36 所示。其中 A 和 B 分别为 Hg(s) 和 Cd(s) 的熔点, ACB 是熔液的凝固点曲线。在 455K 时有一条三相线,代表组成为 C 的熔液、组成为 D 的固溶体 α 和组成为 E 的固溶体 β 三相平衡共存。其他各区的意义已注于图上。由图 6-36 可以看出, Hg 在 Cd 中的熔液(即组成在 C 点之右的熔液)具有凝固点降低的性质,而 Cd 在 Hg 中的熔液却凝固点升高,这是此类相图与图 6-35 的主要区别。

固溶体的研究具有很大的理论意义和实践意义。自然界的许多物质都以固溶体形式存在,例如矿物中的长石、云母、角闪石等。一般说来,金属都能形成固溶体,而且大多数是部分互溶的固溶体。一般纯金属的强度和硬度较小,但可塑性却很高。若把少量能与金属

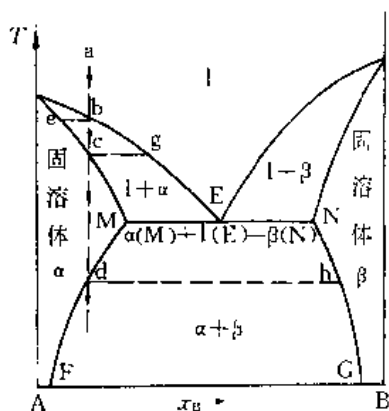


图 6-35 形成部分互溶固溶体的相图

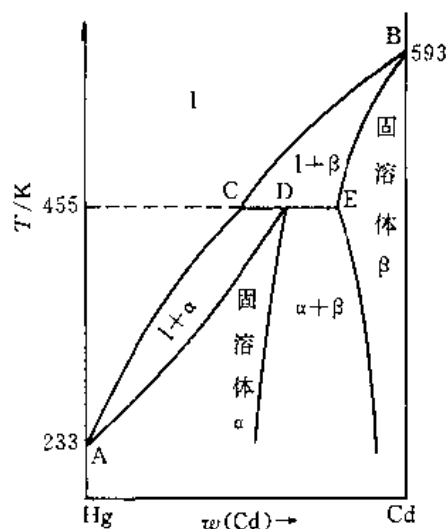


图 6-36 Hg-Cd 相图

形成固溶体的物质加入到金属中,可使其强度和硬度明显增加而保持原有的可塑性,所以固溶体具有高强度、高硬度、高可塑性的特点,这对于科技和生产具有重大意义。人们制造的合金大多是固溶体,例如人类很早就利用青铜(Sn 在 Cu 中的固溶体)和黄铜(Zn 在 Cu 中的固溶体)等合金来制造生产工具和武器等。形成固溶体往往使金属的电阻率增大,例如磷、砷、铝、铁、铈、锡等许多元素都能与铜形成固溶体从而使铜的电阻率增大,所以用来制做电线的铜必须加以提纯;但另一方面,工业上也利用固溶体的这一特性来制备高电阻金属器材如变阻器、电阻丝及电学测量仪器等。现代工业上使用的碳钢、不锈钢、耐热钢、轻合金以及超硬度合金、磁性合金等许多新型材料都是不同的固溶体。为此,人们常根据不同历史时期在应用上占优势的某种金属固溶体来命名人类文化发展的各个阶段,例如青铜世纪就是应用锡-铜固溶体的世纪,而近代则根据碳、镍、铬等元素在铁中的固溶体称之为钢铁世纪。

任何事物都有两重性,固溶体也不例外。人们需要高纯物质的时候又常常需从固溶体中提取,例如下面介绍的区域提纯就是一个实例。

3. 区域提纯——固溶体相图的应用

当 A 和 B 形成的固溶体与熔液共存时,液相的浓度与固相不同,这一特点可用于金属提纯。50 年代以来,尖端技术的发展,需要有高纯度的金属。例如用以做半导体的原料锗(Ge),其中 Ge 含量必须在 99.99999% 以上。如此高的纯度,用化学处理方法是无法办到的。50 年代初发展起来的区域提纯为制备高纯金属提供了一种有效的方法。下面予以简单介绍。

先将金属用化学提纯法进行预处理,除去大部分杂质,金属含量可达 99.99%。余下的少量杂质以固溶体形式溶于金属中。图 6-37 是固溶体相图的一角,A 代表金属,B 代表杂质。把预处理后的金属加热熔融,相点为 C,冷却时最先析出相点为 D 的固体,其中杂质含量比 C 中减少。然后再把相点为 D 的固体加热熔融,相点为 E,冷却时最先析出以 F 为

相点的固体,杂质含量又一次减少。如此多次重复,最终得到的固体几乎是纯 A。这就是区域提纯的原理。这一原理与分馏原理相似,关键在于如何在技术上实现。

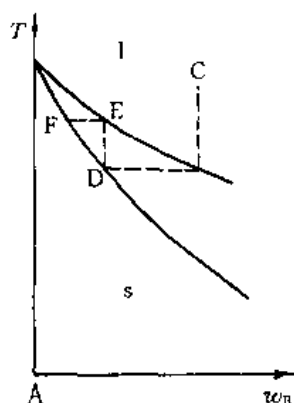


图 6-37 区域提纯原理

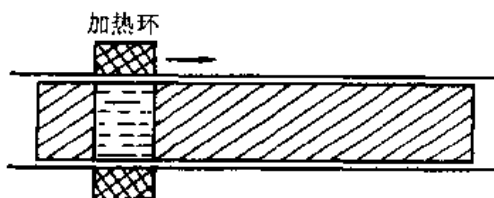


图 6-38 区域提纯

利用上述原理发展起来的区域提纯法是这样操作的:把待提纯的金属做成长形金属锭,放在管式炉中,管外套一个可自由移动的高频加热环,如图 6-38 所示。环移动到那里,那里的一小段金属锭就被加热熔融,而环离开以后又重新凝固。把环先放在最左端,左端金属熔化。当环右移时,左端金属凝固,凝出的固体中杂质比原来减少,而溶液中的杂质含量有所提高。随着环的右移,富集了的杂质也右移。加热环移到最右端之后取下,重新放回左端,然后又自左向右逐渐移动,于是左端的杂质又一次减少。如此反复操作多次,加热环就象一把扫帚一样,把杂质一次又一次地扫到了右端。最后将金属锭截断,左端一段就是高纯金属。

第十节 相图的规律性

一、二组分系统相图的总结

二组分系统的相图也称二元相图,在上几节中我们主要介绍了七种类型的二元相图。它们是任意二元相图的基础,所以称七张基本相图,如图 6-39 所示。其中图①是高温相完全互溶,低温相也完全互溶且形成理想(或近于理想)混合物的二元相图,例如理想溶液的气-液相图和理想固溶体的液-固相图;图②是高温相完全互溶,低温相也完全互溶但形成不理想混合物的二元相图;图③是部分互溶的双液系或双固系的相图,曲线内部代表共轭溶液或共轭固溶体;图④是高温相完全互溶而低温相完全不互溶的二元相图,例如 Bi-Cd 系统的液-固相图和 $H_2O-C_6H_6$ 系统的气-液相图皆是如此;图⑤是形成稳定化合物的二元液-固相图,其液相完全互溶而固相完全不互溶;图⑥是形成不稳定化合物的二元液-固相图,其液相完全互溶而固相完全不互溶;图⑦是高温相完全互溶而低温相部分互溶的二元相图,例如 Ag-Cu 系统的液-固相图和 $H_2O-nC_4H_9OH$ 的气-液相图等。

以上几张基本相图表面上似乎互不相干,其实不然,它们往往可以相互演变与组合。例如图⑦中的低温相为部分互溶,若 A, B 的互溶度逐渐增加,则三相线将随之变短,极限

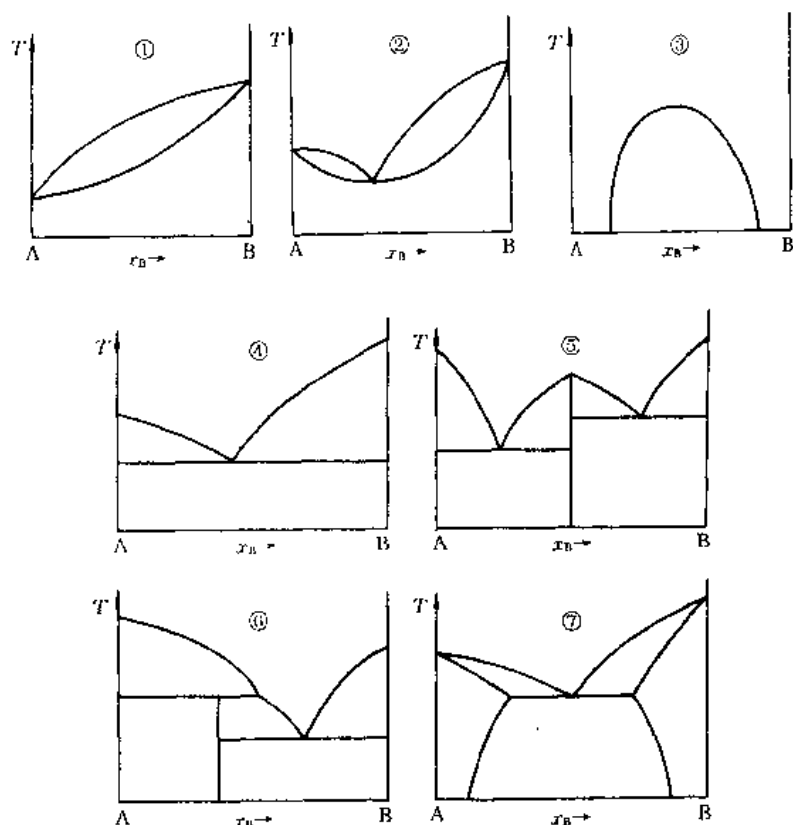


图 6-39 七张基本相图

情况是两共轭相变为一相,即 A,B 变为完全互溶,此时图⑦变成图②;若 A,B 的互溶度逐渐减小,则三相线将随之变长,部分互溶范围扩大,极限情况是 A,B 完全不互溶,此时图⑦变成图④。所以图②和图④可视为图⑦向两个相反方向演变的结果。相图的这种演变反映了两组分在结构与性质上差异的演变。

再如,图②中的低温相,当温度降到其最高临界溶解温度(如果存在的话)以下时便出现部分互溶现象,如图 6-40 所示,这是由图②和③组合的图形,例如在加压的情况下测得的水-正丁醇系统的二元相图即是如此,上部是气-液平衡图,下部是部分互溶的液-液图。

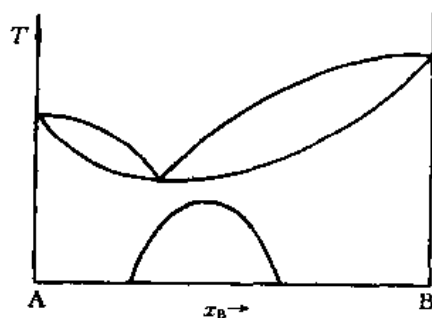


图 6-40 相图的组合

当降低实验压力时,液体的沸点会降低,因而气-液图将下降。实验表明,当压力足够低(例如 101325Pa)时,上部的气-液图便与下部的液-液图相交,结果图 6-40 变成图⑦,这就是常压下水-正丁醇系统的气-液相图。由这个例子可以看出,图⑦可视为由图②和③组合的结果。同样,第九节中的图 6-36 可视为由图①和③组合的结果。

二元相图各式各样,其中较复杂的相图都是由上述七张基本相图按照一定规律组合而成的。只要我们建立起相图演变与组合的观点,掌握其规律性,就会把我们带到一个新的境界,从而不难掌握任何复杂的相图。

二、相图的结构

不同条件(温度、压力、组成等)下,物质可以处在不同的状态。相图是用几何方法表示多相系统在各种条件下平衡状态的图形,相图与平衡系统的状态具有相互对应的关系。相图主要根据实验数据绘制,它的突出优点是直观性和整体性,它的规律就是相平衡的规律。

本章学习相图的基本要求是能够正确的读图、绘图和用图。常见系统的相图大多数已收集成册,在生产和科研工作中可直接查阅,因此,能够正确读懂各种相图是基本功之一,也是正确使用相图解决实际问题的基础。要正确地读图,就必须了解相图的规律,特别是相图结构的规律。

相图具有严密的结构。相图的坐标是描述状态的强度性质,一元相图(即单组分相图)通常是 $p-T$ 图,二元相图通常是等压下的 $T-x$ 图。相图由若干个相区组成,每个相区是点的集合,可以是一个点,也可以是无穷多个点(此时相区为线或面)。相图中的每个点都有明确的物理意义,分为物系点和相点,物系点只表示系统的整个相态,而相点表示各相的具体状态,平衡共存的各相点必在同一条水平线上。处在一定状态下的每一相在相图中只与唯一的一个相点相对应,但相图中的一个点有时未必只对应一个相,即不同相的相点有时可能重合。当 ϕ 个相的相态不同而描述状态的变量相同时相点即会重合,例如纯物质的三相点和二元恒沸物的气、液平衡点。

在相图中,相区彼此之间有确定的关系,相区按一定规则构成整个相图。这些规则是:

(1) 任何两相区的两侧必是两个单相区,而且它们所代表的相态分别是两相区所包含的两种相态。因此只要确定了相图中的单相区,两相区的确定便迎刃而解。

(2) 任何三相线都是水平线,在无相点重合的情况下三个相点分别位于水平线的两端和中间的某个交叉点,即三相线的两端分别顶着两个单相区同时中间与另一个单相区相连。这一规则既可以用来确定三相线的意义又能帮助人们确定某些单相区的存在。

(3) 在临界点以下,任何两个相数相同的相区都不可能上下比邻。即纵向观看相图,一个 ϕ 相区绝不会与另一个 ϕ 相区直接相连,由 ϕ 相区到另一个 ϕ 相区必定要经过 $\phi \pm n$ (n 为整数)相区,故相图中的相区是上下交错的,称相区交错规则。这是相律的必然结论。

任何复杂相图可看成是由若干个基本相图按照一定规律组合而成的。只要我们建立起相图演变与组合的观点同时掌握了相图结构的规律性,就能够正确地读懂一些较复杂的相图。例如图 6-41 是 ZrO_2-TiO_2 系统的固-液平衡相图,为了确定其中各相区所代表的相态,关键是首先确定单相区。显而易见,左右两个纵轴分别代表纯 ZrO_2 和纯 TiO_2 ,P 和 Q 分别为它们的熔点;而 $x(TiO_2)=0.5$ 处的垂线代表不稳定化合物 $ZrO_2 \cdot TiO_2$,以下以 C 表示,N 是它的不相合熔点。为了确定图中的单相区,首先分析三条三相线:由相图的结构规则可知,三相线 MO 的两端顶着两个单相区,可见右端为熔融物液相,左端即②为液体 α ,所以 MO 代表以 M 为相点的固熔体 $\alpha(M)$ 、化合物固体 C(s)和以 O 为相点的熔液

l(O)三相平衡共存;同理,EG 线的右端相区⑨为固溶体 β ,EG 代表 C(s)、以 F 为相点的熔液 l(F)和以 G 为相点的固体 β (G)三相平衡共存;HJ 的左端相区⑤为固溶体 γ ,HJ 代表以 H 为相点的固溶体 γ (H)、以 I 为相点的固溶体 α (I)和 C(s)三相平衡共存。至此,图中的单相区就全部确定,根据相图的结构规则,由此可确定图中的两相区:①代表 l + α ;③代表 α + C(s);④代表 γ + α ;⑥代表 γ + C(s);⑦代表 C(s) + l;⑧代表 l + β ;⑩代表 C(s) + β 。由这个例子不难看出,读懂复杂相图并不困难,关键是熟悉基本相图并且掌握相图结构的规律。

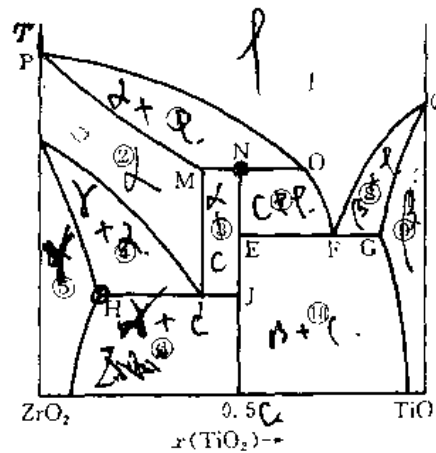


图 6-41 ZrO_2-TiO_2 相图

第十一节 三组分系统的相图及其应用

对于三组分系统, $K=3$, 相律表达式为

$$f = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi$$

因此,当 $f=0$ 时, $\phi=5$, 即三组分系统中最多可有五相共存。若 $\phi=1$, 则 $f=4$, 这表明三组分系统最多可有 4 个独立变量, 因此, 要用四维坐标才能完整地表示三组分系统的相图。为了用平面图表示, 需固定两个变量, 通常固定压力和温度, 此时自由度最多为 $f^*=2$, 于是三组分系统相图中的变量是组成。

一、三组分系统组成的图示法

三组分系统的组成通常用三角坐标图表示。把一个等边三角形的每个边等分为 100 份, 通过分点画出许多条平行于另两边的直线, 如图 6-42 所示, 就是一个三角坐标图。设三个组分为 A, B, C 三角坐标图用如下方法表示系统的组成:

(1) 三角形的三个顶点 A, B, C 分别代表纯 A, 纯 B 和纯 C 构成的单组分物系。

(2) 三角形的三条边 AB, BC, CA 上的点分别代表 A-B, B-C, C-A 二组分系统。每条边上的 100 等分表示 100%, 二组分系统的组成可直接由物系点处的刻度读出。例如, 物系点为 D 的系统含 B 为 70%, 含 C 为 30%, 物系点为 F 的系统中 A 和 C 各 50%。

(3) 三角形内部的任何一点代表一个三组分系统。例如某物系点为 P。过 P 分别画 AB 和 AC 的平行线交第三边 BC 于 D 和 E, 于是 BC 边被分为三段, 且三段之和为 100%。再看中间段 DE, 如果 P 点在 BC 线上, 即 A 的含量为零, 则 D 与 E 重合, $DE=0$ 。若 P 点位置逐渐朝 A 点方向移动, 则 DE 逐渐增大。当 P 点恰移到 A 点处, 即纯 A, 则 $DE=BC=100\%$, 因此 DE 的长度表示系统中 A 量。可见物系 P 中含 A 为 20%, 再看左边一段 BD, 与上述同理, P 点越远离 C 点, BD 越短, P 点越靠近 C, 则 BD 越长, 因此 BD 的长度表示物系 P 中 C 组分的含量, 即系统中含 C 为 30%。显然系统中组分 B 的含量应用线

段 EC 的长度表示,即含 B 为 50%。所以可作如下结论:对于三角坐标图内部的任一个物系点,通过物系点分别作两个侧边的平行线与底边相交,底边被分为三段。中间一段的长度表示上顶角组分的含量,右边一段的长度表示左顶角组分的含量,左边一段的长度表示右顶角组分的含量。反过来,如果知道了某系统的组成,便可在三角形底边上找到相应的两个分点,通过两个分点分别画两侧边的平行线,两线在三角形内部的交点即为该系统的物系点。

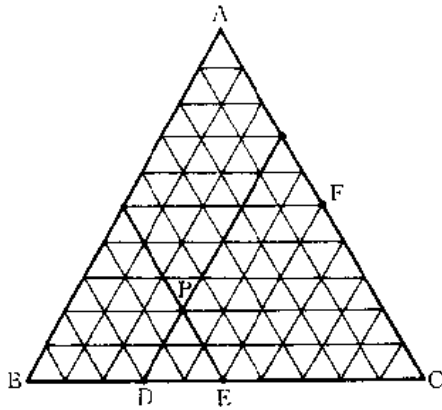


图 6-42 三角坐标图

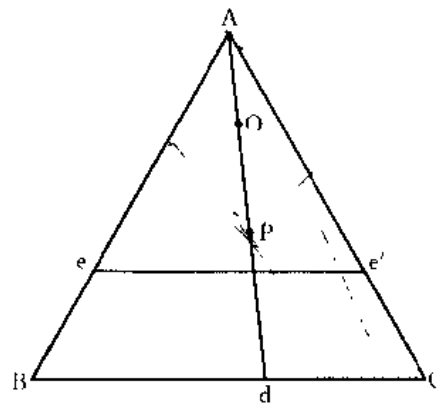


图 6-43 三角坐标图的规律

用三角坐标图表示三组分系统的组成时,有如下规律:

(1) 与任一边相平行的同一条直线上的所有物系点,具有相同的对顶角组分含量。例如图 6-43 中与 BC 平行的直线 ee' 上,所有物系点含 A 均为 30%。

(2) 过某一顶点的同一条直线上,所有物系中其他两个顶角组分的含量比相同。例如图 6-43 中直线 Ad 上的各点,组分 B 和 C 的含量之比都一样,均为 $w_B : w_C = 4 : 6$ 。设 B 和 C 为两种固体盐, A 为溶剂水,两种盐在水中的溶解度很大,若往溶液 P 中逐渐加入水,根据上述规律可知,物系点将沿 PA 直线上移,设移至 O 点。若在等温等压下将溶液 O 蒸发,则物系点又可反向移回到 P,蒸出水蒸气的量与剩余溶液的量应服从杠杆规则,即

$$m(g) : m(\text{sln}) = OP : OA$$

(3) 如图 6-44,若把任意两个三组分系统(其物系点分别为 M 和 N)合二为一,则新的物系点必在 M 与 N 的连线上,具体位置可用杠杆规则确定:若新物系点为 O,混合前 M 和 N 的质量分别为 $m(M)$ 和 $m(N)$,则

$$m(M) : m(N) = ON : OM$$

(4) 由三个三组分系统 D, E, F 混合成一个新的三组分系统(见图 6-44),其物系点可用下法求得。先用(3)中的方法求得 D 和 E 合成的系统的物系点 G,然后再用杠杆规则求出 G 和 F 所形成系统的物系点 H,则 H 就是由 D, E, F 所构成的新系统的物系点,因此, H 点必在三角形 DEF 之内。这一规则称为重心规则。

二、部分互溶三液系的相图

由三种液体构成的三组分系统,如果彼此完全不互溶,则整个三角坐标图中均是三相

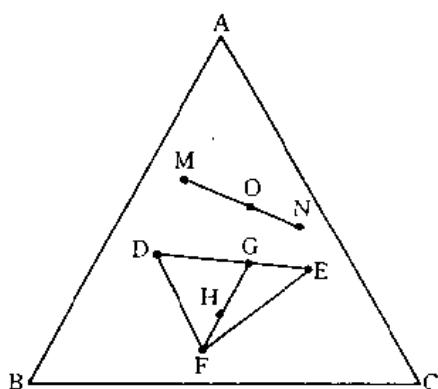


图 6-44 三角坐标图的规律

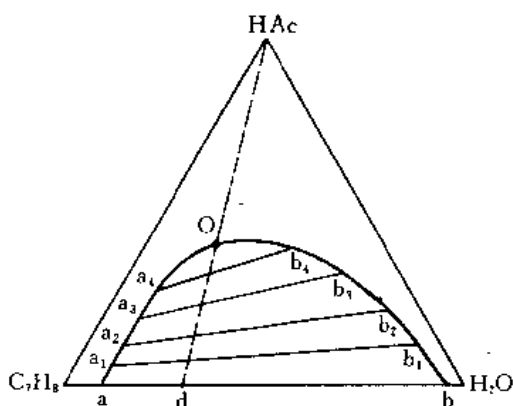


图 6-45 只有一对液体部分互溶的三液系相图

区, A, B, C 分别为三个液相的相点; 如果三个组分可以任意比例形成溶液即完全互溶, 则整个三角坐标图中为溶液单相, 因此, 我们只需研究部分互溶的情况。

A, B, C 三种液体, 可以两两组成三个液对: A-B, B-C 和 A-C。部分互溶分三种情况:

- ①一个液对部分互溶, 其他两个液对完全互溶;
- ②两个液对部分互溶, 一个液对完全互溶;
- ③三个液对均为部分互溶。以下分别予以讨论。

1. 一个液对部分互溶

醋酸(HAc)、甲苯(C_7H_8)和水这三种液体中, C_7H_8 和 H_2O 之间部分互溶, 而 C_7H_8 与HAc及 H_2O 与HAc均为完全互溶。图 6-45 中三角坐标图的底边代表由甲苯和水构成的二组分系统。当甲苯中含少量水或水中含少量甲苯时为均相溶液。但当甲苯中的水饱和之后再加水, 或水中甲苯饱和之后再加甲苯, 平衡时形成 a, b 两个溶液共存, 即共轭溶液。a 代表水在甲苯中的饱和溶液的组成, b 代表甲苯在水中的饱和溶液的组成。只要 C_7H_8 - H_2O 系统的物系点处于 a, b 两点之间, 则必为 a, b 两液共存。

现在假定配制一个物系点为 d 的共轭溶液, 若逐渐向该系统加入醋酸, 则物系点由 d 出发沿虚线上移。随着醋酸不断溶入两层溶液中, 两层液体的组成连续发生变化。每加入一次醋酸, 就测定一次两液层的组成, 它们的相点依次为 a_1 和 b_1 , a_2 和 b_2 ……。两液组成逐渐接近最后变为组成相同, 此时成为一相, 相点为 O。依次将相点 a, a_1 , a_2 , …, O 以及 b, b_1 , b_2 , …, O 相连, 便得到图中的帽形平滑曲线。最后将各对共轭溶液的对应相点 a_1b_1 , a_2b_2 , … 相连, 称为连结线。这就是一张有一个液对部分互溶的三液系相图。帽形区以外为单相溶液区, 帽形区内为两个溶液共存。当物系点处在两相区时, 两相的组成可由通过物系点的连结线的两端读出。请注意, 一般情况下连结线与三角形底边并不平行。连结线是根据实验结果绘制的, 不能人为地随意杜撰。由图可见, 自下而上, 连结线越来越短, 最后缩为一点 O, 称为临界点。

2. 两个液对部分互溶

若有两个液对部分互溶, 则相图中有两个帽形区, 如图 6-46(a) 中, A, B 和 A, C 两对液体部分互溶。在两个帽形区内为两相共存, 各相组成可由通过物系点的连结线读出。两个帽形区以外为单相区。当温度降低时, 部分互溶区域一般将扩大, 最后两个帽形区可互

相重合,相图将变为图 6-46(b)的形状,此时 abdc 区为两相共存,其他区域则均为单相。

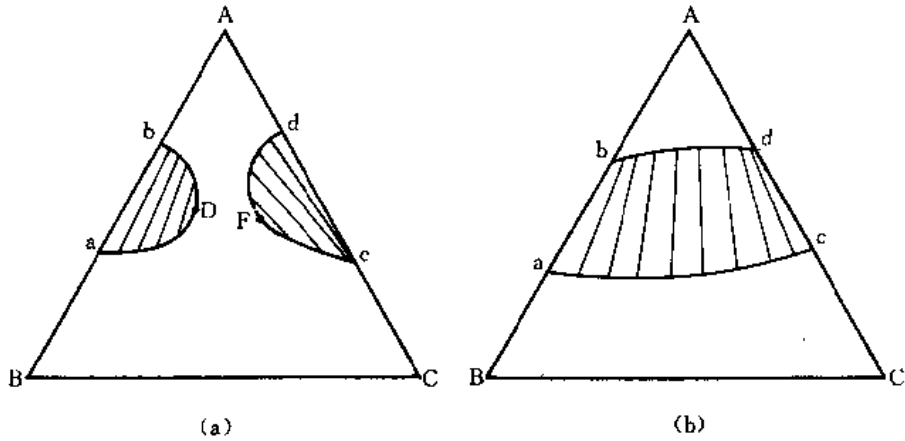


图 6-46 有两对液体部分互溶的三液系相图

3. 三个液对部分互溶

这类三液系的相图,如图 6-47(a)所示,有三个帽形区,即三个两相区,其他区域皆为单相区。如果温度降得相当低,三个帽形区便扩大到三者重合,相图变为图 6-47(b)的形状。

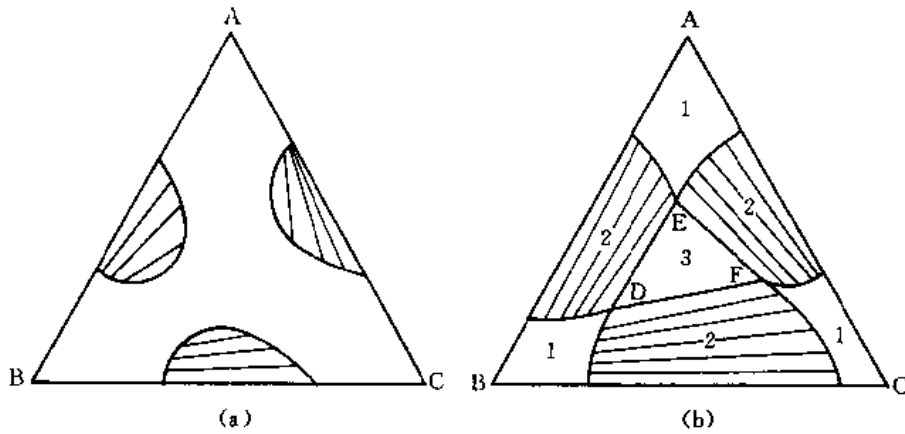


图 6-47 三对液体部分互溶的三液系相图

状。图中区域 1 为单相区,区域 2 为两相区,区域 3 为三相区。当物系点处在三相区时,由于该区 $f^* = 3 - 3 + 0 = 0$,三个溶液的组成是不可变的,它们的值分别由 D, E, F 读出,因此,三相区永远是一个三角形区域,三角形的三个顶点就是三个相的相点。

三、二盐-水系统的相图

两种盐和水构成的三组分系统在科学研究和生产过程中时常遇到,这类系统的相图各式各样,本节只讨论简单情况:两种盐有一个共同离子;两种盐最多只能形成一种复盐;每一种盐最多只能生成一种水合物。

1. 不形成复盐和水合物的系统。

这类系统有 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 等。若以 A 代表水, B 和 C 分别代表两种固体盐, 则这类系统的相图如图 6-48 所示。D 和 E 表示该温度下纯 B 和纯 C 在水中的溶解度。若在 B 的饱和水溶液中加入 C 盐, 每加入一点 C 就测定一次饱和溶液组成, 实验表明饱和溶液的相点沿曲线 DF 变化。同样, 若在 C 的饱和水溶液中加入 B, 则饱和溶液的相点沿 EF 变化, 因此, DF 是 B 在含有 C 的水溶液中的溶解度曲线, EF 是 C 在含有 B 的水溶液中的溶解度曲线, F 点是同时饱和了 B 和 C 的饱和溶液的相点。

DFEAD 区域是不饱和溶液的单相区, 扇形区 BDF 是固体 B 与溶液共存, 扇形区 CEF 是固体 C 与溶液共存。两扇形区内部的许多条直线是共存两相的连结线, 当物系点处在两相区时, 两相的组成可由通过物系点的连结线两端读出。例如物系 O 中, 一相是纯固体 B, 另一相是组成为 G 的溶液, 固、液两相的质量比为

$$m(s) : m(l) = OG : OB$$

下部的三角形区域为 B(s)-l(F)-C(s) 三相平衡共存。

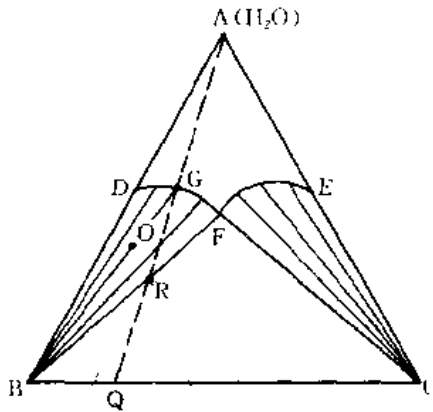


图 6-48 无复盐和水合物的二盐-水系统的相图

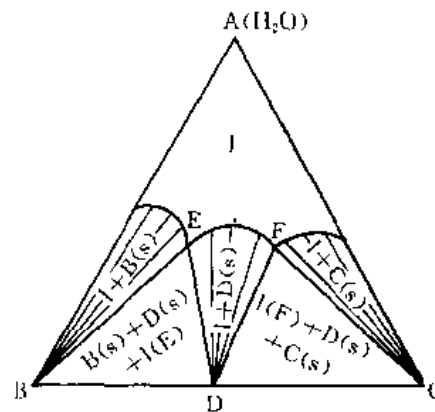


图 6-49 形成复盐的二盐-水系统的相图

下面举例说明如何利用相图进行相变分析。Q 代表两盐混合物, 且其中 B 含量约为 85%。若往此混合物中逐渐加水, 两种盐不断溶入水中, 物系点沿虚线 QA 上移。当物系点到达 R 时, C 全部溶解, 系统变为 B(s) 与溶液两相共存。继续加水, 到 G 时 B(s) 也全部溶解。如果当物系点刚过 R 点时, 停止加水, 将系统过滤, 便得到纯的 B 固体。这一原理常用于部分分离盐的混合物。只要知道盐混合物的组成及混合物的质量, 很容易由相图计算出应加入的水量。显然加水量太少, 得不到纯 B; 加水量太多, 得到的 B 量将减少。

工作中常常需要改变物系点在相图中的位置, 除了上述的稀释方法之外, 还可用蒸发、加入一种盐或含盐水溶液等方法。有时也用改变温度的方法, 虽然改变温度并不改变物系点的位置, 但由于相图的形状被改变了, 有时可以达到分离和提纯的目的。

2. 有复盐形成的系统

若 B, C 能化合成复盐, B_mC_n , 用 D 表示, 则其相图如图 6-49 所示, 各区域所代表的相态已填于图上。读图及用图方法与图 6-48 相似。属于这类的系统有 $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{AgNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 等。

3. 有水合物生成的系统

若组分 B 与水能生成水合物 $B \cdot nH_2O$, 以符号 D 表示。则相图如图 6-50 所示。其中 E 代表水合物 D 在水中的溶解度, 曲线 EF 是 D 在含有 C 的水溶液中的溶解度曲线。各相区的意义已填在图上。相图属于这一类的系统有 $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$ 等。

如果两种盐 B 和 C 都能生成水合物, 分别以 D 和 D' 表示, 则图 6-51 就是这类系统的相图。其中 EF 和 GF 分别为水合物 D 和 D' 的溶解度曲线。各相区的意义已填于图上。图中 DC 之所以用虚线画出, 是因为该线也有可能被 D'B 线取代, 两者只有一个稳定的, 具体应该画哪一条, 要因系统而异, 只能通过实验来确定。

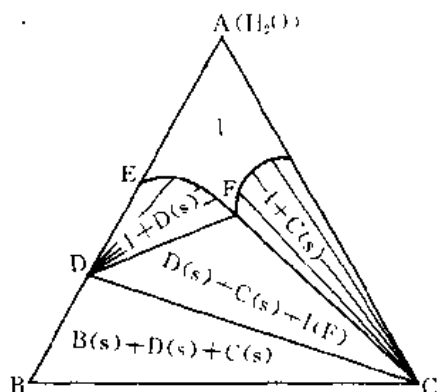


图 6-50 有一种水合物的二盐-水系统的相图

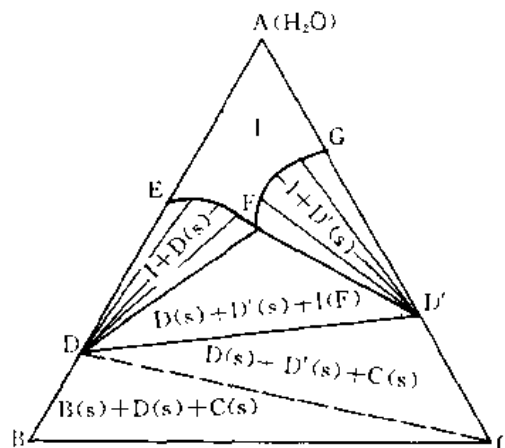


图 6-51 有两种水合物的二盐-水系统的相图

习 题

1. 指出下列各系统的组分数和自由度:

- (1) $NH_4Cl(s)$ 部分分解为 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$;
- (2) $NH_4HS(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 和 $H_2S(g)$ 混合达到平衡;
- (3) 常温下 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 的混合物;
- (4) $NaCl$ 和 Na_2SO_4 的水溶液;
- (5) 在 298K, 101325Pa 下, $NaCl(s)$ 与其饱和水溶液平衡共存;
- (6) $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 成平衡;
- (7) 101325Pa 下水与蒸汽平衡;
- (8) 101325Pa 下 $NaOH$ 水溶液与 H_3PO_4 水溶液混合;
- (9) 101325Pa 下硫酸水溶液与 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$ 共存;
- (10) 含有 K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 四种离子的水溶液。

2. 试用相律解释以下事实:

(1) 若在定压的 $CO_2(g)$ 中将 $CaCO_3$ 加热, 在一定温度范围内 $CaCO_3$ 不会分解;

(2) 若保持 $CO_2(g)$ 的压力恒定, 只有一个温度能使 $CaCO_3$ 和 CaO 的混合物不发生变化。

3. 一个系统如图 6-52 所示, 其中 aa' 是 O_2 的半透膜,

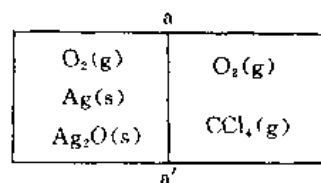


图 6-52 3 题图示

- (1) 系统的组分数是几?
 - (2) 系统含有几相? 并具体指出其相态;
 - (3) 写出所有的平衡条件, 该系统是否处于相平衡?
 - (4) 求出系统的自由度。
4. Ne 的蒸气压与温度的关系为:

T/K	44.5	39.6	33.0	29.5	27.5	25.9	24.7
p/p^*	26.05	13.21	4.17	1.89	1.07	0.640	0.428

试求: (1) Ne(l) 的正常沸点;

(2) 在正常沸点时的气化热;

(3) Trouton 规则常数。

5. 溜冰鞋下面的冰刀与冰接触的地方, 长度为 7.62cm, 宽度为 0.00245cm。

(1) 若某人的体重为 60kg, 试计算施加于冰的压力;

(2) 在该压力下冰的熔点为若干?

已知 $H_2O(s)$ 的熔化热为 $6.01kJ \cdot mol^{-1}$, 冰的密度为 $920kg \cdot m^{-3}$, 水的密度为 $1000kg \cdot m^{-3}$ 。

6. 甲醇的正常沸点为 $65^\circ C$, 汽化热为 $35.15kJ \cdot mol^{-1}$, 由 0.5mol $CHCl_3$ 和 9.5mol CH_3OH 构成的理想溶液的沸点为 $62.5^\circ C$, 试计算在 $62.5^\circ C$ 时由 1mol $CHCl_3$ 和 9mol CH_3OH 形成的溶液其总蒸气压及气相组成。

7. 将含有 CO 为 $x(CO)=0.05$ 的光气, 在 101325Pa 下通过冷凝器, 在 $-5^\circ C$ 下冷凝成液态光气。试计算生产 1000kg 液态光气过程中, 由尾气放空损失的光气重量。已知光气 ($COCl_2$) 的相对分子质量为 99, 沸点为 $8.3^\circ C$, 蒸发热为 $24.40kJ \cdot mol^{-1}$ 。假设 $CO(g)$ 不溶于液态光气。

8. 在 101325Pa 下水的沸点为 $100^\circ C$, 汽化热为 $40.6kJ \cdot mol^{-1}$,

(1) 求 $25^\circ C$ 时水的蒸气压;

(2) 若某高山上的气压为 79996Pa, 求高山上的水的沸点;

(3) 今有压力为 202650Pa 的饱和水蒸汽, 求其温度。

9. 从下列事实粗略地绘出醋酸的相图, 并指出图中各部分所代表的相态:

(1) 醋酸在蒸气压为 1213Pa 时的熔点为 $16.6^\circ C$;

(2) 固态醋酸有 I 和 II 两种晶形, 两者均较液态醋酸重, 且 I 在低压下稳定;

(3) 在 $55.2^\circ C$, 2000Pa 时, I 和 II 及液相共存;

(4) I 变成 II 的转换温度随压力的降低而下降;

(5) 醋酸的正常沸点为 $118^\circ C$ 。

10. 已知各温度下, 纯 A(l) 和纯 B(l) 的蒸气压如下:

T/K	353.2	356.2	359.2	362.2	365.2
p_A^*/kPa	74.66	81.33	88.66	96.66	105.32
p_B^*/kPa	53.33	58.00	63.33	69.33	75.99

(1) 设溶液服从 Raoult 定律, 试根据上述数据绘制 $p-x$ 图。每一温度画两条线, 一条表示溶液蒸气的总压力, 一条表示蒸气中 A 的分压。

(2) 从所得的图上, 找出各温度下, 在 75.99kPa 时沸腾的液相组成, 以及与之平衡的气相组成。并

求 75.99kPa 时纯 A 的沸点(将所得的数值列成表)。

(3) 根据(2)中数据绘制 75.99kPa 时的 $T-x$ 图,并指出各部分的相态情况。

(4) 某溶液中 $n_A = n_B = 100\text{mol}$,在 75.99kPa 下蒸馏,直到沸点升高 0.5K 为止,试求第一滴馏出物和最后一滴馏出物的组成。

(5) 若馏出物的组成取(4)中所得数值的平均值,试求馏出物和剩余物中 A 和 B 的物质的量。

(6) 若对馏出物再进行蒸馏,直至其沸点又升高 0.5K,同样计算第二次的馏出物和剩余物中 A 和 B 的物质的量。

11. 将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 放入蒸馏瓶中进行水蒸汽蒸馏,若室内气压为 101325Pa,已知纯 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$ 在不同温度下的蒸气压为:

T/K	343	353	363	373
$p^*(\text{H}_2\text{O})/\text{kPa}$	31.20	47.33	70.13	101.33
$p^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})/\text{kPa}$	13.07	19.33	27.73	39.06

试根据上述数据绘出 $p-T$ 图,并求

(1) 水蒸汽蒸馏的温度;

(2) 馏出物中 H_2O 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的物质的量之比。

12. 实验测得水(A)-酚(B)系统的的数据如下:

$t/^\circ\text{C}$	2.6	23.9	29.6	32.5	38.8	45.7	50.0	55.5	59.8	60.5	61.8	65.0
$w_B(\text{水层})$	6.9%	7.8%	7.5%	8.0%	7.8%	9.7%	11.5%	12.0%	13.6%	14.0%	15.0%	18.5%
$w_B(\text{酚层})$	75.6%	71.2%	70.7%	69.0%	66.6%	64.4%	62.0%	60.0%	57.7%	55.5%	54.0%	50.0%

(1) 绘该系统的液-液相图;

(2) 若在 38.8 $^\circ\text{C}$ 时将 50g 水和 50g 酚混合,平衡后水层和酚层的组成和重量各为多少?

13. Pb 的熔点为 600K,Ag 的熔点为 1234K,Pb 与 Ag 的低共熔温度为 578K,Pb 的摩尔熔化热为 $4.853\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,设溶液是理想的,试计算低共熔物的组成。

14. HAc 和 C_6H_6 系统的相图如图 6-53 所示。

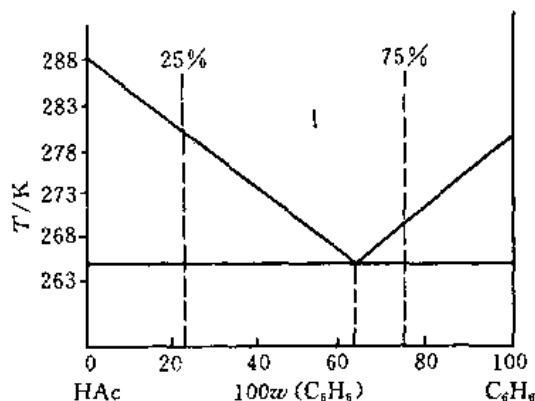


图 6-53 14 题图示

- (1) 指出各区域的相态和自由度数；
- (2) 低共熔点为 265K，含苯为 64%，试问将含苯 75% 及 25% 的溶液各 100kg，由 293K 冷却时，首先析出的固体是何物？最多析出多少 kg？
- (3) 试述将含苯 75% 及 25% 的溶液冷却到 263K 的过程中的相态变化，画出步冷曲线。
15. Bi-Zn 系统的相图如图 6-54 所示，若以含 Zn 40% 的熔融物 100g 由高温冷却，试计算：
- (1) 温度刚到 416℃ 时，组成为 A 的液相和组成为 C 的液相各为多少克？
- (2) 在 416℃，组成为 C 的液相恰好消失时，组成为 A 的液相和固体 Zn 的重量各为多少克？
- (3) 温度刚降到 254℃ 时，固体 Zn 和组成为 E 的熔融物各为多少克？
- (4) 全部凝固时系统有几相，各为多少克？

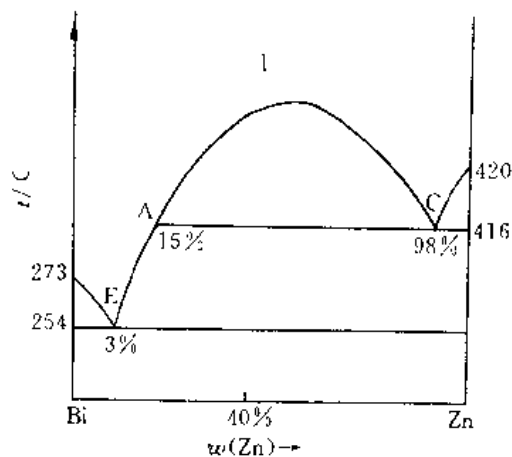


图 6-54 15 题图示

16. 补全金属 A-B 的相图(图 6-55)，指出各相区的相态。分别画出组成为 a, b, c 的三个系统从高温逐渐冷却到低温的步冷曲线，并说明冷却过程中系统的变化情况。

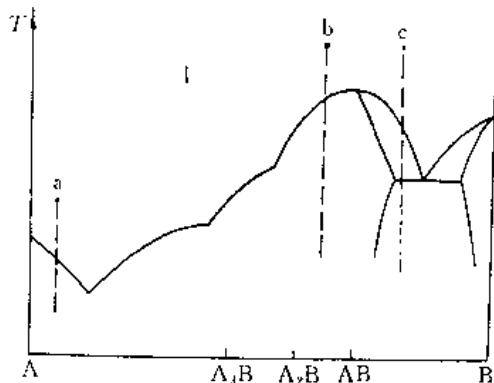


图 6-55 16 题图示

17. Ni-Cu 系统从高温逐渐冷却时，得到下列数据，试画出相图，并指出各相区的相态。其中 t_1 为开始结晶的温度， t_2 为结晶终了的温度。

$w(\text{Ni})$	0	10%	40%	70%	100%
$t_1/^\circ\text{C}$	1083	1140	1270	1375	1452
$t_2/^\circ\text{C}$	1083	1100	1185	1310	1452

(1) 今有含 Ni 50% 的合金,使之从 1400°C 冷却到 1200°C,问在什么温度开始有固体析出?此时析出的固相组成如何?最后一滴溶液凝结时的温度是多少?此时溶液的组成如何?

(2) 试问把浓度为 30% Ni 的合金 250g 冷却到 1200°C 时, Ni 在熔化物 and 固体中的数量各为多少克?

18. 对 FeO-MnO 系统,已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为 1370°C 和 1785°C。在 1430°C,含 30% 和 60% MnO(质量分数)的二固溶体间发生转熔变化,与其平衡的液相组成为 15% MnO。在 1200°C 时,两个固溶体的组成分别为 26% 和 64% MnO。

(1) 试绘制此二元系统的相图;

(2) 指出各区域的意义;

(3) 当一含 28% MnO 的二组分系统由 1600°C 缓慢冷至 1200°C 时,简述系统中发生的一系列变化。

19. 298.2K 时 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ 所组成的三组分系统,在一定浓度范围内,部分互溶而分为二层。共轭层的组成如下表:

第一层		第二层
$w(\text{C}_6\text{H}_6)$	$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$w(\text{H}_2\text{O})$
1.3%	38.7%	
9.2%	50.8%	
20.0%	52.3%	3.2%
30.0%	49.5%	5.0%
40.0%	44.8%	6.5%
60.0%	33.9%	13.5%
80.0%	17.7%	34.0%
95.0%	4.8%	65.5%

(1) 试画出该三元系统的相图和连结线;

(2) 今有 25g 某乙醇水溶液,含乙醇 46%,拟用苯萃取其中的乙醇,若用 100g 苯一次萃取,能从中萃取出多少乙醇?

20. $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ 系统在 298K, 101325Pa 条件下,得到下列资料:

饱和溶液 (w_B)		与下列相呈平衡
80% H_2O	0% Na_2SO_4	NaCl
85% H_2O	0% NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
75% H_2O	10% Na_2SO_4	NaCl + Na_2SO_4
75% H_2O	15% Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(1) 粗略画出该三元相图, 标出各区的相态;

(2) 今有某溶液, 组成为 5% NaCl, 5% Na₂SO₄, 90% H₂O, 试说明该溶液蒸发至干的相变情况。

21. 纯水在一定温度下有一定的蒸气压。为什么纯水在大气(大气的压力及组成恒定)中, 在一定温度下仍有一定的蒸气压呢? 试根据相律, 分析下列几种可能的情况, 对上述结论加以论证:

(1) 近似认为空气不溶于水;

(2) 空气可溶于水, 但把整个空气视为二种物质;

(3) 空气中包括数种气体。

22. 化合物 A 能分解成 B 和 C: A=B+C。已知系统自纯 A 出发, 试分别用相律描述下列四种情况:

(1) A, B, C 皆是气体;

(2) 系统呈气相(A+B+C)和液态 A 二相;

(3) 液相和气相中都含 A, B, C;

(4) 液相中无 C, 气相中有 A, B, C。

23. 液体 A 在 319K 时蒸气压为 6666Pa, 它比同温下固体 A 的蒸气压高 67Pa。当 318K 时, 该液体的蒸气压又比固体高 133Pa, 已知液体 A 的蒸发热 $\Delta H_m = 37.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求:

(1) 固体 A 的熔点;

(2) 固体 A 的熔化热和升华热。

24. 水的蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{Pa}) = A - \frac{2121}{T/\text{K}}$$

(1) 将 10g 水引入体积为 10dm³ 的真空中, 问 323K 时尚有多少水没有气化?

(2) 逐渐升高温度, 在什么温度时水全部变为水蒸气? 假设水蒸气是理想气体。

25. (1) 单组分系统的相变热 $\Delta H = f(T, p)$, 则

$$d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T dp$$

请根据此全微分式推出单组分系统两相平衡时的相变热 ΔH 随温度变化的关系(即 Planck 方程)为

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} - \Delta H \left(\frac{\partial \ln(\Delta V)}{\partial T} \right)$$

(2) 证明 Planck 方程应用于气化及升华时变为下面近似公式:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

26. 在压力 p 时, 乙酸乙酯(组分 1)与乙醇(组分 2)形成恒沸物, 此恒沸物的沸点为 56.3°C, 试由下式求算此恒沸物的蒸汽总压及其组成:

$$\lg \gamma_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2}, \quad \lg \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2}$$

式中 $A=0.394$, $B=0.375$, γ_1 和 γ_2 分别为组分 1 和组分 2 在溶液中的活度系数。已知 56.3°C 时纯液体的蒸气压为 $p_1^* = 47.996 \text{ kPa}$, $p_2^* = 39.730 \text{ kPa}$ 。

27. H₂O-NaCl 系统, 在 -21°C 有一个低共熔点, 此时冰、NaCl · 2H₂O(s) 和 $w(\text{NaCl}) = 22.3\%$ 的溶液平衡共存。在 -9°C 时不稳定化合物 NaCl · 2H₂O 分解生成 NaCl(s) 和 27% 的溶液。已知无水 NaCl 在水中溶解度受温度影响不大(当温度升高时溶解度略有增加)。

(1) 粗略绘出该系统的相图;

(2) 在 -10°C 时将 10g 冰投入 100g 浓度为 10% 的溶液中, 冰是否会熔化? 为什么?

- (3) 在 -10°C 时,欲使(2)中的冰熔化,应如何做?
 (4) 有 $100\text{g}25\%$ 的溶液,冷却时可得到纯 $\text{NaCl}(\text{s})$ 吗?
 (5) 如欲使(4)中溶液浓缩至 30% ,须蒸发掉多少水?
 (6) 将上述的 30% 的溶液冷却,最多可得多少 NaCl 固体?
 28. 溴化钾在水中的溶解度 S 与温度的关系如下:

$t/^{\circ}\text{C}$	0	20	40	60	80	100
$S/\text{g}/(100\text{g 水})$	54	64	76	86	95	104

又知当 KBr 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,溶液的冰点比纯水降低 3.29°C ,

- (1) 绘制 $\text{H}_2\text{O}-\text{KBr}$ 相图,并估计其低共熔点的温度。
 (2) 今有 100°C 的 KBr 饱和溶液 100g ,使之冷却到 20°C ,得到一批 KBr 晶体。过滤后,所得晶体溶于水,蒸发溶液,直到 100°C 达到饱和为止。然后再冷却到 20°C 。如此又得到 KBr 晶体。试计算在经重结晶后所得纯 KBr 的质量分数(即经重结晶后所得纯 KBr 的质量为原溶液质量的百分之几)。
 (3) 若使 100°C 的 KBr 饱和溶液冷到 20°C ,滤去第一批结晶后蒸发母液,使之再在 100°C 时饱和,然后再冷到 20°C ,如此又得到第二批结晶,试问所得 KBr 的总质量分数为若干?

29. 图 6-56 为 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 在高温区间的相图。 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 有鳞石英和白石英两种变体,且在低温下前者稳定。化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_3(\text{C})$ 有不相合熔点。

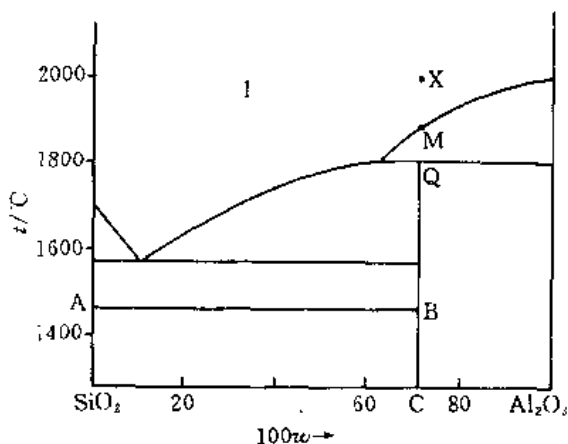


图 6-56 29 题图示

- (1) 指明各区所代表的相态,并指出物系点 X, M, Q 的相态;
 (2) AB 线为几相区,并指明其相态;
 (3) 指出 SiO_2 从 1400°C 升温至 1800°C 时所发生的相变情况;
 (4) 现在需一种以刚玉(即 Al_2O_3 固体)为骨架,外表包以一定厚度莫来石(即 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)结构的催化剂载体,根据相图应如何考虑从现成的刚玉粉来制取这样的产品?

30. 金属 A 和 B 分别在 1200°C 和 1600°C 熔化,热分析指出:在 1400°C 含有 $10\%B$ 的熔液与含有 $20\%B, 30\%B$ 的两固溶体呈三相平衡;在 1250°C 含有 $75\%B$ 的熔液与含 $65\%B, 90\%B$ 的两固溶体呈三相平衡,有一化合物 A_2B_2 在 1700°C 熔化。根据以上资料,粗略地画出相图,标出各区的相态,画出组成为 $25\%B$ 和 $90\%B$ 的熔液的冷却曲线,并说明曲线上各转折点处的相变情况。

31. 在图 6-57 所示各相图($T-x$ 图)中,指出各相区、线、点的意义,并用相律分析;若系统沿着水平

虚线自左向右, 请说明系统状态的变化; 若物系点沿垂直虚线下移, 请说明系统的状态变化并画出步冷曲线:

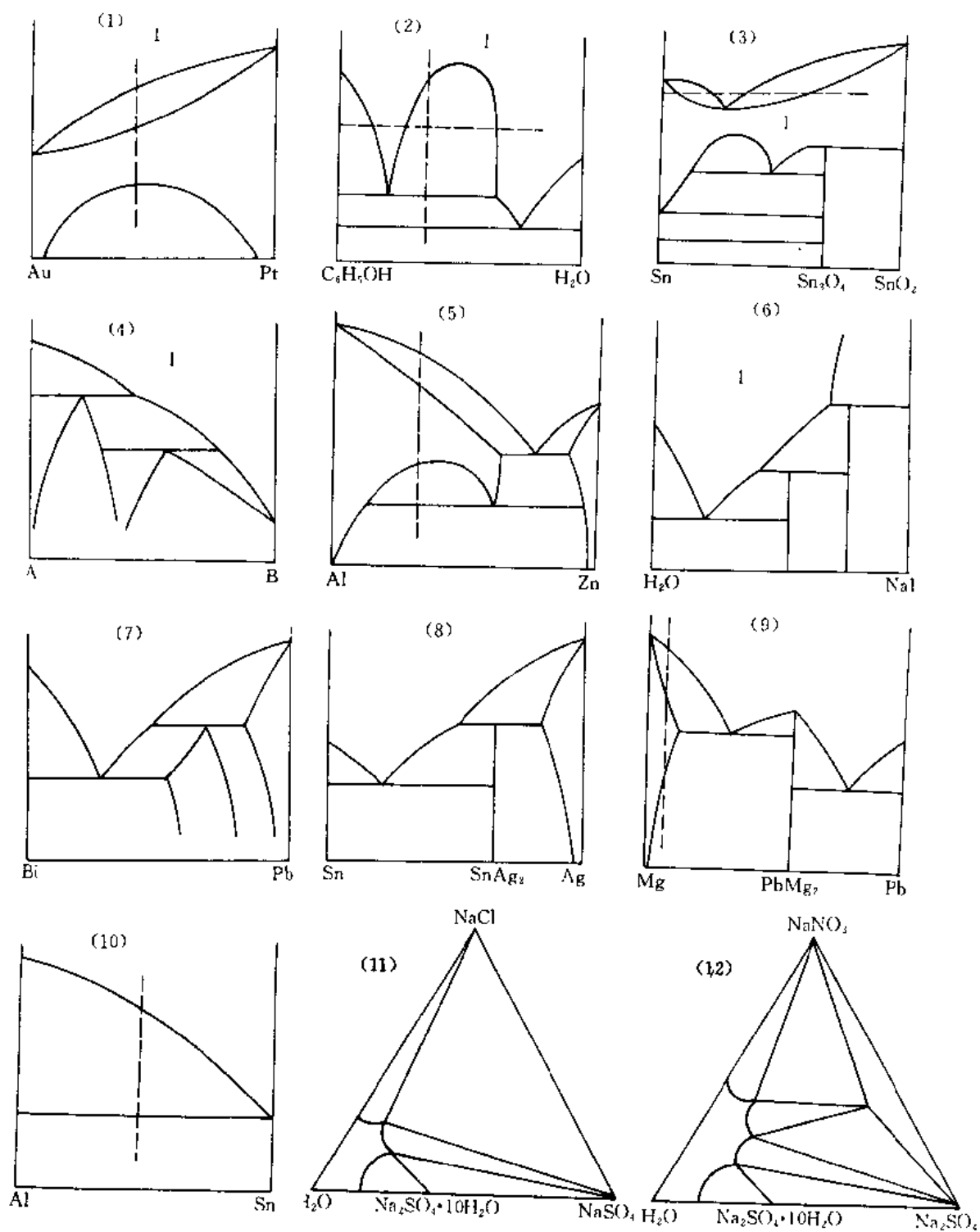


图 6-57 31 题图示

第七章 化学平衡

化学变化与相变不同。相变时,分子的运动状态及分子间的聚集方式发生改变,但分子作为基本粒子本身没有破坏,所以系统中分子的种类与数量是守恒的;化学反应是分子变革的过程,系统中原子的种类与数目是守恒的,但分子的种类和数目却是改变的。本章将用热力学方法(即宏观的方法)讨论化学反应的方向、限度及其影响因素。

在前几章,我们曾讨论过化学反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$, 反应模型为:



即纯态的反应物变为纯态的产物。照这种模型,反应系统的 Gibbs 函数变

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\text{产物}} - G_{\text{反应物}} \\ &= [G^*(C, T, p) + G^*(D, T, p)] - [G^*(A, T, p) + G^*(B, T, p)]\end{aligned}$$

根据 Gibbs 函数减少原理,若 $G_{\text{产物}} < G_{\text{反应物}}$, 即 $\Delta G < 0$, 则只有当反应物全部变为产物时,系统的 Gibbs 函数值才最低,这说明化学反应应该进行到底。绝大多数化学反应的实际情况并非如此,它们与上述模型不同,相互混合的反应物变为产物混合物,而且先反应生成的产物与尚未反应的反应物相混合。例如溶液中的反应、气体反应均是如此,因此,多数反应系统中存在着物质的混合过程,而混合过程的 Gibbs 函数变 $\Delta_{\text{mix}} G < 0$, 即混合过程使系统的 Gibbs 函数降低。这就是说,纯的产物并不是反应系统 Gibbs 函数值最低的状态。实际情况应该是:初态为反应物,随着反应进行,系统中反应物逐渐减少,产物逐渐增多,最后在在一定条件下化学反应达到限度,此时的系统为平衡混合物。反过来,如果在同样的温度及压力下系统中全部是产物,此时系统的 Gibbs 函数值并不是最低,根据 Gibbs 函数减少原理,系统必自发地向着 G 减少的方向变化,即反应逆向进行,最终也成为一个平衡混合物,因此,化学反应可正向进行,也可逆向进行。这就是化学平衡问题。

在一定条件下,反应正向进行还是逆向进行;平衡位置在哪里;平衡混合物的特点是什么;如何按照人们的需要改变化学反应的平衡位置等等,这些问题将在本章得以解答。

第一节 化学反应的方向和限度

* 一、非平衡系统的热力学性质

正在发生化学反应的系统是非平衡系统,因为其中尚未达到物质平衡。对于非平衡系统,有无状态函数的确定值呢? 这一问题不可笼统回答,要具体分析。

热力学状态函数中, p, V, T, U, S 是基本函数,只要它们都能确定,其它函数 H, A, G, μ_{B} 等就可确定。严格说,只有平衡系统才有状态函数的确定值,然而对非平衡系统,在

某一时刻,上面五个基本函数若都有定值,则此刻所有热力学函数均有定值。下面以化学势 μ_B 作为强度性质的代表,以 Gibbs 函数 G 作为容量性质的代表进行讨论。将非平衡系统分为以下两种情况:

1. 系统未达物质平衡,但处于热平衡、力学平衡且各相内部组成均匀。

这种非平衡系统的特点是:① 系统内部的 T, p 均匀。若存在化学反应,必须不以爆炸的速度进行,否则热平衡及力学平衡将被破坏。② 各相浓度均匀。若存在相变,物质在相间的传递速度必小于扩散速度,否则将导致各相内部组成不均匀。

由于化学势 μ_B 是温度、压力和浓度的函数,所以在这样的非平衡系统中, μ_B 是有意义的,各相中的 μ_B 有确定值。例如在某温度下,一个正发生合成氨反应的容器中, $\mu(\text{H}_2)$, $\mu(\text{N}_2)$ 和 $\mu(\text{NH}_3)$ 每时每刻都有确定值,随着反应进行, $\mu(\text{H}_2)$ 和 $\mu(\text{N}_2)$ 值逐渐减小而 $\mu(\text{NH}_3)$ 值逐渐增大。再如,在等温等压下,一块固体 NaCl 正往其不饱和水溶液中溶解,若用 $\mu(\text{NaCl}, s)$ 和 $\mu(\text{NaCl}, \text{sln})$ 分别代表 NaCl 在固相及溶液相中的化学势,则此时 $\mu(\text{NaCl}, s) > \mu(\text{NaCl}, \text{sln})$, 溶解过程中 $\mu(\text{NaCl}, \text{sln})$ 值逐渐增大,直至 $\mu(\text{NaCl}, \text{sln}) = \mu(\text{NaCl}, s)$, 溶液饱和,溶解停止。

下面讨论这种非平衡系统的容量性质。

如果系统未达化学平衡,例如 298.15K, 101325Pa 时, H_2, O_2 和 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的混合物在催化剂的作用下正发生化学反应。若在某一时刻突然将催化剂取走,系统变为一个组成不变的气体混合物,此时系统的状态代表取走催化剂时系统的瞬间情况。此状态下系统的 U 和 S 分别为:

$$U = U^*(\text{H}_2) + U^*(\text{O}_2) + U^*(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{mix}}U$$

$$S = S^*(\text{H}_2) + S^*(\text{O}_2) + S^*(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{mix}}S$$

其中 $U^*(\text{H}_2)$ 和 $S^*(\text{H}_2)$ 分别代表系统中的 H_2 若以纯态存在时的内能和熵,其他类同; $\Delta_{\text{mix}}U$ 和 $\Delta_{\text{mix}}S$ 为制备此混合物过程的混合内能和混合熵,它们的值可由第一定律和第二定律求得。因此,该混合物有确定的 U 和 S 值,所以,反应系统在任意时刻都有确定的 U 和 S 值,根据 $G=U+pV-TS$, G 也有定值。

如果系统未达相平衡,例如图 7-1 所示, $\text{NaCl}(s)$ 正向水中溶解,在某时刻突然在相界面 AB 处插一块隔板,溶解过程停止。此时系统的状态代表插入隔板时系统的瞬间情况。此状态下系统的 U 和 S 分别为:

$$U = U(\text{sln}) + U(\text{NaCl})$$

$$S = S(\text{sln}) + S(\text{NaCl})$$



图 7-1 非相平衡系统

括号中的“sln”代表溶液相，“NaCl”代表固体 NaCl，因此，在溶解过程中，任一时刻系统都有确定的 U 和 S 值，因而有确定的 G 值。

以上我们以 μ_B 和 G 为代表讨论了这种非平衡系统的热力学性质，其他性质可以类推。由此可得出结论：对于处于热平衡和力学平衡且各相组成均匀但不成物质平衡的系统，其强度性质和容量性质可能随时间变化，但在任一时刻都有确定的值。例如在等温等压下，正发生化学反应的系统中，系统的 G 及各物质的 μ_B 均随时间变化，但在确定时刻均有定值。

2. 系统不处于热平衡，或不处于力学平衡，或相中浓度不均匀。

以非热平衡系统为例讨论，例如许多化学反应系统中，由于热传递不好形成温度梯度，在同一时刻，系统无确定温度，因而化学势无确定值。如果沿梯度方向将系统分成许多足够小的薄片，如图 7-2，每一片上的温度基本恒定，然后我们可以确定每一片的 p, V, T, U, S ，从而确定 G 。整个系统的 G 是各片 G 值之和。对于不处于力学平衡或相中浓度不均匀的系统可类似处理。因此，得出结论：对于不处于热平衡或不处于力学平衡或相中浓度不均匀的非平衡系统，其强度性质往往没有确定值，而容量性质任一时刻都有确定值。



图 7-2 非热平衡的系统

二、化学平衡的条件

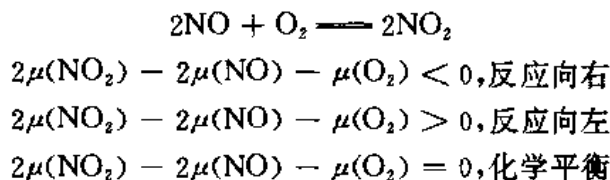
在讨论化学势的意义时曾指出，化学平衡的条件是：产物的化学势等于反应物的化学势，即产物与反应物的化学势之代数和为 0。对于反应

$$0 = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (7-1)$$

平衡的条件为

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad (7-2)^*$$

若式(7-2)*不成立，反应表现为单向进行：若 $\sum_B \nu_B \mu_B < 0$ ，即产物的化学势小于反应物的化学势，则反应正向进行；若 $\sum_B \nu_B \mu_B > 0$ ，则反应逆向进行。例如反应：



在多数情况下，化学反应系统的温度和压力是恒定的。假设在一个巨大的反应混合物系统中发生了 1mol 反应(7-1)，则可认为此过程中各物质的化学势不变化，系统的 Gibbs 函数变为：

$$\Delta G = \int_T^T -SdT + \int_p^p Vdp + \sum_B \int_{n_{B,1}}^{n_{B,2}} \mu_B dn_B$$

其中 $n_{B,1}$ 和 $n_{B,2}$ 分别代表反应前后系统中所含物质 B 的物质的量。若设 $\Delta n_B = n_{B,2} - n_{B,1}$ 且等温等压, 则上式为:

$$\Delta G = \sum_B \mu_B \Delta n_B$$

当反应进度 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ 时, 物质的量的变化 Δn_B 在数值上恰等于方程式中该物质的计量系数 ν_B , 所以

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (7-3)^*$$

由此式可以看出, 上面用 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 讨论化学反应的方向和限度, 在等温等压条件下就等于用 $\Delta_r G_m$ 判断, 二者是统一的。所不同的是 Gibbs 函数判据要求等温等压, 而化学势判据则适用于任何情况。严格说, 两者都要求无非体积功。

化学反应系统的 G 时刻都有确定的值, 随着反应进行它是连续变化的, 据热力学基本关系式, 其微分为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

据式(2-50),

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

所以

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

在等温等压条件下, 上式变为:

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (7-4)$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_m \quad (7-5)^*$$

式(7-4)和(7-5)*表明以下三点:

(1) 在化学反应发生时, 由于 $\Delta_r G_m \neq 0$, 即 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} \neq 0$, 反应系统的 G 随时改变, 所以在固定温度压力下 $G = G(\xi)$ 。

(2) 等温等压下化学反应的 Gibbs 函数变随时改变, 即 $\Delta_r G_m = f(\xi)$, 表明 $\Delta_r G_m$ 是即时性的, 因此, 对于正在发生化学反应的系统, 在谈论 $\Delta_r G_m$ 值时, 是针对特定时刻而言的。随反应进行, ξ 增加, 反应物的 μ_B 降低, 产物的 μ_B 增加, 因而 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ 增加, 即化学反应的 $\Delta_r G_m$ 值逐渐增大

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial \xi} \right)_{T,p} > 0$$

或

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (7-6)$$

(3) 当化学反应达平衡时, $\Delta_r G_m = 0$, 即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \quad (7-7)$$

式(7-7)和(7-6)表明,在化学平衡时系统的 G 有最小值 G_{\min} 。

将以上讨论用 $G-\xi$ 曲线表示,便得图 7-3,图中符号“eq”表示化学平衡。由图可以看出,等 T 等 p 下,平衡状态是 G 值最小的状态。系统总是自动地趋向平衡状态。在平衡位置左边, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} < 0$, 即 $\Delta_r G_m < 0$, 反应正向进行; 在平衡位置右边, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} > 0$, 即 $\Delta_r G_m > 0$, 反应逆向进行。

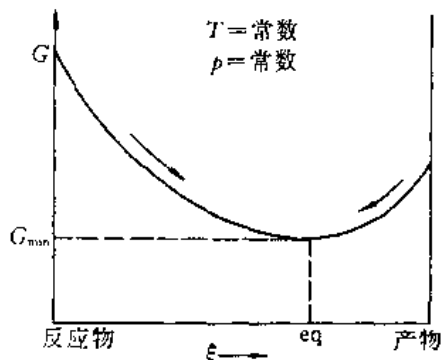


图 7-3 化学反应过程中 G 随 ξ 的变化

化学反应达到平衡时有什么特点? 人们希望用一个量来描述化学平衡, 利用热力学原理, 人们找到了一个重要的量——平衡常数。

三、平衡常数的导出

根据式(7-2), 反应达平衡时:

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

将化学势通式(5-121)代入, 得

$$\sum_B \nu_B (\mu_B^* + RT \ln a_B + F_B) = 0$$

即

$$\sum_B \nu_B \mu_B^* + RT \sum_B \ln a_B^{\nu_B} + \sum_B \nu_B F_B = 0 \quad (7-8)$$

其中 $\sum_B \nu_B \mu_B^*$ 的意义为, 当系统中各物质均处于标准状态时, 化学势的代数和。根据式(7-3), 我们定义

$$\sum_B \nu_B \mu_B^* = \Delta_r G_m^* \quad (7-9)$$

其中 $\Delta_r G_m^*$ 称做化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变, 它的值只决定于温度。于是式(7-8)可以写成:

$$\Delta_r G_m^* + RT \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B} \right) + \sum_B \nu_B F_B = 0$$

整理后得

$$-\frac{\Delta_r G_m^*}{RT} = \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B} \right) + \sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT}$$

即

$$\exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^*}{RT} \right) = \prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT} \quad (7-10)$$

式(7-10)是任意化学反应达平衡时服从的关系。

为了方便, 将上式左端的指数函数用符号 K^* 表示, 称做标准平衡常数, 简称为平衡常数, 即定义:

$$K^* = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^*}{RT} \right) \quad (7-11)^*$$

由于 $\Delta_r G_m^*$ 只决定于温度, 所以 K^* 只是 T 的函数, $K^* = f(T)$ 。也就是说, 在指定温度下,

不论反应在什么压力下进行,其 K^* 都是一个确定不变的常数,这就是 K^* 叫做平衡常数的原因。

由化学势的知识可知,式(7-10)的右端,在通常情况下是一个与 T, p 及浓度有关的多元函数,但在平衡时它与 K^* 相等。可见,这一个多元函数,在平衡时变为 T 的一元函数,即在平衡条件下:

$$\prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT} = f(T)$$

此式表明,在一定温度下一个化学反应达平衡后,不论其平衡组成及压力如何, $\prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT}$ 总有唯一不变的数值。

平衡常数的定义式(7-11)还可以写成

$$\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^* \quad (7-12)^*$$

此式将平衡常数与热力学量联系起来,是一个重要的关系式。

平衡常数描述化学反应达平衡时的特点,在处理化学平衡问题时具有最重要的作用,对它必须有深刻的认识。

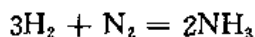
四、化学反应方向的判断

图 7-3 很直观地告诉我们化学反应的方向和限度,即通过曲线 $G-\xi$ 的斜率 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ 的符号(也就是 $\Delta_r G_m$ 的符号)来判断。以下讨论如何计算 $\Delta_r G_m$ 的值。

在一个巨大的反应混合物系统中,是否可能发生化学反应;如果可能,其方向如何?原则上可通过 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ 的值判断,但由于 μ_B 的绝对值不知道,所以在具体处理问题时必须把此式变成一个方便实用的公式。将化学势的通式代入上式得:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B (\mu_B^* + RT \ln a_B + F_B) \\ &= \Delta_r G_m^* + RT \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B} \right) + \sum_B \nu_B F_B \\ &= -RT \ln K^* + RT \ln \left(\prod_B a_B^{\nu_B} \right) + \sum_B \nu_B F_B \end{aligned} \quad (7-13)$$

式中 a_B 代表系统中物质 B 的活度, ν_B 为反应方程式中 B 的计量数; $\prod_B a_B^{\nu_B}$ 是各物质活度的 ν_B 次幂的连乘积,简称活度积,用符号 J 表示。例如,在某个指定的 H_2, N_2, NH_3 混合物中,反应



$$J = \frac{a^2(NH_3)}{a^3(H_2)a(N_2)}$$

现在看式(7-13)中的 $\sum_B \nu_B F_B$ 。对于气体 $F_B = 0$;对于液体和固体物质, F_B 代表一个积分,积分值一般很小,当系统压力不十分高时 $F_B \approx 0$,因此在具体的数值运算时总是认为 $\sum_B \nu_B F_B \approx 0$,于是式(7-13)简化为

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^* + RT \ln J \quad (7-14a)^*$$

此式称做化学反应等温式。其中 T 是反应温度, K^* 是反应的平衡常数, J 是反应式中物质

实际的活度积。此式可方便地用于计算 $\Delta_r G_m$ 。

化学反应等温式表明, $\Delta_r G_m$ 的正负取决于 K^* 与 J 的相对大小, 因此只要测得或求得 K^* 与 J 的相对大小, 就可方便地确定系统中化学反应的方向和限度:

$$J \begin{cases} < K^* & \text{反应正向进行} \\ > K^* & \text{反应逆向进行} \\ = K^* & \text{化学平衡} \end{cases} \quad (7-14b)^*$$

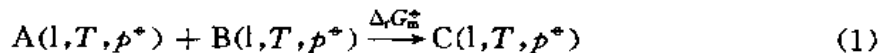
在等温下, K^* 不随系统状态的变化而变化, 而 J 是随系统的状态变化的。图 7-3 中, 曲线上各点对应着系统的不同组成, 曲线上各点的 K^* 相同而 J 不同。在平衡点之左均为 $J < K^*$, 在平衡点之右均为 $J > K^*$, 在平衡点处 $J = K^*$ 。

在前面曾谈到, 关系式 $\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^*$ 是重要的。为能彻底掌握它, 必须对 $\Delta_r G_m^*$ 和 K^* 有深刻的理解, 下面两节分别予以讨论。

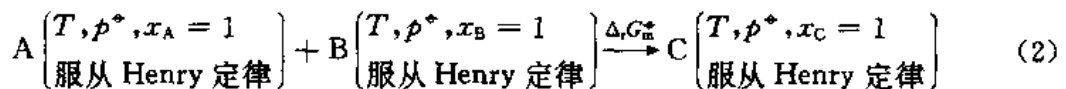
第二节 化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变

一、 $\Delta_r G_m^*$ 的意义

因为 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$, 所以 $\Delta_r G_m^*$ 是指系统中参与反应的所有物质都处在各自的标准状态时, 发生 1 mol 反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 后系统 G 值的改变。也可理解为, 由标准状态的反应物变为标准状态的产物时, 1 mol 反应的 Gibbs 函数变。例如, 某溶液中反应 $A + B \rightarrow C$ 的 $\Delta_r G_m^*$ 是指下面过程的 $\Delta_r G_m$:



用以描述状态的各变量, 除 T 外其他均为常数, 所以 $\Delta_r G_m^*$ 只与 T 有关, 显然过程(1)是按规定 I 选择物质的标准状态的。若按规定 I 选标准状态, 则 $\Delta_r G_m^*$ 的意义是下面过程的 $\Delta_r G_m$:



若各物质分别选不同形式的标准状态, 例如 A 按规定 I, 而 B 和 C 按规定 I 等等, 则可写出许多初末状态不同的过程。

由于以上过程(1)和(2)中物质的状态不同, 所以状态函数的变化不同, 即两个 $\Delta_r G_m^*$ 不同, 因此, 上面所说的 $\Delta_r G_m^*$ 只与 T 有关, 是指在众多的客观因素(如 T, p, x 等)中, $\Delta_r G_m^*$ 只是 T 的函数。可见 $\Delta_r G_m^*$ 的值还与如何选择标准状态这一主客因素有关。主观因素是人为的, 情况比较复杂, 一般不宜过多讨论。习惯上, 对于液相反应, 各物质同按规定 I 或同按规定 I 两种方法选取标准状态。对于有固体参加的反应, 固体物质总是选处于反应温度下压力为 101325 Pa (即 p^*) 的纯固体作标准状态, 而气体总是选处于反应温度及 p^* 下的纯理想气体。

化学反应的 $\Delta_r G_m^*$ 和 $\Delta_r G_m$ 有不同的意义。 $\Delta_r G_m$ 是反应系统处在任意指定情况下反应的 ΔG , 而 $\Delta_r G_m^*$ 则是在一种特定情况(处于标准状态)下反应的 ΔG 。显然二者所对应的状态不同, 它们的值也不同, 不可混为一谈。

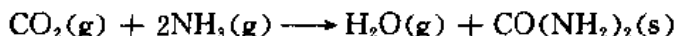
二、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算一般有以下三种方法。

1. 用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

公式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为在温度 T 时反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变, 它们的计算方法已在第一定律和第二定律中讨论过。

例 7-1 利用热力学数据手册计算 298.15K 时下述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$:



解: 298.15K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可由物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据求得, $\Delta_r S_m^\ominus$ 可由物质的标准熵数据求得。由手册查得如下数据:

物质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.51	-46.19	-241.83	-333.19
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213.64	192.51	188.72	104.60

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \\ &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3) \\ &= (-241.83 - 333.19 + 393.51 + 2 \times 46.19) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -89.13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus \\ &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\ominus[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] - S_m^\ominus(\text{CO}_2) - 2S_m^\ominus(\text{NH}_3) \\ &= (188.72 + 104.60 - 213.64 - 2 \times 192.51) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 305.34 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

$$\begin{aligned}&= -89.13 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \times (-305.34) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.86 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

如果反应温度不是 298.15K, 则先求出 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$, 然后再利用物质的热容数据及熵数据, 通过设计途径的方法计算反应温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 这方面的内容已在第一定律和第二定律中介绍, 此处不再重述。

2. 由物质的标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

在标准状态下, 由稳定单质生成 1mol 化合物 B, 此反应的 Gibbs 函数变称为化合物 B 的标准生成 Gibbs 函数, 用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。显然, 任何物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 就是该物质生成反应的 Gibbs 函数变, 而稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 等于零。各种化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 可通过 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f S_m^\ominus$ (标准生成熵) 求得。由于 $\Delta_f H_m^\ominus$ 可由量热实验得出, 而且 $\Delta_f S_m^\ominus$ 也可由量热数据依据热力学第三定律的规定熵求出, 因此 $\Delta_f G_m^\ominus$ 完全可由量热实验得到。298.15K 时各种化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 均可从物理化学手册中查到。

很容易证明, 对于反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 有:

$$\Delta_r G_m^* = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^* \quad (7-15)^*$$

此式表明,反应的标准摩尔 Gibbs 函数变等于各物质的标准生成 Gibbs 函数之代数和,即产物的标准生成 Gibbs 函数减去反应物的标准生成 Gibbs 函数。可见由标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^*$ 的方法与由标准生成焓计算 $\Delta_r H_m^*$ 的方法完全相同。

例 7-2 由物质的标准生成 Gibbs 函数计算例 7-1 中反应的 $\Delta_r G_m^*$ 。

解:由热力学手册查得数据如下:

物 质	CO ₂ (g)	NH ₃ (g)	H ₂ O(g)	CO(NH ₂) ₂ (s)
$\Delta_f G_m^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-394.38	-16.63	-228.59	-197.15

所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^* &= \Delta_f G_m^*(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f G_m^*[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] - \Delta_f G_m^*(\text{CO}_2) - 2\Delta_f G_m^*(\text{NH}_3) \\ &= (-228.59 - 197.15 + 394.38 + 2 \times 16.63)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.90\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可见,这种方法使用起来比第一种方法方便简单,因此通常使用第二种方法。

3. 通过标准电极电势或标准电动势数据计算 $\Delta_r G_m^*$

如果反应可以设计成电池,则可采用此法计算这类反应的 $\Delta_r G_m^*$ 。关于这种方法将在电化学平衡一章中讨论。

* 三、 $\Delta_r G_m^*$ 与 T 的近似线性关系及其应用

在公式
$$\Delta_r G_m^* = \Delta_r H_m^* - T\Delta_r S_m^*$$

中,每一项都随温度而变化。若忽略反应过程的热容变化,即近似认为产物的热容与反应物没有差异,则据 Kirchhoff 定律可知, $\Delta_r H_m^*$ 与 T 无关, $\Delta_r S_m^*$ 也与 T 无关,因此,如果已知 298.15K 时的 $\Delta_r H_m^*$ 和 $\Delta_r S_m^*$,就可以得到下列近似关系:

$$\Delta_r G_m^* = \Delta_r H_m^*(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^*(298.15\text{K}) \quad (7-16)^*$$

此式表明, $\Delta_r G_m^*$ 与 T 近似成线性关系。虽然这只是个近似关系,但它使用方便。以下介绍它在两个方面的应用:

(1) 估算不同温度下的平衡常数

由于大多数化学反应的 $\Delta_r H_m^*(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r S_m^*(298.15\text{K})$ 都可以根据手册容易地求出,从而由式(7-16)*求得任意温度下的 $\Delta_r G_m^*$,进而算出该温度下的平衡常数。

例 7-3 利用热力学手册数据估算合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 698K 时的平衡常数。

解:由手册中查得 298.15K 时各物质的标准生成焓和标准熵如下:

物 质	$\Delta_f H_m^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^*/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
N ₂ (g)	0	191.489
H ₂ (g)	0	130.587
NH ₃ (g)	-46.19	192.50

由此算得

$$\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) = 2 \times (-46.19)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

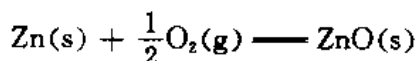
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{K}) &= (2 \times 192.50 - 191.489 - 3 \times 130.587)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -198.25\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}698\text{K 时} \quad \Delta_r G_m^\circ &= [-92.38 \times 10^3 - 698 \times (-198.25)]\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 45999\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-45999}{8.314 \times 698}\right) = 3.61 \times 10^{-4}$$

(2) 估算化学反应的方向和转折温度

在判断一个实际化学反应的方向时,一般只能用 $\Delta_r G_m$ 而不能用 $\Delta_r G_m^\circ$ 。但是根据等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln J$, 如果一个反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 的绝对值很大, 则 $\Delta_r G_m^\circ$ 的符号就决定了 $\Delta_r G_m$ 的符号。在这种情况下, 通常可以用 $\Delta_r G_m^\circ$ 直接估算反应的方向。一般来说, 当 $|\Delta_r G_m^\circ| > 40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 这种估算才是无误的, 即 $\Delta_r G_m^\circ < -40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应一般正向进行, $\Delta_r G_m^\circ > 40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应一般逆向进行。例如, 298.15 时, 反应

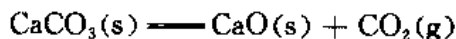


的 $\Delta_r G_m^\circ = -318.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故可大致推断在通常情况下反应将自动向右进行。由计算可知, 欲使反应逆向进行, 则 J 必须大于 5.6×10^{55} , 即 O_2 的分压要小于 $3.2 \times 10^{-110}\text{kPa}$ 才能使 $\Delta_r G_m > 0$, 这实际上是很难办到的。由于空气中 O_2 的分压总是大于此值, 所以 Zn 在空气中能自动氧化成 ZnO。

当各种物质都处在标准状态时, 化学反应的方向用 $\Delta_r G_m^\circ$ 来判断。如果 $\Delta_r G_m^\circ > 0$, 则各物质在标准状态时反应不能发生。但是, 对于某些反应却可以改变温度使之变得能够进行, 即只有当温度变到某个值使得 $\Delta_r G_m^\circ = 0$ 时才转为可能, 因此, 将 $\Delta_r G_m^\circ = 0$ 时所对应的温度称为化学反应的转折温度, 用符号 T_t 表示。据近似公式(7-16)* 可得

$$T_t = \frac{\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{K})}$$

例如, 由手册中查得分解反应



的 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) = 177.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{K}) = 160.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 $\Delta_r G_m^\circ(298.15\text{K}) = 130.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ 。可见在 298.15K, 101325Pa 下该反应不能进行, 但由上式求得转折温度

$$T_t = \frac{177.9 \times 10^3}{160.5}\text{K} = 1108\text{K}$$

即在 101325Pa 下, 当温度至少升高到 1108K 时 CaCO_3 才可能自动分解, 此结果与实验值 1170K 大致相符, 这说明式(7-16)* 有一定的实用价值。

第三节 关于平衡常数的讨论

有关平衡常数的基本概念, 大家在前修课程中已经了解。在第一节中我们自热力学原

理导出了 K^* , 说明了平衡常数的存在。本节的任务是, 进一步讨论平衡常数的意义、数值以及影响它的因素等具体问题从而在更高层次上理解平衡常数。

一、平衡常数的意义

化学反应达平衡时, $\Delta_r G_m = 0$ 。据化学反应等温式知, 此时 K^* 与 J 相等, 记作

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} J \quad (7-17a)^*$$

或

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} J^{\text{eq}} \quad (7-17b)^*$$

其中符号“eq”代表化学平衡, J^{eq} 称为平衡活度积(在许多教科书及文献中也常将它写作 K_c)。所以上式可简单叙述为: 平衡常数等于平衡活度积。为了方便, 我们不再区别平衡常数 K^* 和平衡活度积 J^{eq} ①, 将 J^{eq} 也叫平衡常数。例如, 反应 $A + 2B = 2C$ 的平衡常数为

$$K^* = \frac{a_C^2}{a_A a_B^2}$$

其中 a_A, a_B, a_C 分别为反应达平衡时 A, B, C 的活度。活度可理解为校正浓度或有效浓度, 所以 K^* 值越大, 表明平衡系统中产物 C 的含量越高, 即反应进行的程序越大。可见, 平衡常数是反应限度的标志。任何生产过程都希望多生产产品, 单从平衡角度说, 应增大平衡常数, 这就需要了解影响平衡常数的因素。

二、影响平衡常数的因素

1. 温度

由公式 $\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^*$ 可知, K^* 只是 T 的函数。将此式写成

$$\ln K^* = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_r G_m^*}{T}$$

对 T 求导数

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_m^*}{T} \right)}{\partial T} \right]$$

将 Gibbs-Helmholtz 公式代入上式右端, 得

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^*}{RT^2} \quad (7-18)^*$$

此式描述平衡常数与温度的关系: 对于吸热反应, $\Delta_r H_m^* > 0$, 升高温度时平衡常数增大; 对放热反应, $\Delta_r H_m^* < 0$, 升高温度时平衡常数减小。反应热的值(严格说是绝对值)越大, 则温度对平衡常数的影响越显著。

若将 $\Delta_r H_m^*$ 近似视为常数, 将式(7-18)在 T_1 到 T_2 之间积分得:

$$\ln \frac{K_2^*}{K_1^*} = \frac{\Delta_r H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7-19)^*$$

其中 K_1^* 和 K_2^* 分别代表 T_1, T_2 时的平衡常数。式(7-19)* 虽然只是个近似公式, 但在已知一个温度下的平衡常数时, 可方便地用于求另一个温度下的平衡常数。很容易证明, 式

① 严格说, K^* 与 J^{eq} 是有区别的, 有关这方面的内容本书不再讨论。

(7-19)* 与式(7-16)* 等价。

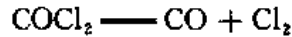
温度是影响平衡常数的客观因素。以下两个主观因素也会使平衡常数的值发生变化。

2. 标准状态的选择

上节曾经提到,如果人为地选取不同的标准状态,则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值不同,必然导致平衡常数的变化。关于这一点将在下面专门讨论。

3. 反应方程的写法

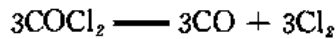
同一个化学反应,方程式可采用不同写法,它们的计量数 ν_B 不同,由 $K^\ominus = J^{\text{eq}} = \prod_B a_B^{\nu_B}$ 知, ν_B 的变化会使平衡常数值变化。例如,700K 时光气的分解反应



平衡常数为

$$K^\ominus = \frac{a(\text{CO})a(\text{Cl}_2)}{a(\text{COCl}_2)}$$

若将方程式写作



则平衡常数为

$$K^{\ominus'} = \frac{a^3(\text{CO})a^3(\text{Cl}_2)}{a^3(\text{COCl}_2)}$$

可见 $K^{\ominus'} = (K^\ominus)^3$, 即两个反应方程是 3 倍关系,平衡常数则为立方关系。另外,正逆反应的平衡常数也不相等,而是互为倒数关系,因此,在涉及到平衡常数的数值时应将具体的方程式写出。

应该注意,物质标准状态的选择和反应方程的写法虽然能够改变平衡常数的数值,但并不影响一个化学反应的平衡特性。因此,人们通常说 K^\ominus 只是温度的函数,记作 $K^\ominus = f(T)$ 。

平衡常数的存在是服从相律要求的。例如对理想气体反应 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, 平衡常数

$$K^\ominus = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{(p_C/p^\ominus)(p_D/p^\ominus)}{(p_A/p^\ominus)(p_B/p^\ominus)} = \frac{p_C p_D}{p_A p_B}$$

根据相律,该系统组分数 $K=3$, 相数 $\phi=1$, 所以当温度固定时自由度 $f^* = 3 - 1 + 1 = 3$ 。这表明在 p_A, p_B, p_C, p_D 等四个平衡分压中只能有三个独立改变。在一定温度下 K^\ominus 等于常数,正是体现了这一点。

三、平衡常数的具体形式

平衡常数表示式

$$K^\ominus = \frac{\text{eq}}{J}$$

即

$$K^\ominus = \frac{\text{eq}}{\prod_B a_B^{\nu_B}}$$

适用于任意反应,因此是一个无条件的通式。为了使用方便,对于不同类型的反应,人们将通式演化成各种不同的具体形式。

1. 气相反应

反应物及产物全是气体,整个反应系统为气相一相。由于气体的活度定义为 $a_B = f_B/p^*$, 所以平衡常数的通式变为

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B \left(\frac{f_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \quad (7-20)^*$$

此式表明,气相反应的平衡常数等于平衡时各物质的相对逸度 ν_B 次幂的连乘积,简述为:气相反应的平衡常数等于平衡逸度积。

(1) 如果气体是理想气体,则 $f_B = p_B$, 式(7-20)* 进一步具体化为

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \quad (7-21)^*$$

因此,理想气体反应的平衡常数等于各物质的平衡分压积。

低压下的气体近似理想气体,因此低压气相反应的平衡常数应该具有式(7-21)* 的形式。例如在常压下反应



的平衡常数为:

$$K^* = \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^*]^2 [p(\text{H}_2\text{O})/p^*]^2}{[p(\text{HCl})/p^*]^4 [p(\text{O}_2)/p^*]}$$

其中 $p(\text{Cl}_2)$, $p(\text{H}_2\text{O})$, $p(\text{HCl})$, $p(\text{O}_2)$ 是平衡混合物中各种气体的分压。

理想气体反应在一定温度和压力下达平衡后,反应物与生成物的浓度(或分压)之间存在着确定形式的制约关系,是用平衡常数来描述的。这就是所谓的化学平衡质量作用定律。它是由两位挪威化学家 G. M. Guldberg 和 P. Waager 于 1863-1867 年在他们大量实验的基础上并总结了前人经验,依据反应速率的质量作用定律和动态平衡的概念而提出来的。他们是根据特殊规律推得这些结论的,不能作为一般性的证明。以上我们由式(7-2)* 推得了式(7-21)*,从而给出了化学平衡质量作用定律的普遍证明,说明它是化学平衡条件 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ 的必然结果。

应该说明,式(7-21)* 是低压气体反应最常用的平衡常数表示形式。有的时候,人们还用平衡浓度积 K_c 和平衡物质的量分数积 K_x 来表示平衡常数,记作

$$K_c \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B c_B^{\nu_B} \quad (7-22)$$

$$K_x \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (7-23)$$

这两种平衡常数纯属习惯用法,没有热力学依据。

由理想气体状态方程得

$$\begin{aligned} K^* &= \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{n_B RT/V}{p^*} \right)^{\nu_B} \\ &= \prod_B \left(\frac{c_B RT}{p^*} \right)^{\nu_B} = \prod_B c_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \left(\frac{RT}{p^*} \right)^{\nu_B} \end{aligned}$$

即
$$K^* = K_c \left(\frac{RT}{p^*} \right)^{\sum_B \nu_B} \quad (7-24)$$

此式表明 K_c 与 K^* 的数量关系,由一个可以求得另一个。其中 c_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 所

以 K_r 是有单位的。

同样可导出 K_r 与 K^* 的关系如下：

$$\begin{aligned} K^* &= \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p x_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \\ &= \prod_B x_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \left(\frac{p}{p^*} \right)^{\nu_B} \end{aligned}$$

即
$$K^* = K_r \left(\frac{p}{p^*} \right)^{\sum_B \nu_B} \quad (7-25)$$

这就是 K_r 与 K^* 之间的关系式。其中 p 是反应系统的总压，因此，理想气体反应的 K_r 不仅是 T 的函数，而且是 p 的函数。换句话说，只指定 T 而不指定 p 时谈论理想气体反应的 K_r 是没有意义的，只有当 T 和 p 同时指定之后， K_r 才有确定的值。

(2) 对于实际气体反应，式(7-20)* 无法再作进一步演化，即实际气体反应的平衡常数不能用式(7-21)* 表示，因此在一定温度时，高压气相反应的 K^* 等于常数，不随压力的变化而变化，而其平衡分压积不等于常数，与反应压力有关：

$$\begin{aligned} K^* &= \prod_B \left(\frac{f_B}{p^*} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B \gamma_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \\ &= \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{\nu_B} \end{aligned}$$

其中 $\prod_B (p_B/p^*)^{\nu_B}$ 是高压气相反应的平衡分压积，而 $\prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 是混合物中各气体物质的逸度系数积，所以上式可写成

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{\nu_B} \quad (7-26)^*$$

由于 $\prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 与反应压力 p 有关，所以 $\prod_B (p_B/p^*)^{\nu_B} = K^* / \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 也与 p 有关，即不可将平衡分压积当作平衡常数。

2. 溶液反应

反应物和产物全部在同一个溶液中，物质(尤其是溶质)的标准状态有多种取法，使得 K^* 随之而变化。

(1) 理想溶液反应：所有物质均按规定 I 取标准状态，此时 $a_B = x_B$ ，于是平衡常数通式具体化为

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (7-27)^*$$

即理想溶液反应的平衡常数等于平衡时物质的量分数之积。

(2) 理想稀薄溶液反应：在工业生产中，许多化学反应以水或其他有机液体作为溶剂，反应物和产物都是溶质，溶剂是大量的，可近似作为理想稀薄溶液，通常可按规定 I，II，IV，选取标准状态，于是 $\gamma_B = 1$ 。

若按规定 I 选标准状态，则 $a_B = x_B$ ，于是平衡常数通式具体化为

$$K^* \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (7-28)^*$$

若按规定 II 选标准状态，则 $a_B = b_B/b^*$ ，于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} = \prod_B^{\text{eq}} \left(\frac{b_B}{b^{\ominus}} \right)^{\nu_B} \quad (7-29)^*$$

若按规定 IV 选标准状态, 则 $a_B = c_B/c^{\ominus}$, 于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} = \prod_B^{\text{eq}} \left(\frac{c_B}{c^{\ominus}} \right)^{\nu_B} \quad (7-30)^*$$

(3) 非理想溶液反应: 对于非理想溶液, 无论怎样选取标准状态, 都有 $\gamma_B \neq 1$, 平衡常数为

$$K^{\ominus} = \prod_B^{\text{eq}} a_B^{\nu_B}$$

不可进一步演化。

若按规定 I 选标准状态, 则 $K^{\ominus} = \prod_B x_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_{B,I}^{\nu_B}$

若按规定 II 选标准状态, 则 $K^{\ominus} = \prod_B x_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_{B,II}^{\nu_B}$

若按规定 III 选标准状态, 则 $K^{\ominus} = \prod_B (b_B/b^{\ominus})^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_{B,III}^{\nu_B}$

若按规定 IV 选标准状态, 则 $K^{\ominus} = \prod_B (c_B/c^{\ominus})^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_{B,IV}^{\nu_B}$

由于活度系数积 $\prod_B \gamma_{B,I}^{\nu_B}$, $\prod_B \gamma_{B,II}^{\nu_B}$, $\prod_B \gamma_{B,III}^{\nu_B}$ 和 $\prod_B \gamma_{B,IV}^{\nu_B}$ 均随浓度而变化, 因此在一定温下 $\prod_B x_B^{\nu_B}$, $\prod_B (b_B/b^{\ominus})^{\nu_B}$, $\prod_B (c_B/c^{\ominus})^{\nu_B}$ 无定值, 即随浓度而变化, 所以它们都不是平衡常数。

3. 复相反应

这类反应中, 参与反应的物质不在同一相中, 反应系统为多相系统。我们仅讨论气相是理想气体而液相和固相是纯物质的系统。在复相反应中, 这种情况最简单。

若用 B(g) 代表系统中的任意气体物质, B(l) 代表任意液态物质, B(s) 代表任意固态物质。将平衡活度积中的气体物质、液体物质及固体物质的活度分别连乘, 则

$$K^{\ominus} = \prod_B^{\text{eq}} a_B^{\nu_B} = \prod_{B(g)} a_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B(l)} a_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B(s)} a_B^{\nu_B} \quad (7-31)$$

通常固态物质以 T, p^{\ominus} 下的纯固体为标准状态, 所以反应系统中纯固态物质 B 的化学势

$$\begin{aligned} \mu_B^{\ominus}(s, T, p) &= \mu_B^{\ominus} + RT \ln a_B(s) + \int_{p^{\ominus}}^p V_m(B, s) dp \\ &= \mu_B^{\ominus}(s, T, p) + RT \ln a_B(s) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} RT \ln a_B(s) &= 0 \\ a_B(s) &= 1 \end{aligned} \quad (7-32)$$

即系统中固态物质的活度等于 1,

同样可以证明, 系统中液态物质的活度也等于 1, 即

$$a_B(l) = 1 \quad (7-33)$$

将式(7-32)和(7-33)代入式(7-31), 得

$$K^{\ominus} = \prod_{B(g)}^{\text{eq}} a_B^{\nu_B}$$

由于气体是理想气体, 所以

$$K^{\ominus} = \prod_{B(g)}^{\text{eq}} \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_B} \quad (7-34)^*$$

此式表明,当有固、液态纯物质参加复相反应时,由于它们的活度为 1,因而平衡常数表示式中不必写出它们的活度。于是气体物质的平衡分压积就是这类复相反应的平衡常数。例如,在定温下 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解反应



的平衡常数为 $K^* = p(\text{CO}_2)/p^*$ 。

从以上讨论我们可得出结论:对于指定的反应,当标准状态选定之后,在定温下 K^* 是一个无量纲的常数,即 $K^* = f(T)$ 。对于各种类型的反应, K^* 可演化成多种具体形式,总结于图 7-4 中。^①

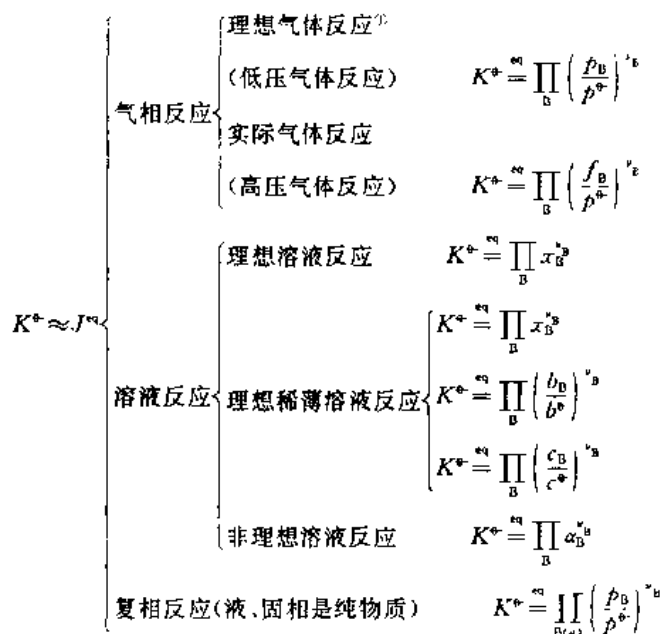


图 7-4 不同类型反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的平衡常数的演化

四、求算平衡常数的基本方法

通常,由以下两种基本方法得到反应的平衡常数:

1. 实验测定法

在一定温度下,当化学反应达平衡时,实验测定平衡混合物的组成(浓度、分压等),若为非理想系统,还须测定逸度系数或活度系数,然后即可由 K^* 的表示式计算出它的值。

2. 由反应的标准摩尔 Gibbs 函数变计算平衡常数

由第二节中介绍的方法得到 $\Delta_r G_m^*$ 值之后,根据 $\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^*$ 即可求得平衡常数。

关于平衡常数的具体计算,我们将在第四节中通过具体例题进行讨论。

^① 理想气体反应的 K_c 和 K_x 是纯经验性的,无热力学依据,本图未列出。

第四节 平衡计算举例

有关平衡计算的问题可分为两大类：一类是计算平衡常数，另一类是计算平衡组成。下面分别通过具体实例加以讨论。

一、计算平衡常数

例 7-4 由手册上查得 298.15K 时 $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准生成 Gibbs 函数分别为： $-50.794\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-228.60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-394.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 求下述反应的平衡常数 K^* ：



解：先由 $\Delta_f G_{\text{m},\text{B}}^*$ 数据计算 $\Delta_r G_{\text{m}}^*$ ，然后由 $\Delta_r G_{\text{m}}^*$ 求 K^* 。

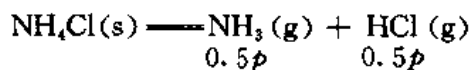
$$\begin{aligned}\Delta_r G_{\text{m}}^* &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_f G_{\text{m},\text{B}}^* \\ &= \Delta_f G_{\text{m}}^*(\text{CO}_2) + 4\Delta_f G_{\text{m}}^*(\text{H}_2) - \Delta_f G_{\text{m}}^*(\text{CH}_4) - 2\Delta_f G_{\text{m}}^*(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-394.38 + 0 + 50.794 + 2 \times 228.60)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 113.61\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以
$$K^* = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^*}{RT}\right)$$
$$= \exp\left(-\frac{113.61 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 1.255 \times 10^{-20}$$

可见，在常温下该反应进行的程度是极小的。

例 7-5 若某固体物质分解时有气体产生，在一定温度下，将该固体物质放入一真空密闭容器中，达分解平衡时容器内的压力称为固体物质在该温度下的分解压。实验测得 NH_4Cl 在 700K 时的分解压为 607950Pa，试计算 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解反应的平衡常数。

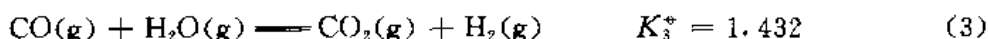
解：平衡压力 $p = 607950\text{Pa}$ ，压力不太高，将气体视为理想气体，其中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 的分压均为 $\frac{1}{2}p$ ：



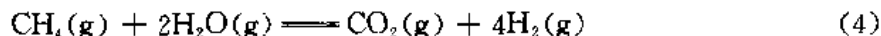
$$\begin{aligned}K^* &= \prod_{\text{B}(\text{g})} \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^*}\right)^{\nu_{\text{B}}} \\ &= \frac{0.5p}{p^*} \cdot \frac{0.5p}{p^*} = 0.25 \left(\frac{p}{p^*}\right)^2 \\ &= 0.25 \left(\frac{607950}{101325}\right)^2 = 9\end{aligned}$$

由相律可知，分解压只是温度的函数，即温度一定时它有定值，所以固体物质分解反应的平衡常数与分解压有对应关系，例如上例中的平衡常数与分解压的平方成正比。由于分解压易于方便、准确地测定，所以固体物质分解反应的平衡常数常常通过此法获得。

例 7-6 已知 1000K 时下列反应的平衡常数分别为：



求 1000K 时下列反应的平衡常数 K_4^\ddagger :



解: 方程式(4)可由其他三个方程通过如下代数组合求得:

$$(4) = (1) + 2 \times (3) - (2)$$

所以这些反应的 $\Delta_r G_m^\ddagger$ 之间也有相应的关系:

$$\Delta_r G_{m,4}^\ddagger = \Delta_r G_{m,1}^\ddagger + 2\Delta_r G_{m,3}^\ddagger - \Delta_r G_{m,2}^\ddagger$$

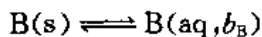
$$\begin{aligned} \text{即} \quad -RT \ln K_4^\ddagger &= -RT \ln K_1^\ddagger - 2RT \ln K_3^\ddagger + RT \ln K_2^\ddagger \\ &= -RT \ln \frac{K_1^\ddagger (K_3^\ddagger)^2}{K_2^\ddagger} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad K_4^\ddagger &= \frac{K_1^\ddagger (K_3^\ddagger)^2}{K_2^\ddagger} \\ &= \frac{10.205 \times 1.432^2}{0.5794} = 36.12 \end{aligned}$$

此例表明,相互关联的化学反应,它们的平衡常数也相互关联。平衡常数之间的这种关系是通过 $\Delta_r G_m^\ddagger$ 的相互关联来实现的。对于一些不易直接测定的化学反应,可通过其它与之有关的化学反应的平衡常数计算其平衡常数。

例 7-7 B(s)为某有机物,323.2K 时 1kg 水中能溶解 0.0300mol B,353.2K 时 1kg 水中能溶解 0.1343mol B,试求 333.2K 时 B 在水中的溶解度。假设溶解热等于常数。

解: 溶解平衡



其中符号“aq”表示水溶液; b_B 是与固体 B 共存的水溶液中 B 的质量摩尔浓度,即溶解度。溶解平衡的平衡常数:

$$K^\ddagger = \frac{a(\text{B}, \text{aq})}{a(\text{B}, \text{s})} = \frac{a(\text{B}, \text{aq})}{1} = a(\text{B}, \text{aq})$$

若将水溶液近似为理想稀薄溶液, $\gamma_B = 1$ 则

$$a(\text{B}, \text{aq}) = b_B / b^\circ$$

所以

$$K^\ddagger = b_B / b^\circ$$

可见,难溶物的溶解度去掉单位就是溶解平衡的平衡常数。

$$\ln \frac{K_2^\ddagger}{K_1^\ddagger} = \frac{\Delta_{\text{sol}} H_m^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

即

$$\ln \frac{b_{B,2}}{b_{B,1}} = \frac{\Delta_{\text{sol}} H_m^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入数据,

$$\ln \frac{0.1343}{0.0300} = \frac{\Delta_{\text{sol}} H_m^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{323.2\text{K}} - \frac{1}{353.2\text{K}} \right)$$

$$\frac{\Delta_{\text{sol}}H_m^{\ominus}}{R} = 5703\text{K}$$

设 $T_3 = 333.2\text{K}$, 由

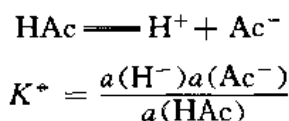
$$\ln \frac{b_{\text{B},3}}{b_{\text{B},1}} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$$

得
$$\ln \frac{b_{\text{B},3}}{0.03\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 5703 \times \left(\frac{1}{323.2} - \frac{1}{333.2} \right)$$

所以
$$b_{\text{B},3} = 0.05090\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

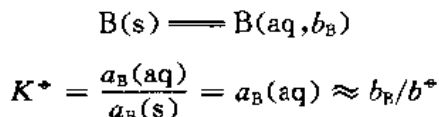
在特殊平衡中, 平衡常数往往另有名称。常见的有以下四种情况:

(1) 弱电解质的电离平衡: 例如



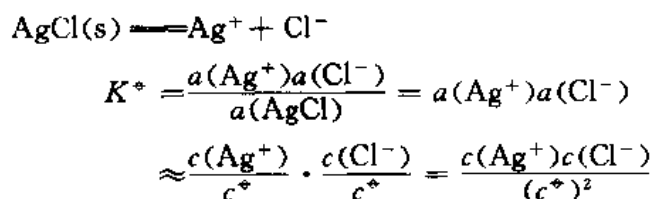
此处 K^{\ominus} 称做弱电解质的电离常数。

(2) 难溶非电解质的溶解平衡: 例如



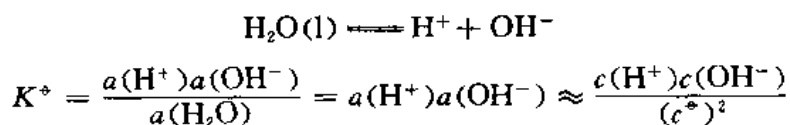
其中 b_{B} 是溶解度, $b^{\ominus} = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所以, 此处平衡常数就是删去单位的溶解度。

(3) 难溶盐的溶解平衡: 例如



其中 $c^{\ominus} = 1000\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 此处的平衡常数称做难溶盐的溶度积。

(4) 水的电离平衡:



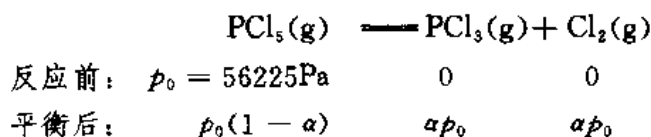
其中 $c^{\ominus} = 1000\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 可见此处的平衡常数称做水的离子积。

例 7-8 将 2.695g PCl_5 气体装入一个 1dm^3 的真空玻璃容器中, 在 523.2K 时部分离解, 平衡后容器的压力为 101325Pa 。求 PCl_5 的离解度 α 和平衡常数 K^{\ominus} 。

解: 设离解反应进行之前, 压力为 p_0 , 则

$$p_0 = \frac{n(\text{PCl}_5)RT}{V} = \frac{m(\text{PCl}_5)RT}{M(\text{PCl}_5)V}$$

$$= \frac{2.695 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 523.2}{208.5 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 56225\text{Pa}$$



$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_0(1 - \alpha) + \alpha p_0 + \alpha p_0 \\ &= p_0(1 + \alpha) \\ &= 56225 \times (1 + \alpha)\text{Pa} = 101325\text{Pa} \\ \therefore \alpha &= 0.8020 = 80.2\% \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} K^* &= \frac{(ap_0/p^*)(ap_0/p^*)}{p_0(1 - \alpha)/p^*} \\ &= \frac{\alpha^2 p_0}{p^*(1 - \alpha)} \\ &= \frac{0.8020^2 \times 56225}{101325 \times (1 - 0.8020)} = 1.802 \end{aligned}$$

二、计算平衡组成

这类问题可能以多种形式出现,例如计算转化率、产率以及平衡混合物中某产物的含量等等。这些问题相互之间都有内在联系,只是看问题的侧重面不同而已,归根到底,是计算平衡后系统的组成。

在计算平衡组成时,反应物的转化率和产物的产率是常遇到的两个名词:

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{平衡时消耗的某反应物数}}{\text{该反应物的投料数}} \times 100\%$$

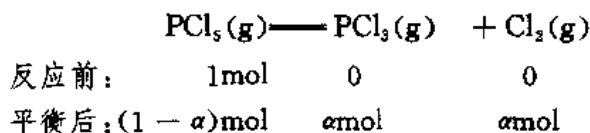
$$\text{平衡产率} = \frac{\text{平衡时得到的某产物数}}{\text{按计量方程全部转化应得到的该产物数}} \times 100\%$$

以上定义的平衡转化率和平衡产率也分别称为理论转化率(最高转化率)和理论产率(最高产率),它们从不同角度表征化学反应的限度。在实际情况下,如果反应不能达到平衡,实际的转化率和产率总比平衡值低。

例 7-9 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分解反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 473K 时 $K^* = 0.308$, 试计算:

- (1) 473K, 101325Pa 下, PCl_5 的离解度 α ;
- (2) $n(\text{PCl}_5) : n(\text{Cl}_2) = 1 : 5$ 的混合物, 在 473K, 101325Pa 下 PCl_5 的离解度。

解: (1)



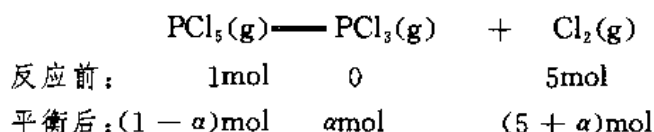
$$\sum_B n_B = [(1 - \alpha) + \alpha + \alpha]\text{mol} = (1 + \alpha)\text{mol}$$

$$K^* = \frac{[x(\text{PCl}_3)p/p^*][x(\text{Cl}_2)p/p^*]}{x(\text{PCl}_5)p/p^*}$$

$$= \frac{[\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.308$$

$$\alpha = 0.485 = 48.5\%$$

(2)



$$\Sigma_B n_B = [(1-\alpha) + \alpha + (5+\alpha)] \text{mol} = (6+\alpha) \text{mol}$$

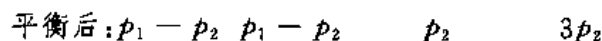
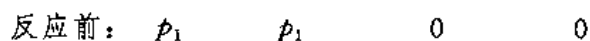
$$K^\ominus = \frac{[\alpha/(6+\alpha)][(5+\alpha)/(6+\alpha)]}{(1-\alpha)/(6+\alpha)} = 0.308$$

所以

$$\alpha = 0.268 = 26.8\%$$

例 7-10 甲烷转化反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 在 900K 时 $K^\ominus = 1.247$, 今将等物质的量的 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 放入某容器, 900K 时的平衡压力恰为 101325Pa, 试计算平衡时的物系组成。

解:



$$\Sigma_B p_B = (p_1 - p_2) + (p_1 - p_2) + p_2 + 3p_2$$

$$= 2p_1 + 2p_2 = 101325 \text{Pa}$$

$$p_1 = 50663 \text{Pa} - p_2$$

$$K^\ominus = \frac{(p_2/p^\ominus)(3p_2/p^\ominus)^3}{\left(\frac{50663 \text{Pa} - 2p_2}{p^\ominus}\right)^2}$$

$$= \frac{27p_2^4}{(p^\ominus)^2(50663 \text{Pa} - 2p_2)^2} = 1.247$$

$$\frac{p_2^2}{p^\ominus(50663 \text{Pa} - 2p_2)} = \left(\frac{1.247}{27}\right)^{0.5}$$

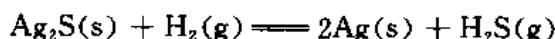
解得

$$p_2 = 11855 \text{Pa}$$

$$x(\text{CH}_4) = \frac{50663 \text{Pa} - 2p_2}{101325 \text{Pa}} = 0.146, x(\text{H}_2\text{O}) = 0.146$$

$$x(\text{CO}) = \frac{p_2}{101325 \text{Pa}} = 0.177, x(\text{H}_2) = 3 \times 0.177 = 0.531$$

例 7-11 将 10g Ag_2S 与 890K, 101325Pa 的 $1 \text{dm}^3 \text{H}_2(\text{g})$ 相接触且达到平衡。已知下述反应在 890K 时 $K^\ominus = 0.278$,



(1) 计算平衡时 Ag_2S 和 Ag 各为多少克, 气相平衡混合物的组成如何?

(2) 欲使 10g Ag_2S 全部被 H_2 还原, 最少需要 890K, 101325Pa 的 H_2 多少升?

解: (1)

$$K^* = \frac{px(\text{H}_2\text{S})/p^*}{px(\text{H}_2)/p^*} = \frac{x(\text{H}_2\text{S})}{x(\text{H}_2)} = \frac{x(\text{H}_2\text{S})}{1-x(\text{H}_2\text{S})} = 0.278$$

解得平衡组成为

$$x(\text{H}_2\text{S}) = 0.2175, x(\text{H}_2) = 0.7825$$

反应消耗 H_2 的物质的量等于生成 H_2S 的物质的量, 其值为

$$\frac{101325 \times 1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 890} \times 0.2175 \text{ mol} = 0.00298 \text{ mol}$$

且摩尔质量

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 247.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, M(\text{Ag}) = 107.87 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以反应后 $m(\text{Ag}_2\text{S}) = (0.010 - 0.00298 \times 247.8 \times 10^{-3}) \text{ kg}$

$$= 9.26 \times 10^{-3} \text{ kg} = 9.26 \text{ g}$$

$$m(\text{Ag}) = 2 \times 0.00298 \times 107.87 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$= 0.642 \times 10^{-3} \text{ kg} = 0.642 \text{ g}$$

(2) 由关系式 $K^* = 0.278 = \frac{x(\text{H}_2\text{S})}{1-x(\text{H}_2\text{S})}$ 知: 不论 p 值为多少, 也不论开始时 H_2 的用量为多少, 只要在 890K 时此四物平衡共存, 均有 $x(\text{H}_2\text{S}) = 0.2175$, 即此温下 H_2 的转化率恒为 21.75%, 所以欲使 10g Ag_2S 全部反应, 所需 H_2 的物质的量至少为:

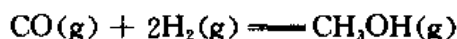
$$n(\text{H}_2) = \frac{10 \times 10^{-3}}{247.8 \times 10^{-3} \times 0.2175} \text{ mol} = 0.1855 \text{ mol}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p}$$

$$= \frac{0.1855 \times 8.314 \times 890}{101325} \text{ m}^3$$

$$= 0.0136 \text{ m}^3 = 13.6 \text{ dm}^3$$

例 7-12 合成甲醇的反应为:



已知该反应在 673K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 6.133 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求在 $300 \times 101325 \text{ Pa}$ 及 673K 条件下, 投料比为 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$ 时, CO 的理论转化率为多少?

解: 此题分三步求解: (1) 由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求平衡常数 (2) 据 Lewis-Randall 规则估算平衡混合物中各气体的逸度系数; (3) 计算转化率。

(1) 求平衡常数

由于 $p_s = 300 \times 101325 \text{ Pa}$, 不可当作理想气体, 所以平衡常数是 K^* 而不是

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^*$$

$$= (-8.314 \times 673 \times \ln K^*) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.133 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

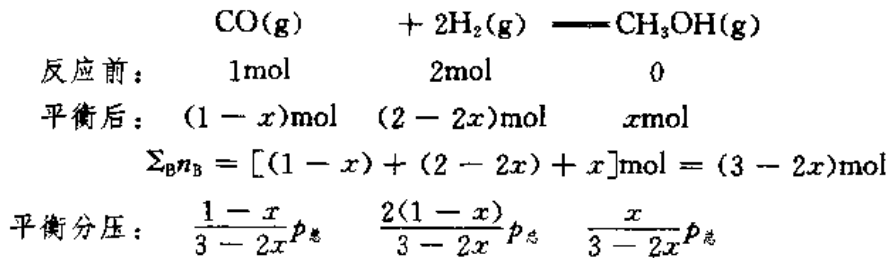
解得 $K^* = 1.738 \times 10^{-5}$

(2) 求 γ_B

先查出各气体的临界参数 T_c 和 p_c , 然后计算出在 673K , $300 \times 101325\text{Pa}$ 时它们的对比参数 T_r 和 p_r , 由 Newton 图上查出 γ_B , 结果如下:

物质	T_c/K	$p_c/101325\text{Pa}$	$T_r = T/T_c$	$p_r = p/p_c$	γ
CH_3OH	513.2	98.7	1.31	3.04	0.68
H_2	33.2+8	12.8+8	16.3	14.4	1.10
CO	134.4	34.6	5.01	8.67	1.12

(3) 求转化率 x



$$K^* = \frac{\left[\frac{x p^* \gamma(\text{CH}_3\text{OH})}{(3-2x) p^*} \right]}{\left[\frac{(1-x) p^* \gamma(\text{CO})}{(3-2x) p^*} \right] \left[\frac{2(1-x) p^* \gamma(\text{H}_2)}{(3-2x) p^*} \right]^2}$$

$$= \frac{x(3-2x)^2 (p^*)^3 \gamma(\text{CH}_3\text{OH})}{4(1-x)^3 p^* \gamma(\text{CO}) \gamma^2(\text{H}_2)} = 1.738 \times 10^{-5}$$

将 $p^* = 101325\text{Pa}$, $p^* = 300 \times 101325\text{Pa}$ 及 γ_B 值代入, 整理得:

$$x(3-2x)^2 = 12.456(1-x)^3$$

即 $f(x) = 16.456x^3 - 49.368x^2 + 46.368x - 12.456 = 0$

用尝试作图法(图 7-5)。因 x 必在 0 与 1 之间, 所以试以下各点:

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
$f(x)$	-12.46	-8.30	-5.02	-2.54	-0.75	0.44	0.90

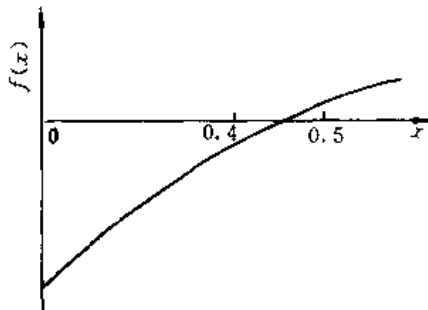


图 7-5 例 7-12 图示

当 $x=0.46$ 时, $f(x)=0$, 因此, CO 理论转化率为 46%。

例 7-13 在 600K 时, 正戊烷在催化剂作用下同时发生下列两个气相反应:



已知 600K 时各物质的标准生成 Gibbs 函数值为:

物 质	$\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	142.13
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	136.65
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	149.20

求平衡混合物的组成。

解: 为方便, 以上三种气体物质分别用 A, B, C 代表, 则反应(1)和反应(2)的平衡常数分别为:

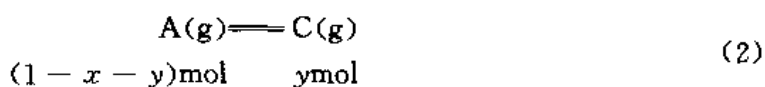
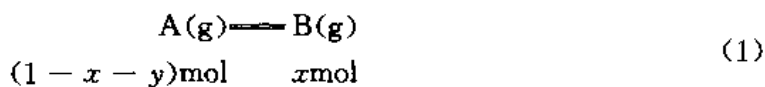
$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{m,B}^\circ - \Delta_f G_{m,A}^\circ}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{(136.65 - 142.13) \times 10^3}{8.314 \times 600}\right] = 3.00$$

$$K_2^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{m,C}^\circ - \Delta_f G_{m,A}^\circ}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{(149.20 - 142.13) \times 10^3}{8.314 \times 600}\right] = 0.242$$

设反应前系统中 A 的量为 1mol, 则平衡时各物质的量如下:



平衡时, $\sum_B n_B = (1-x-y+x+y)\text{mol} = 1\text{mol}$, 所以物质的量分数 x_A, x_B, x_C 分别为 $1-x-y, x$ 和 y , 则

$$\begin{cases} K_1^\circ = \frac{x p / p^\circ}{(1-x-y) p / p^\circ} \\ K_2^\circ = \frac{y p / p^\circ}{(1-x-y) p / p^\circ} \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} \frac{x}{1-x-y} = 3.00 \\ \frac{y}{1-x-y} = 0.242 \end{cases}$$

解此二元一次方程组得

$$x = 0.6713, \quad y = 0.1049$$

所以平衡混合物中各物质的量分数分别为:

$$x_A = 0.2238, \quad x_B = 0.6713, \quad x_C = 0.1049$$

在实际生产中,往往有几个乃至更多个化学反应在系统中同时进行。其中有共同物质参与的那些反应称同时反应,当同时反应达到平衡时称同时平衡。例 7-13 是同时平衡中较简单的实例。如果同时平衡中包括很多个化学反应,则是一个较复杂的反应系统。计算同时平衡系统的组成,一般分为以下三步:

① 先确定独立反应。在众多的反应中,不一定全是独立的。确定独立反应后,其他反应均可由独立反应通过代数组合表示。

② 计算独立反应的平衡常数。

③ 因为系统中同时参与几个反应的任一物质,其浓度或分压只有一个确定的值,所以通过平衡常数表示式,可列出一组多元方程,只要对这个多元方程组求解即可求得同时平衡系统的组成。

* 第五节 平衡常数的统计计算方法

以下主要讨论统计热力学中如何计算理想气体反应的平衡常数及其有关问题。

一、平衡常数的统计表达式

理想气体的 Gibbs 函数为

$$\begin{aligned} G &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \\ &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT + U_0 \\ &= -NkT \ln q' + NkT \ln N - NkT + NkT + U_0 \end{aligned}$$

即

$$G = -NkT \ln \frac{q'}{N} + U_0 \quad (7-35)^*$$

此式两端同除以物质的量 n , 则

$$G_m = -RT \ln \frac{q'}{N} + U_{0,m} \quad (7-36)$$

对处在标准状态的理想气体 B, 即 $B(T, p^*)$, 则上式为

$$G_{m,B}^* = -RT \ln \frac{q_B^*}{N} + U_m^*(B, 0K) \quad (7-37)$$

其中 q_B^* 代表标准状态下 B 的分子配分函数, 称标准配分函数; 由于统计热力学中总是选 0K 时的能级(基态)作为能量的零点, 所以 $U_m^*(B, 0K)$ 是 0K 时 1mol B 的能量。

自热力学中知道

$$\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^*$$

即

$$\sum_B \nu_B \mu_B^* = -RT \ln K^*$$

由于理想气体 B 的标准状态是 p^* 下的纯 B, 所以

$$\mu_B^* = G_{m,B}^*$$

于是上式可记作

$$\sum_B \nu_B G_{m,B}^* = -RT \ln K^*$$

将式(7-37)代入此式,得

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B \left[-RT \ln \frac{q_B^*}{N} + U_m^*(B, 0K) \right] &= -RT \ln K^* \\ -RT \sum_B \ln \left(\frac{q_B^*}{N} \right)^{\nu_B} + \sum_B \nu_B U_m^*(B, 0K) &= -RT \ln K^* \\ -RT \ln \prod_B \left(\frac{q_B^*}{N} \right)^{\nu_B} + \Delta_r U_m^*(0K) &= -RT \ln K^* \end{aligned}$$

所以

$$K^* = \prod_B \left(\frac{q_B^*}{N} \right)^{\nu_B} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_r U_m^*(0K)}{RT} \right] \quad (7-38)^*$$

此式就是平衡常数的统计表达式。其中 $\Delta_r U_m^*(0K)$ 为 0K 时化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔内能变; 标准配分函数 q_B^* 中的体积应是标准状态时 B 的体积, 即

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p^*} = \frac{NkT}{p^*} \\ \frac{q_B^*}{N} &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p^*} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \end{aligned}$$

此处核配分函数 q'_n 和电子配分函数 q'_e 均略掉了, 原因是反应前后核运动状态不变, 所以可不计 q'_n ; 而 $q'_e \approx g'_e = 1$, 故也可略去。

式(7-38)* 表明, 可以由各气体的标准配分函数计算平衡常数。不难看出, K^* 只是 T 的函数, 而与 p 无关。

例 7-14 已知反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, $\Delta_r U_m^*(0K) = 9.247 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 各气体的结构数据如下:

气 体	HI	H ₂	I ₂
$I/\text{kg} \cdot \text{m}^2$	4.284×10^{-47}	0.4544×10^{-47}	741.6×10^{-47}
ν/s^{-1}	69.24×10^{12}	134.4×10^{12}	6.4235×10^{12}

试求 298.2K 时该反应的 K^* 。

解: 根据式(7-38)

$$\begin{aligned} K^* &= \prod_B \left(\frac{q_B^*}{N} \right)^{\nu_B} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_r U_m^*(0K)}{RT} \right] \\ &= \frac{m^{3/2}(\text{H}_2) \cdot m^{3/2}(\text{I}_2)}{m^3(\text{HI})} \cdot \left[\frac{I(\text{H}_2) \cdot I(\text{I}_2)}{I^2(\text{HI})} \cdot \frac{\sigma^2(\text{HI})}{\sigma(\text{H}_2) \cdot \sigma(\text{I}_2)} \right] \\ &\quad \cdot \frac{[1 - \exp(-h\nu/kT)]^2(\text{HI})}{[1 - \exp(-h\nu/kT)](\text{H}_2) \cdot [1 - \exp(-h\nu/kT)](\text{I}_2)} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_r U_m^*(0K)}{RT} \right] \\ &= \left[\frac{M(\text{H}_2)M(\text{I}_2)}{M^2(\text{HI})} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{I(\text{H}_2)I(\text{I}_2)}{I^2(\text{HI})} \right] \cdot \left[\frac{\sigma^2(\text{HI})}{\sigma(\text{H}_2) \cdot \sigma(\text{I}_2)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \frac{[1 - \exp(-h\nu/kT)]^2(\text{HI})}{[1 - \exp(-h\nu/kT)](\text{H}_2) \cdot [1 - \exp(-h\nu/kT)](\text{I}_2)} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\circ(0\text{K})}{RT}\right] \\
= & \left[\frac{2.016 \times 10^{-3} \times 253.8 \times 10^{-3}}{(127.9 \times 10^{-3})^2}\right]^{3/2} \\
& \cdot \left[\frac{0.4544 \times 10^{-47} \times 741.6 \times 10^{-47}}{(4.284 \times 10^{-47})^2}\right] \cdot \left(\frac{1}{2 \times 2}\right) \\
& \cdot \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 69.24 \times 10^{12}}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.2}\right)\right]^2}{\left[1 - \exp\left(-\frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 134.4 \times 10^{12}}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.2}\right)\right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 6.4235 \times 10^{12}}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.2}\right)\right]} \\
& \cdot \exp\left(-\frac{9.247 \times 10^3}{8.314 \times 298.2}\right) \\
= & 0.001035
\end{aligned}$$

若用热力学方法,则先由 $\Delta_r G_m^\circ$ 数据计算反应的 $\Delta_r G_m^\circ$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r G_m^\circ(\text{I}_2, \text{g}) - 2\Delta_r G_m^\circ(\text{HI}, \text{g}) \\
&= (19.37 \times 10^3 - 2 \times 1.30 \times 10^3) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 16.77 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

然后由公式 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$ 求出 K° :

$$\begin{aligned}
K^\circ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) \\
&= \exp\left(-\frac{16.77 \times 10^3}{8.314 \times 298.2}\right) = 0.001154
\end{aligned}$$

由以上例题可以看出,直接由结构数据利用平衡常数的统计表达式(7-38)计算平衡常数是十分繁琐的。为了避免繁琐的运算,可利用自由能函数计算 K° 。

二、自由能函数与计算 K° 的表册方法

由式(7-37)知,对处在标准状态下的理想气体 B

$$\begin{aligned}
G_m^\circ(\text{B}, T) &= -RT \ln \frac{q_B^\circ}{N} + U_m^\circ(\text{B}, 0\text{K}) \\
\frac{G_m^\circ(\text{B}, T) - U_m^\circ(\text{B}, 0\text{K})}{T} &= -R \ln \frac{q_B^\circ}{N} \quad (7-39)
\end{aligned}$$

上式等号左侧分式叫做气体 B 的自由能函数。可见,自由能函数是标准配分函数的函数,即由光谱数据算出 q_B° 后,就可求出自由能函数。通常将这样求得的许多气体的自由能函数数值列成表格,以备查用。

将热力学关系式 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$ 进行如下变换,便可由各气体的自由能函数计算理想气体反应的平衡常数。

$$\begin{aligned}
-R \ln K^\circ &= \frac{\Delta_r G_m^\circ}{T} \\
&= \frac{\sum_B \nu_B G_m^\circ(\text{B}, T)}{T} \\
&= \left[\frac{\sum_B \nu_B G_m^\circ(\text{B}, T)}{T} - \frac{\sum_B \nu_B U_m^\circ(\text{B}, 0\text{K})}{T} \right] + \frac{\sum_B \nu_B U_m^\circ(\text{B}, 0\text{K})}{T}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \left[\frac{G_{\text{m}}^*(\text{B}, T) - U_{\text{m}}^*(\text{B}, 0\text{K})}{T} \right] + \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} U_{\text{m}}^*(\text{B}, 0\text{K})}{T}$$

即

$$- R \ln K^* = \Delta_{\text{r}} \left[\frac{G_{\text{m}}^*(T) - U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{m}} + \frac{\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} \quad (7-40)^*$$

其中等式右侧第一项叫作反应的摩尔自由能函数增量,它等于各气体自由能函数的代数和; $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 为0K时反应的标准摩尔内能变,是与反应温度无关的常数。式(7-40)表明,只需由手册中查出各气体的自由能函数值,就可方便地计算 K^* 。

例 7-15 已知反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K}) = 9.247 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试利用自由能函数计算该反应 298.2K 时的 K^* 。

解: 由手册查得 298.2K 时,各气体的自由能函数值如下:

气体:	HI(g)	H ₂ (g)	I ₂ (g)
$\frac{G_{\text{m}}^*(T) - U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	-177.44	-102.17	-226.69

据式(7-40)*

$$\begin{aligned} -R \ln K^* &= \Delta_{\text{r}} \left[\frac{G_{\text{m}}^*(T) - U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{m}} + \frac{\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} \\ &= \frac{G_{\text{m}}^*(\text{H}_2, T) - U_{\text{m}}^*(\text{H}_2, 0\text{K})}{T} + \frac{G_{\text{m}}^*(\text{I}_2, T) - U_{\text{m}}^*(\text{I}_2, 0\text{K})}{T} \\ &\quad - \frac{G_{\text{m}}^*(\text{HI}, T) - U_{\text{m}}^*(\text{HI}, 0\text{K})}{T} \times 2 + \frac{\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})}{T} \\ &= \left(-102.17 - 226.69 + 2 \times 177.44 + \frac{9247}{298.2} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 57.03 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以

$$K^* = \exp \left(-\frac{57.03}{8.314} \right) = 0.001049$$

与例 7-14 相比,可以看出,用自由能函数计算 K^* 要简单得多。不论用哪种方法计算,都知道 0K 时反应的标准内能变 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 。以下介绍 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 的计算方法。

三、 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 的计算方法

计算 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 通常有以下三种方法:

(1) 量热法

由热力学可知

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^* = \Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^* + \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \cdot RT$$

在 0K 时

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^*(0\text{K}) = \Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$$

因此 $\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K})$ 就是 0K 时的标准反应热。据 Kirchhoff 定律

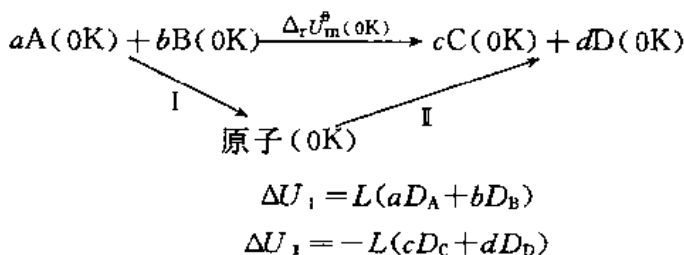
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^*(T) &= \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^*(0\text{K}) + \int_{0\text{K}}^T \Delta_{\text{r}} C_{p, \text{m}} dT \\ &= \Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^*(0\text{K}) + \int_{0\text{K}}^T \Delta_{\text{r}} C_{p, \text{m}} dT \end{aligned}$$

$$\Delta_r U_m^*(0K) = \Delta_r H_m^*(T) - \int_{0K}^T \Delta_r C_{p,m} dT \quad (7-41)^*$$

可见,只要知道一个温度(通常为 298.15K)下的反应热 $\Delta_r H_m^*(T)$,再有充分的 $C_{p,m}$ 数据,就可由上式求得 $\Delta_r U_m^*(0K)$ 。

(2) 光谱离解能法

分子的离解能是指组成分子各原子都处在基态时的能量与分子基态能量之差,用符号 D 表示。例如,过程 $H_2(\text{基态}) \rightarrow 2H(\text{基态})$ 的能量差 $\Delta\epsilon$ 即是 H_2 的离解能 $D(H_2)$ 。设 p° 下任意反应



其中 L 是 Avogadro 常数,所以

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^*(0K) &= \Delta U_I + \Delta U_{II} \\ &= L(aD_A + bD_B - cD_C - dD_D) \end{aligned} \quad (7-42)$$

写成一般化公式,对任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$

$$\Delta_r U_m^*(0K) = -L \sum_B \nu_B D_B \quad (7-43)^*$$

此结果可用图 7-6 表示。

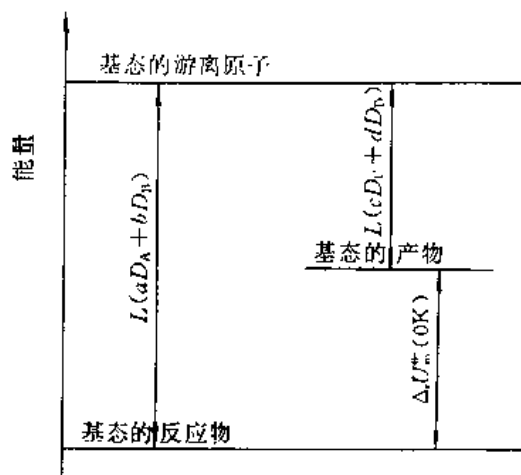


图 7-6 由离解能求 $\Delta_r U_m^*(0K)$

对子双原子分子,目前已积累了相当丰富的数据,可由这些数据,用式(7-43)* 求取 $\Delta_r U_m^*(0K)$ 。

(3) 热焓函数法

据式(4-67)

$$\begin{aligned}
 H &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \\
 &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkT + U_0
 \end{aligned}$$

对于处于状态 (T, p^*) 下的 1mol 理想气体 B, 上式为:

$$H_m^*(B, T) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_B^*}{\partial T} \right)_{V,N} + RT + U_m^*(B, 0K)$$

即
$$H_m^*(B, T) - U_m^*(B, 0K) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_B^*}{\partial T} \right)_{V,N} + RT \quad (7-44)$$

其中 $[H_m^*(B, T) - U_m^*(B, 0K)]$ 叫 B 的热焓函数, 它只是温度的函数。由上式可知, 根据光谱数据, 可通过标准配分函数 q_B^* 算出各种物质在不同温度下的热焓函数值, 这样算得的热焓函数值已列成表, 可以查用。

显然, 化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的摩尔热焓函数增量为

$$\begin{aligned}
 \Delta_r [H_m^*(T) - U_m^*(0, K)]_m &= \sum_B \nu_B [H_m^*(B, T) - U_m^*(B, 0K)] \\
 &= \sum_B \nu_B H_m^*(B, T) - \sum_B \nu_B U_m^*(B, 0K) \\
 &= \Delta_r H_m^*(T) - \Delta_r U_m^*(0K)
 \end{aligned}$$

其中 $\Delta_r H_m^*(T)$ 是温度为 T 时反应的标准摩尔焓变, $\Delta_r U_m^*(0K)$ 为 0K 时反应的标准摩尔内能变。上式可写作

$$\Delta_r U_m^*(0K) = \Delta_r H_m^*(T) - \Delta_r [H_m^*(T) - U_m^*(0K)]_m \quad (7-45)^*$$

此式表明, 只要知道了某一温度下的反应热和反应的热焓函数增量, 即可计算出 $\Delta_r U_m^*(0K)$ 。通常, 用 298.15K 时各物质的生成焓及热焓函数数据求 $\Delta_r U_m^*(0K)$ 。

例 7-16 由手册查得: 700K 时 $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}), \text{CO}(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的自由能函数分别为 $-211.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, -126.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, -192.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, -184.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。另外还查得: 298.2K 时 $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}), \text{CO}(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成焓分别为 $-393.51 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, 0, -110.52 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, -241.83 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; 298.2K 时各气体的热焓函数分别为 $9.364 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, 8.468 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, 8.673 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, 9.910 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算水煤气反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 700K 时的 K^\ominus 。

解: 先由 298.2K 时的数据求 $\Delta_r U_m^*(0K)$, 根据式 (7-45)*

$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m^*(0K) &= \Delta_r H_m^*(298.2K) - \Delta_r [H_m^*(298.2K) - U_m^*(0K)]_m \\
 &= \Delta_r H_m^*(\text{CO}_2) + \Delta_r H_m^*(\text{H}_2) - \Delta_r H_m^*(\text{CO}) \\
 &\quad - \Delta_r H_m^*(\text{H}_2\text{O}) - [H_m^*(298.2K) - U_m^*(0K)](\text{CO}_2) \\
 &\quad - [H_m^*(298.2K) - U_m^*(0K)](\text{H}_2) + [H_m^*(298.2K) \\
 &\quad - U_m^*(0K)](\text{CO}) + [H_m^*(298.2K) - U_m^*(0K)](\text{H}_2\text{O}) \\
 &= (-393.51 \times 10^3 + 0 + 110.52 \times 10^3 \\
 &\quad + 241.83 \times 10^3 - 9.364 \times 10^3 - 8.468 \times 10^3
 \end{aligned}$$

$$+ 8.673 \times 10^3 + 9.910 \times 10^3] \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -40.41 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

700K 时此反应的摩尔自由能函数增量为

$$\begin{aligned} \Delta_r \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right] &= \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{CO}_2} + \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{H}_2} \\ &\quad - \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{CO}} - \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right]_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= [-211.86 + (-126.6) - (-192.6) - (-184.2)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 38.34 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ -R \ln K^* &= \Delta_r \left[\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0\text{K})}{T} \right] - \frac{\Delta_r U_m^*(0\text{K})}{T} \\ &= \left(38.34 + \frac{-40.41 \times 10^3}{700} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -19.39 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

所以 $K^* = e^{19.39/8.314} = 10.30$

其他温度下的 K^* 也可用类似的方法求得。

表 7-1 列出了各种温度下反应 $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ 的 K^* 的计算值与实测值。可以看出, 统计热力学的计算结果能与实验较好地符合。有些反应的平衡常数难于实验测定, 例如 H_2 的离解常数, 在这种情况下, 还是计算值可靠。如 H_2 在 2000K 时的离解度, 实验值有 0.17%, 0.63% 和 100% 三个, 而计算值为 0.086%。

表 7-1 $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ 的 K^*

T/K	K^* (计算值)	K^* (实验值)
1073	0.0113	0.0114
1173	0.0479	0.0474
1273	0.165	0.165
1373	0.497	0.492
1473	1.22	1.23

总之, 利用统计热力学的计算方法可以计算各个温度下的平衡常数, 这种计算结果一般比实验值精确可靠。但是对于复杂的多原子分子, 往往由于缺乏振动频率等数据, 这种方法的应用受到限制。目前此法主要应用于简单结构的低压气体反应。

第六节 各种因素对于化学平衡的影响

在一定条件下, 一个化学平衡的位置是确定的。若改变平衡系统的某些条件, 往往将

打破平衡,结果平衡位置发生变化,这一现象称做平衡移动。平衡移动问题是生产部门十分关心的问题之一。人们总是希望平衡能向着自己需要的方向移动。例如,对于产生产品的反应,希望平衡位置尽可能靠近产物一侧;而对于副反应,则希望平衡位置尽可能靠近反应物一侧。为了达到此目的,就必须了解各种人为可控制因素如何影响化学平衡。

一、平衡移动问题的共性

任何一个平衡移动过程,都可用图 7-7 表示。起初,系统处于平衡状态 1,此时 $\Delta_r G_{m,1} = 0$ 。若突然改变某个可人为控制的因素 F (如 T, p 等),则系统变化到一个“新状态”。这个状态代表单独改变 F 之后系统的瞬时情况。由于 F 改变极快,系统中还未来得及发生化学反应及其他物质变化,即此时系统的组成仍保持状态 1 的情况,因此“新状态”在热力学上未必是平衡状态。设此时化学反应的摩尔 Gibbs 函数变为 $\Delta_r G_m$ 。若 $\Delta_r G_m < 0$,则反应将正向进行直到新的平衡状态 2,称平衡右移;若 $\Delta_r G_m > 0$,反应将逆向进行直到新的平衡状态 2,称平衡左移;若 $\Delta_r G_m = 0$,表明 F 改变之后,系统仍处于平衡状态,即因素 F 对平衡没有影响。

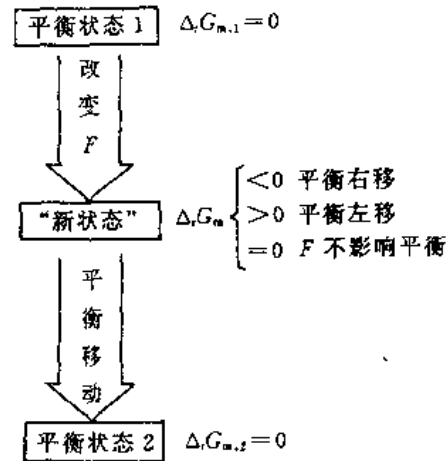


图 7-7 平衡移动问题的共性示意图

可见,所有平衡移动问题,实质上都是“新状态”时 $\Delta_r G_m$ 的计算问题,即平衡移动是一个化学反应方向问题。只要我们抓住这个关键,一切平衡移动问题都不难解决。

设 J 和 K^\ominus 分别代表“新状态”时的活度积和平衡常数, T 是此时系统的温度,据化学反应等温式得

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus}$$

因此,求取 $\Delta_r G_m$ 的关键是正确计算“新状态”时的 J 和 K^\ominus ,只要确定了两者的相对大小,即可判断平衡如何移动,即:

$$J \begin{cases} < K^\ominus & \text{平衡右移} \\ > K^\ominus & \text{平衡左移} \\ = K^\ominus & \text{平衡不移动} \end{cases} \quad (7-46)$$

以下根据此式分别讨论温度、压力、惰性气体及浓度诸因素对于化学平衡的影响。

二、温度对于化学平衡的影响

温度对于平衡常数的影响已在第三节中详细讨论过。当反应系统处于平衡状态 1 时, $\Delta_r G_{m,1} = 0$ 。若改变此系统的温度,根据化学反应等温式,“新状态”时的 $\Delta_r G_m$ 将由于平衡常数改变而不等于 $\Delta_r G_{m,1}$,即 $\Delta_r G_m \neq 0$,从而使平衡移动,因此,温度对于化学平衡的影响是通过改变平衡常数来实现的。下面我们以理想气体反应为例讨论这种影响。

有一理想气体平衡混合物处于状态 1 (T_1, p, x_B, x_C, \dots), 此时反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的摩尔 Gibbs 函数变等于 0

$$\Delta_r G_{m,1} = 0$$

由化学反应等温式知

$$J_1 = K_1^* \quad (7-47)$$

现在单独将温度改变为 T_2 , 则系统的“新状态”为 T_2, p, x_B, x_C, \dots 。由于总压 p 及组成没有改变, 所以各气体的分压也没有变化, 因而此时的 J 不变, 但平衡常数 K^* 却改变了,

$$J = J_1 \\ K^* \neq K_1^*$$

与式(7-47)相联系, 得

$$J \neq K^*$$

于是将有反应发生, 使平衡移动。具体讨论如下:

(1) 若是吸热反应, 升高温度使平衡常数增大

$$J = J_1 \\ K^* > K_1^*$$

所以

$$J < K^*$$

在“新状态”下反应正向进行, 即平衡右移。因此, 升高温度, 平衡向吸热方向移动。

(2) 若是放热反应, 则升高温度使平衡常数减小,

$$J = J_1 \\ K^* < K_1^*$$

所以

$$J > K^*$$

表明平衡左移。反之, 降低温度将使平衡右移。因此, 降低温度, 平衡向放热方向移动。

对于非理想气体反应和溶液反应, 温度除影响平衡常数 K^* 以外, 也影响 J , 情况比理想气体反应复杂, 但上述两个结论仍能适用。

三、压力对于化学平衡的影响

下面以理想气体反应为例讨论压力对化学平衡的影响。在化学反应等温式 $\Delta_r G_m = RT \ln(J/K^*)$ 中, K^* 不受压力的影响, 所以压力对于化学平衡的影响是通过改变 J 来实现的。

$$J = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{x_B p}{p^*} \right)^{\nu_B}$$

即

$$J = \prod_B \left(\frac{x_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \cdot p^{\sum \nu_B} \quad (7-48)$$

此式表明, 改变反应压力 p 有可能使 J 值变化。

当理想气体反应系统处于平衡状态 1 (T, p_1, x_B, x_C, \dots) 时

$$J_1 = K_1^*$$

若单独将压力改变为 p_2 , “新状态” (T, p_2, x_B, x_C, \dots) 下的 J 和 K^* 具体讨论如下:

(1) 若 $\sum_B \nu_B < 0$, 即减分子反应。据式(7-48), 增大压力将使 J 减小, 而 K° 不变, 即

$$J < J_1$$
$$K^\circ = K_1^\circ$$

所以

$$J < K^\circ$$

表明平衡右移。因此, 增大压力使理想气体化学平衡向减分子方向移动。

(2) 若 $\sum_B \nu_B > 0$, 即增分子反应。增大压力将使 J 增大, 而 K° 不变, 即

$$J > J_1$$
$$K^\circ = K_1^\circ$$

所以

$$J > K^\circ$$

表明平衡左移。反之, 减小压力将使平衡右移。因此, 减小压力使理想气体化学平衡向增分子方向移动。

(3) 若 $\sum_B \nu_B = 0$, 即等分子反应。当压力改变时, J 和 K° 均不发生变化

$$J = J_1$$
$$K^\circ = K_1^\circ$$

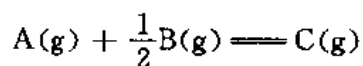
所以

$$J = K^\circ$$

表明改变压力后系统仍处于平衡状态, 即平衡不移动。因此, 压力不影响等分子的理想气体化学平衡。

压力对于理想气体化学平衡的上述影响规律, 也适用于低压下的实际气体反应。但对高压气相反应, 压力对 J 的影响要复杂一些, 在处理这类问题时, 不宜简单地套用上面三个结论, 只能通过具体比较“新状态”时的 J 和 K° 来判断。

例 7-17 在 800K, 101325Pa 下, 气相反应



达到平衡, 试讨论在下列条件下平衡将如何移动:

(1) 在等温下将系统压力增大到 1013250Pa;

(2) 在等温下将系统压力增大到 $400 \times 101325\text{Pa}$, 已知此压力下 $\gamma_C / (\gamma_A \gamma_B^{1/2}) = 20$ 。

解: (1) 显然, 在 101325~1013250Pa 的较低压力范围内, 可近似作为理想气体反应。在初态时

$$J_1 = K_1^\circ$$

增大压力后, 由于总压增大为原来的 10 倍, 所以“新状态”下每种气体的分压均增大为原来的 10 倍

$$J = J_1 \cdot 10^{(1-1-1/2)} = 10^{-1/2} J_1 = \frac{K_1^\circ}{\sqrt{10}}$$

改变压力后平衡常数不发生变化, 即

$$K^\circ = K_1^\circ$$

比较以上两式得, $J < K^\circ$, 因此平衡右移, 与“增大压力使平衡向减分子方向移动”的规律相符。此结果表明, 在处理低压气体反应时, 不必具体比较“新状态”的 J 与 K° 而直接套用上述结论即可。

(2)当压力增大到 $400 \times 101325 \text{ Pa}$ 时,不再是理想气体反应,应具体比较 J 与 K^\ominus 的相对大小。在初始状态时

$$J_1 = K_1^\ominus$$

而在“新状态”下,每种气体的分压均增大为初态的 400 倍,而逸度将分别增大为原来的 $400\gamma_A, 400\gamma_B, 400\gamma_C$ 倍,所以

$$\begin{aligned} J &= J_1 \cdot \frac{400\gamma_C}{400\gamma_A(400\gamma_B)^{1/2}} = J_1(400)^{-1/2} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A\gamma_B^{1/2}} \\ &= J_1(400)^{-1/2} \cdot 20 = J_1 \end{aligned}$$

改变压力后平衡常数不发生变化,即

$$K^\ominus = K_1^\ominus$$

所以,“新状态”下 $J=K^\ominus$,因此增大压力后平衡不发生移动。

对于溶液反应,由于当压力单独改变时,各物质的活度只发生极微小的变化,即 J 的变化甚微。因此,在压力改变不很大时,常常忽略压力对溶液反应平衡的影响。

四、惰性气体对于化学平衡的影响

在化学反应系统中,常存在某些不参与化学反应的气体,称惰性气体。下面只讨论惰性气体对理想气体反应平衡的影响。

有一个理想气体平衡混合物,在保持总压不变的情况下往系统中加惰性气体,系统的体积变大,在“新状态”下,参与反应的各气体的分压都减小了同样倍数,这与减小反应系统的总压等效。因而在定压下加入惰性气体,相当于减小压力,加惰性气体,使理想气体反应平衡向着增分子方向移动,对于等分子反应不产生影响。加惰性气体使平衡移动是通过改变 J 实现的,因为 K^\ominus 不受惰性气体的影响。

若理想气体反应在某刚性容器中达到平衡,加入惰性气体,总压升高,但在“新状态”下各气体的分压并不发生变化,因而 J 保持不变,即 $J=J_1$,因为 $K^\ominus=K_1^\ominus$,所以 $J=K^\ominus$,因此平衡不发生移动。即等容下加入惰性气体,对理想气体反应平衡不产生影响。

例如,在某温度下,低压气相反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ 达到平衡,此时压力为 p ,若将此混合气体压缩至 $2p$,则由于 $\sum \nu_B < 0$,使平衡右移,使系统中的 SO_3 含量提高;若在等容的情况下往原平衡系统中加入 $\text{N}_2(\text{g})$,使压力升高到 $2p$,平衡却不发生移动,系统中 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的物质的量不发生改变。

五、浓度对于化学平衡的影响

改变反应系统中某些物质的浓度时,能使 J 值改变,此改变浓度将影响平衡。由于反应物的计量数 $\nu_B < 0$,而产物的 $\nu_B > 0$,因而据 $J = \frac{p_B^{\nu_B}}{p_A^{\nu_A}}$ 知:当添加反应物或取出产物后, J 值变小。某平衡混合物中

$$J_1 = K_1^\ominus$$

当往系统中添加反应物或从系统中取走产物时,在“新状态”下, J 值减小而 K^\ominus 值不变,即

$$J < J_1$$

$$K^{\circ} = K_1^{\circ}$$

$$J < K^{\circ}$$

所以

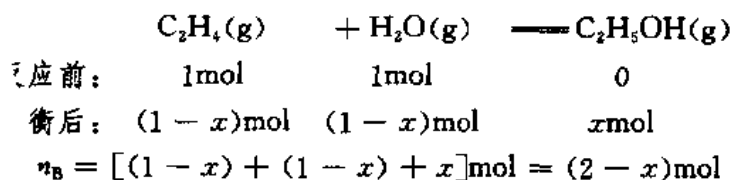
于是反应将进一步正向进行,生成更多的产物。这表明,添加反应物或取走产物,使平衡右移。这两种措施都可使平衡右移,但具体做法及效果却大不相同,以下分别予以讨论。

1. 添加反应物

设一均相反应 $A+B \rightleftharpoons C$ 已达平衡,若反应物 A 和 B 以等物质的量投料,则二者的转化率相同。现往平衡系统中添加 A,则反应进一步正向进行,达到新的平衡,结果使产物 C 的量增多,反应物 B 的量减少。因此,往平衡系统中添加某种反应物后可提高其他反应物的转化率。这一点在生产中被广泛应用。任何一个生产过程,不仅要多出产品而且还要降低成本,人们总希望那些价格昂贵的原料的转化率最大限度的提高,因此,一般生产过程都不按理论比投料,而是让廉价易得的反应物过量,以提高那些昂贵反应物的转化率。

例 7-1 在 773K 时反应 $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ 的 $K^{\circ} = 0.01505$, 试计算在 773K 1013250Pa 下,以下两种情况时乙烯的转化率:(1) $C_2H_4(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的投料均为 1mol (2) $C_2H_4(g)$ 投料 1mol, $H_2O(g)$ 投料 10mol。并将(1)和(2)加以比较。

解:(1)



$$\begin{aligned}
 K^{\circ} &= \frac{\frac{x}{2-x} \frac{p}{p^{\circ}}}{\left(\frac{1-x}{2-x} \frac{p}{p^{\circ}}\right)^2} = \frac{x(2-x)p^{\circ}}{(1-x)^2 p} \\
 &= \frac{x(2-x) \times 101325}{(1-x)^2 \times 1013250} = 0.01505
 \end{aligned}$$

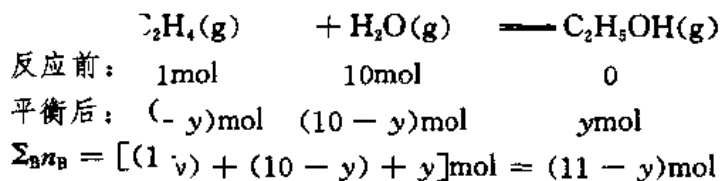
即

$$x^2 - 2x + 0.1308 = 0$$

$$x = 0.0677$$

即平衡后生成 C_2H_5OH 0.0677mol, 乙烯的转化率为 6.77%。

(2)



$$\begin{aligned}
 K^{\circ} &= \frac{\frac{y}{11-y} \frac{p}{p^{\circ}}}{\left(\frac{1-y}{11-y}\right) \left(\frac{10-y}{11-y} \frac{p}{p^{\circ}}\right)} = \frac{y(11-y)p^{\circ}}{(1-y)(11-y)p} \\
 &= \frac{y(11-y) \times 101325}{(1-y)(11-y) \times 1013250} = 0.01505
 \end{aligned}$$

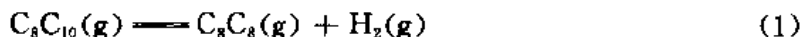
$$\begin{aligned} \text{即} \quad & y^2 - 11y + 1.308 = 0 \\ & y = 0.120 \end{aligned}$$

即平衡后生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ 0.120mol , 乙烯的转化率为 12.0% 。

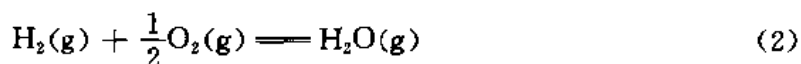
此例中, (2) 相当于向 (1) 的平衡系统中又添加了 $9\text{molH}_2\text{O}(\text{g})$ 。计算结果证实, 平衡向着生成产物 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的方向移动了, 乙烯的转化率较 (1) 有所提高。

2. 取走产物

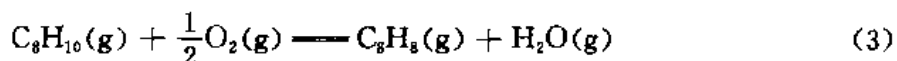
从平衡混合物中取走某种产物, 可使反应正向进行。如果某种产物在平衡系统中单独存在 (例如纯气体), 则可用人工方法容易地将该产物取走。例如: 某容器内 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 达分解平衡, 只需接一根管子即可将 $\text{CO}_2(\text{g})$ 取走。但是这种情况较少见, 在气相反应和溶液反应中, 都是产物与反应物均相混合, 欲单独取走某些产物是困难的。如果我们在系统中另外添加一个 K^\ominus 值很大 (即进行程度很高) 的反应, 这个反应恰能消耗掉前一个反应的某种产物 (当然不能是我们所需要的产品), 则前一个反应的平衡遭到破坏, 反应将进一步正向进行。这种用一个进行程度很大的反应带动另一个进行程度较小的反应, 使之平衡右移从而获得更多产品的方法称为反应的耦合。例如, 乙苯脱氢制取苯乙烯的反应



在 298K 时, $K_1^\ominus = 2.7 \times 10^{-15}$ 。由此可见反应 (1) 进行程度极小, 以致几乎觉察不出有苯乙烯生成。而 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 合成水的反应



在 298K 时 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -228.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 很负, $K_2^\ominus \approx 1.26 \times 10^{40}$ 。可见反应 (2) 进行程度如此之大, 以致可认为反应是进行到底的, 因此, 只需往反应 (1) 的平衡系统中加入 $\text{O}_2(\text{g})$, 就会发生反应耦合; 反应 (2) 发生, 从而带动反应 (1) 正向进行。从整体上看, 系统中发生的反应是:



$$K_3^\ominus = (2.7 \times 10^{-15}) \times (1.26 \times 10^{40}) = 3.4 \times 10^{25}$$

反应 (3) 是乙苯氧化脱氢反应, 进行程度远远大于反应 (1), 几乎可以认为乙苯完全变为苯乙烯, 因此, 可用反应 (3) 制取苯乙烯, 它可以看作是反应 (2) 与反应 (1) 耦合的结果。

反应耦合的方法在尝试设计新的合成路线时, 常常是有用的。类似的例子很多, 不再一一例举。总之, 反应的耦合, 实际上是利用一个进行程度很高的反应减少另一个难以进行的反应的某种产物, 从而使这个难进行的反应平衡右移, 获得更多人们所希望的产物。

以上我们分别讨论了各种人为可控制因素对于化学平衡的影响。从中可以发现, 平衡移动是有统一规律的: 当某一因素变化时, 平衡移动总是朝着抵消这种变化的方向。具体说, 如果人为地升高了反应温度, 反应系统本身将力图把温度再降下来, 因此平衡将向着吸热的方向移动; 如果增加了反应压力, 反应系统本身就力图把压力降低, 因此平衡向着减分子方向移动; 如果增加了反应物的浓度, 反应系统就力图减少反应物浓度, 从而平衡向着生成产物的方向移动。总之, 当人们改变平衡系统的状态后, 化学反应系统本身总是力图保持其原来的状态, 这类似于物理学中的惯性行为, 故可称为“化学反应的惯性”。这

个统一规律最早由 A. L. Lechatelier 提出,人们称之为 Lechatelier 原理,即任何处于化学平衡的系统,由于确定平衡的某一因素的改变,平衡就向减弱这个改变的方向移动。

习 题

1. 298.2K 时,有潮湿空气与 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 接触,试问空气的湿度应等于多少,才能使 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

- (1) 不发生变化;
- (2) 失去水分(即风化);
- (3) 吸收水分(即潮解)?

若用 A 代表 Na_2HPO_4 ,已知每两种盐 $\text{A} \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{A} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ 平衡共存时的水蒸气压分别为 2.547kPa, 1.935kPa 和 1.037kPa, 298.2K 时纯水的蒸气压为 3.171kPa。

2. 反应 $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) = 19290\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,若参加反应的气体是由 10% CH_4 , 80% H_2 和 10% N_2 (体积分数)所组成,试问在 $T = 1000\text{K}$ 及 $p = 101325\text{Pa}$ 时能否有甲烷生成。

3. 已知 298.2K 时反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 1.013 \times 10^{40}$,此温度下水的蒸气压为 3171Pa,水的密度为 $997\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试求 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298.2\text{K})$ 。

4. 已知反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$ 在 1000K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $1.929 \times 10^4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 参加反应的气相中物质的量分数为: 10% CH_4 , 80% H_2 , 10% N_2 , 在 1000K, 101325Pa 下上述反应能否正向进行?

(2) 若(1)中保持 $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2)$ 不变,使 N_2 含量增至 55%,问 1000K, 10132.5Pa 下反应能否正向进行? 若保持三种气体比例不变而使反应正向进行,总压需为多大?

5. 在 293K 时 1dm^3 水中能溶解 0.878dm^3 的 $\text{CO}_2(\text{g})$,而在 303K 时能溶解 0.665dm^3 (气体体积均按 273K, 101325Pa 情况下计)。

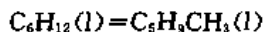
(1) 求 $1\text{mol CO}_2(\text{g})$ 在水中的溶解热是多少? 该计算做了什么近似?

(2) 如果 293K 时 1dm^3 的纯水的热容 $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4184\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 而 1dm^3 溶液的热容 $C_p(\text{sln}) = 4185.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$,试求 $1\text{mol CO}_2(\text{g})$ 在 293K 时的热容 $C_p(\text{CO}_2)$ 。

6. 已知 $\text{Br}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 分别为 $30.71\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3.14\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

- (1) 计算液态溴在 298K 时的蒸气压;
- (2) 近似计算溴在 323K 时的蒸气压;
- (3) 近似计算 101325Pa 下液态溴的沸点。

7. 环己烷和甲基环戊烷之间有异构化作用

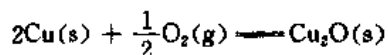


该异构化反应的平衡常数与温度的关系为:

$$\ln K^\ominus = 4.814 - \frac{2059}{T/\text{K}}$$

试求 298K 时异构化反应的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

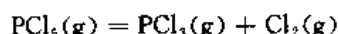
8. 通常钢瓶中所装的压缩 N_2 ,常含有少量 O_2 。在实验室中如欲除去 O_2 ,可将气体通过高温下的铜粉,使发生如下反应:



已知该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -166.73 + 0.06301T/\text{K}$,若在 873.2K 时使反应达到平衡,试问经此纯化后,在氮气中剩余氧的浓度为多少?

9. 反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 在 475°C , $p = 300 \times 101325\text{Pa}$ 时 $K^* = 0.00504$, $\Pi_{\text{B}}^{\text{B}} = 0.76$. 若起始混合物含有 18% N_2 , 72% H_2 以及 10% 的惰性气体(物质的量分数), 求 NH_3 的产率。

10. PCl_5 的分解反应为



在 523.2K , 101325Pa 下到达平衡, 测得平衡混合物的密度为 $2.695\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算:

(1) $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度;

(2) 反应的 K^* ;

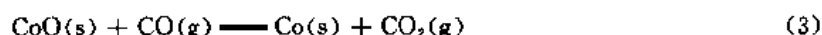
(3) 该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

11. 在 8°C 时, 将 $0.13\text{mol N}_2\text{O}_4$ 溶于 $1\text{dm}^3 \text{CHCl}_3$ 中, 进行分解反应。平衡时, 有 0.45% 的 N_2O_4 分解为 NO_2 , 试计算 850mL CHCl_3 中溶有 $0.050\text{mol N}_2\text{O}_4$ 时溶液的平衡组成。

12. 723K 时, 将 $0.1\text{mol H}_2(\text{g})$ 和 $0.2\text{mol CO}_2(\text{g})$ 通过抽空的瓶中, 发生如下反应:



平衡后的总压力为 50663Pa , 经分析其中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量分数为 0.10, 今在容器中加入过量的 $\text{CoO}(\text{s})$ 和 $\text{Co}(\text{s})$, 则容器中又增加了如下平衡:



经分析此时容器中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量分数为 0.30, 试计算 K_1^* , K_2^* , K_3^* 。

13. 反应①: $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

反应②: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

已知在 323K 各自平衡时, 反应①的离解压为 4000Pa , 反应②的水蒸气压力为 6052Pa 。试计算由 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 所组成的系统在平衡时二氧化碳的分压。

14. 873K 和 101325Pa 下, 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡, 若把压力从 p^* 提高到 $50p^*$

(1) 若各气体均为理想气体, 平衡有无变化?

(2) 若各气体的逸度系数为 $\gamma(\text{CO}_2) = 1.09$, $\gamma(\text{H}_2) = 1.10$, $\gamma(\text{CO}) = 1.23$, $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$, 平衡有无变化?

15. 在某一温度下, 有一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在 101325Pa 下的体积为 1dm^3 , 在该情况下 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度设为 50%, 说明在下列情况中, PCl_5 的离解度是增加, 减小, 还是不变。

(1) 使气体的总压力减低, 直到体积增加到 2dm^3 ;

(2) 通入氮气, 使体积增加到 2dm^3 , 而压力仍为 101325Pa ;

(3) 通入氮气, 使压力增加到 202650Pa , 而体积仍维持为 1dm^3 ;

(4) 通入氯气, 使压力增加到 202650Pa , 而体积仍维持为 1dm^3 。

16. 潮湿的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 于 383K 时在空气流中干燥去水, 计算空气中 CO_2 的分压为多大才能防止 Ag_2CO_3 分解。已知各物质的热容及 298K 时的 S_m^\ominus 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 如下:

	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus / \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:	167.36	121.75	213.80
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:	-501.662	-30.585	-393.514
$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:	109.62	65.69	37.66

17. 在各不同温度下, 系统 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡压力和纯水的饱和蒸

气压如下:

$t/^\circ\text{C}$:	50	55	60	65
p/Pa :	10666	14532	19865	27198
$p^*(\text{H}_2\text{O})/\text{Pa}$:	12266	15732	19865	25064

由于 CaSO_4 在水中的溶解度很小, 可以认为饱和溶液的蒸气压与纯水的相等。

(1) 在一个预先抽成真空的密闭容器中, 将二水化合物从 50°C 加热到 65°C , 会观察到什么现象? 为什么?

(2) 当 CaSO_4 溶液在 65°C 蒸发时, 会分离出什么固相? 在 55°C 蒸发时又如何? 为什么?

(3) 在 55°C 蒸发, 当溶液饱和时, 如果加入足够量的 CaCl 使它的蒸气压降低 10%, 会分离出什么固相? 为什么?

18. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在不同温度下的分解压为:

$t/^\circ\text{C}$:	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
分解压 p^* :	0.000096	0.00242	0.0292	0.220	1.000	3.871	11.50	23.68

(1) 绘出 $p-T$ 图, 指出各区中的相态;

(2) 在石灰窑中烧生石灰时, 若窑中气体不与外界对流, 窑的温度至少应维持在多少度?

(3) 若用焦炭作燃料, 通入空气的量适能使所有的焦炭燃烧为 CO_2 , 燃烧后的气体从窑顶逸出。从纯热力学角度来讲, 窑温至少应维持在多少度? 为了保持生产正常进行, 实际的窑温应控制在多少度?

19. 298K 时纯 $\text{I}_2(\text{s})$ 的蒸气压为 40.7Pa , $\text{I}_2(\text{s})$ 在水中溶解度为 $1.32\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。若以浓度为 $1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律的 I_2 的水溶液为标准状态, 试计算此溶液中碘的标准生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

20. 已知 298K 时如下各物质的生成 Gibbs 函数数据:

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G_m^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:	-134.252	-394.384	-228.593	-237.191

(1) 求 298K 时反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数;

(2) 试计算 298K 时水的蒸气压;

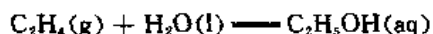
(3) 将各分压为 101325Pa 的 CO , CO_2 , H_2 混合气体与过量的水接触, 在 298K 时达到平衡时各气体的分压为多少? (体积固定)

21. 试证明: 气相反应 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ 的平衡常数 $K^*(\text{g})$ 与该反应在溶液中进行的平衡常数 $K^*(\text{sln})$

的关系为: $\frac{K^*(\text{g})}{K^*(\text{sln})} = \frac{k_c^2}{k_A \cdot k_B}$

其中 k_A, k_B, k_C 分别为 A, B, C 溶于该溶剂中的 Henry 常数。

22. 在催化剂作用下, 将乙烯气体通过水柱生成乙醇水溶液, 其反应式如下:



已知 298K 时纯乙醇的饱和蒸气压为 7599Pa , 它的标准态溶液 ($c = 1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 的平衡蒸气压为 533Pa , 各反应物质的 $\Delta_f G_m^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
-174.77	-237.19	68.18

求此反应的平衡常数。

23. 已知反应 $A \rightarrow B$ 在 273K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 且 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度的关系为:

$$\Delta_r S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.5 - 2.59 \ln(T/\text{K}),$$

(1) 试导出平衡常数与温度的具体函数关系 $K^* = f(T)$;

(2) 求 373K 时该反应的 K^* 。

24. 已知反应: $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 373.2K 时 $K^* = 0.231$,

(1) 在 373.2K, 10dm^3 的一容器中含有 0.10mol 的 Na_2CO_3 和 0.2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 试计算最少需往此容器中通入多少摩尔 $\text{CO}_2(\text{g})$ 才能使 Na_2CO_3 全部变为 NaHCO_3 ;

(2) 在 373.2K, 10dm^3 的容器中放置有 0.10mol 的 Na_2CO_3 和 0.2mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 0.2mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 试计算达到平衡后的总压力以及 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的物质的量各为多少?

(3) 在 373.2K, 101325Pa 下欲干燥潮湿的 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, 在 NaHCO_3 上面通过 CO_2 和水蒸气的气流, 试问此气体混合物中水蒸气分压为多少才能防止 NaHCO_3 在干燥过程中不分解为 Na_2CO_3 ?

25. 今有下列五种物质组成一个平衡系统: $\text{FeO}(\text{s}), \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}), \text{Fe}(\text{s}), \text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。设气体不溶于固相内, 各固体间不形成固溶体。从手册中查得 298.2K 时各物质的下列数据:

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe(s)	0	0	25.1
FeO(s)	-266.5	-244.3	43.5
Fe ₃ O ₄ (s)	-1117.1	-1014.2	152.3
CO(g)	-110.5	-137.2	29.3
CO ₂ (g)	-393.7	-394.6	37.2

(1) 试用相律求此平衡系统的自由度, 并举出两套合适的独立变量;

(2) 试证明此平衡系统在压力为 101325Pa 时的平衡温度约为 1120K。

26. 298K 时将 1mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 与 0.091mol 乙醛 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$ 混合, 所得溶液的体积为 0.063dm^3 。当反应达平衡后, 90.72% 的乙醛依下式反应:



(1) 若溶液为理想稀薄溶液, 计算平衡常数 K^* (组成单位用 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

(2) 若将溶液用 0.300dm^3 的惰性溶剂冲稀, 试求乙醛的转化率。

27. 在 800K 的容器内, 将 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{ZnO}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{l})$ 作用达到平衡。已知反应 $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 232000 - 160T/\text{K}$, 并且液态 $\text{Zn}(\text{l})$ 的沸点为 1179K, 气化热为 $22.252\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问平衡系统中 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 两种气体的物质的量的比为多少?

28. 某稀溶液中, 溶质 B 的质量摩尔浓度为 b_B , 溶剂的沸点升高常数为 K_b 。而溶质按式 $2\text{B} \rightleftharpoons \text{B}_2$ 在溶液中聚合, 其平衡常数为 K^* , 证明:

$$K^* = \frac{K_b(K_b b_B - \Delta T_b) b_B^*}{(2\Delta T_b - K_b b_B)^2}$$

式中 ΔT_b 为溶液的沸点升高值。

29. A 为一种有机物, A_3 为 A 的三聚体。已知液态 A 和液态 A_3 的正常沸点分别为 294K 和 398K, 在 310.8K 时它们的蒸气压 p_1^* 和 p_2^* 分别为 178479Pa 和 3000Pa, 气相反应 $3\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_3(\text{g})$ 在 310.8K 和 296.1K 时的平衡常数 K^* 分别为 0.03515 和 0.4128, 且该气相反应的 $\Delta_r S_m^\ominus = -457.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若反应容器中液态 A 与液态 A_3 一直存在, 且形成理想溶液,

(1) 试证明上述气相反应的 K^* 表达式为:

$$K^* = \frac{p_i^*(p_i^* - p)(p_i^* - p_i^*)^2(p^*)^2}{[p_i^*(p - p_i^*)]^3}$$

式中 p 为气相反应达平衡时的总压；

(2) 求液相反应 $3A(l) \rightarrow A_3(l)$ 的 $\Delta_r H_m^*$ 及 $\Delta_r S_m^*$ 。

30. 298K 时, $Hg_2Cl_2(s)$ 和 $AgCl(s)$ 在水中的溶解度分别为 $6.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准生成 Gibbs 函数分别为 $-210.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-109.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 298K, 101325 Pa 下反应



的平衡常数。

31. 光气生产条件的热力学分析：

光气生产的化学反应式为： $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ ，以活性炭为催化剂，简单流程如图 7-8 所示。CO 和 Cl_2 分别由流量计计量后混合均匀，然后进入反应器，反应器的上部温度保持在 300°C ，反应器下部保持在室温 25°C 。平衡后的气体再用 -20°C 的冷冻盐水冷凝，得到液态的光气成品。未冷凝的气体（即尾气）通入 NaOH 溶液中，将光气吸收后放入大气，整个生产过程在常压下进行。

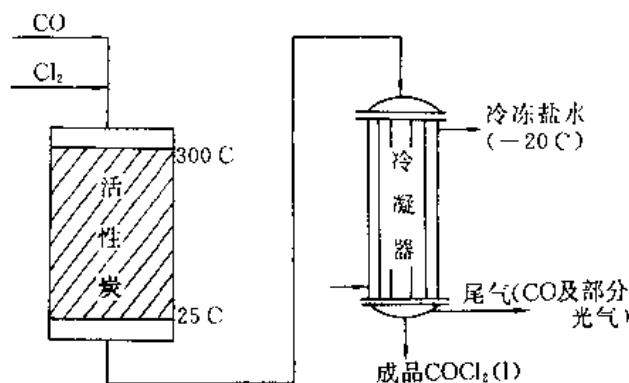


图 7-8 光气生产流程

(1) 反应器的温度区间为 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ ，试计算该反应在 25°C 及 300°C 时的反应热；

(2) Cl_2 极易溶于液态 $COCl_2$ 中，从而降低了产品的质量，通常要求生产的光气中 Cl_2 的质量分数小于 0.1% 。若 CO 和 Cl_2 的物质的量比按 $1:1$ 进料，分别在 25°C 和 300°C 下反应，达到平衡时能否满足上述要求。

(3) 由于实际生产中原料流量不稳定，按(2)中的比例进料时光气的质量也不稳定，即 Cl_2 含量有时小于 0.1% ，有时大于 0.1% 。试从化学平衡原理进行分析，造成质量不稳定的原因是什么？如果 CO 和 Cl_2 按 $1:1:1$ 进料，试计算平衡气的组成。

(4) 若在 $5 \times 101325 \text{ Pa}$ 下进行生产，计算平衡气体的组成。

计算中所需的数据请自行查阅。通过以上运算，请讨论温度、原料配比和压力对于光气生产的影响。

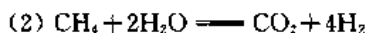
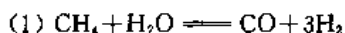
32. 反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ 在 25°C 及标准压力 p^* 下 $\Pi_B(p_B^*/p^*)^b = a$ ，且 25°C ， $100p^*$ 时 $\Pi_B \gamma_B^B = 120$ ，

(1) 当反应压力由 p^* 提高到 $100p^*$ (温度不变) 时，此反应的 $\Pi_B(p_B^*/p^*)^b$ 和 K^* 各为多少？平衡混合物中 $C(g)$ 的含量将如何变化？

(2) 若(1)中的 $\Pi_B \gamma_B^B = 1.2$ (其他条件同上)，则 $\Pi_B(f_B^*/p^*)^b$ 为多少？平衡时 $C(g)$ 的含量将如何变化？

33. 理想气体反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ，在一定温度及标准压力 p^* 下，平衡系统中各物质的量分别为 $n(N_2) = 4 \text{ mol}$ ， $n(H_2) = 1 \text{ mol}$ ， $n(NH_3) = 1 \text{ mol}$ ，

- (1) 若保持系统的温度和压力不变,往其中加入 0.1mol N₂,则平衡如何移动?
 (2) 若保持温度和压力不变,往原系统中加入 0.1 mol H₂,则平衡如何移动?
 34. 利用自由能函数以及其他有关表值计算在 298.2K 时下列理想气体反应的平衡常数:



35. 已知 300K 时

气 体	H ₂	HD	D ₂
$\bar{v} \times 10^{-5} / \text{m}^{-1}$	4.371	3.786	3.092
$I \times 10^{47} / \text{kg} \cdot \text{m}^2$	0.458	0.613	0.919

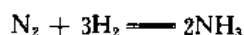
试计算反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HD}(\text{g})$ 在 300K 时的平衡常数。已知反应的 $\Delta_r U_m^\circ(0\text{K}) = 656.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

36. 已知下列数据:

物 质	H ₂ (g)	D ₂ (g)	HD(g)
M_r	2.0	4.0	3.0
θ_r / K	85.4	43.0	64.3
θ_v / K	5987	4307	5226
$\Delta_f G_m^\circ(298\text{K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-1468

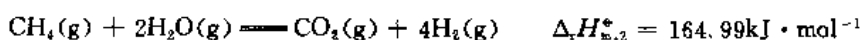
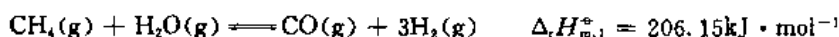
试计算 670K 时理想气体反应 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 的平衡常数 K° 。

37. 用自由能函数 $[G_m^\circ(T) - U_m^\circ(0\text{K})] / T$ 和热焓函数 $[H_m^\circ(T) - U_m^\circ(0\text{K})]$ 计算合成氨反应:



在 1000K 时的平衡常数。(所需数据自行查阅)

38. 已知下面两个反应在 298K 时的标准反应焓变分别为:



下表给出五种气体在 298K, 500K, 1000K 和 1500K 时的自由能函数值和 298K 时的 $[H_m^\circ(T) - U_m^\circ(0\text{K})]$ 函数值:

T/K	$\frac{G_m^\circ(T) - U_m^\circ(0\text{K})}{T} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂
298	-152.55	-155.53	-168.82	-182.23	-102.19
500	-170.50	-172.78	-183.87	-199.44	-116.94
1000	-199.37	-197.10	-204.43	-226.39	-136.98
1500	-221.08	-211.80	-217.08	-244.60	-148.91
$\frac{H_m^\circ(298\text{K}) - U_m^\circ(0\text{K})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	10029	9896	8672	9364	8527

试计算这两个反应在 298K, 1000K 和 1500K 时的平衡常数。

习题答案

第一章

1. N_2, O_2, Ar, CO_2 的物质的量分数分别为 0.7803, 0.2099, 0.0093, 0.0003; 分压分别为 79064 Pa, 21268 Pa, 942 Pa, 30 Pa
2. 91454 Pa
3. 57897 Pa; 0.4 mol, 0.3 mol
4. $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
5. $1.170 kg \cdot m^{-3}$
7. (2). 理想气体: $\alpha = \frac{1}{T}, \kappa = \frac{1}{T}$; Van der Waals 气体: $\alpha = \frac{nRV^2}{pV^3 - n^2aV + 2n^3ab}$, $\kappa = \frac{V^3 - nbV^2}{pV^3 - n^2aV + 2n^3ab}$
8. $0.03032 kg \cdot mol^{-1}$; 30.32
10. (1) $3.231 \times 10^4 kPa$; (2) $4.431 \times 10^4 kPa$; (3) $4.073 \times 10^4 kPa$
11. $p(SO_3), p(SO_2)$ 和 $p(O_2)$ 分别为 60988 Pa, 26891 Pa 和 13446 Pa
12. $0.9541 m^3$; 9.16 g
13. $1.6 cm^3$

第二章

1. (1) $-313.8 J$; (2) $355.6 J$
2. $647 J, 1255 J$
3. (1) $3.057 \times 10^3 J$; (2) $3.059 \times 10^3 J$, 0.065 ; (3) $3.101 \times 10^3 J$; (4) $40.63 kJ$, $37.57 kJ$
4. $-1.326 \times 10^4 J$; $4.204 \times 10^3 J$
5. 2718 J
7. 甲途径: 2277 J, 2901 J, 624 J, 1039 J; 乙途径: 1988 J, 2612 J, 624 J, 1039 J
8. (1) $935.6 kPa$; (2) $562.7 K$

- (3) $-5.5 kJ$
9. $\Delta T = -0.152 K$
10. $-172 kJ \cdot mol$
11. $-92.044 kJ \cdot mol^{-1}$; $14.055 kJ$
12. $-14.93 kJ \cdot mol$
13. 2186 K
14. (1) $\Delta H = 0$; (2) 6.31 g
15. $-127.13 kJ \cdot mol^{-1}$
16. $-6.43 kJ$
17. $3.31 J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$
18. $-3533 J$
20. $a J$; ($a + 3103$) J
21. ΔU 和 ΔH 均等于 0
22. (1) $3697 J, -3697 J, -4811 J$;
(2) $2538 J, -2538 J, -3303 J$
23. (1) $2.8 dm^3, 136.6 K$;
(2) $-1703 J, -2839 J$;
(3) $-2271 J$
24. $-30 J$
25. 不可能
26. $382.5 K$
27. $37.50 kJ$; 0; $37.50 kJ$; $40.6 kJ$
28. $2R$
30. (1) $R(T_2 - T_1) + (a_2 p_2 - a_1 p_1)$;
(2) $R - \ln \frac{V_2 - a}{V_1 - a}$
31. (1) $1.239 \times 10^4 kJ$;
(2) $-1.175 \times 10^4 kJ$
32. $-2929 J$
33. $-406 J$
34. (1) $3861 J$; (2) $362 J$;
(3) $3372 J \cdot mol^{-1}$; (4) $3862 J$

第三章

1. 0.1984; 9298J
2. (1) -30.6kJ; (2) -363.9kJ
5. $\Delta S_{\text{总}}=0$; $\Delta S_{\text{水}}=7.07\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
6. (1) $\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S_{\text{环}}=0$;
(2) $\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S_{\text{环}}=-nR\ln\frac{V_2}{V_1}$
7. $68.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
8. $109.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $-100.72\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;
 $8.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
9. $150.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
10. (1) $13.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;
(2) 自发过程: $147.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, 可逆过程:
0;
(3) $44000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; (4) $41500\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
11. $11.53\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; 0; 0; $-11.53\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
12. (1) 50663Pa ; (2) 0, 0, 0, $5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;
 -1719J ; (3) -1719J , -1719J
13. (1) $-163.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
(2) $19.81\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
(3) $-161.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
14. (1) -2937J , 0;
(2) -3246J , -309.1J ;
(3) -2657J , 280J
15. $RT\ln\frac{V_2-a}{V_1-a}$; $RT\ln\frac{V_2-a}{V_1-a}$;
 $aRT\left(\frac{1}{V_2-a}-\frac{1}{V_1-a}\right)$; $R\ln\frac{V_2-a}{V_1-a}$;
 ΔG 略
16. (1) $2.862\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
(2) 石墨稳定
(3) 可能。 $1.511\times 10^9\text{Pa}$
22. (1) $5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; (2) $5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;
(3) $5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; (4) 0
23. a; 0, 0; a'; 2941J , $13.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; b;
 3987J , $13.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; c; 24.77kJ , $33.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;
c'; -14.90kJ , $-20.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

25. $0.19\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
27. (1) 345.5K ; (2) 196J
28. $-3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $-4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; 不可逆
29. $(a+50b)\text{J}$; 3516.8J ;
 $(a+50b-3516.8)\text{J}$;
 $(a+50b)\text{J}$;
 $\left(\frac{a}{373}+b\ln\frac{423}{373}+5.76\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
30. (1) 不可逆; -3000J
31. $0.0147\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
32. 2.67kJ ; -10.61kJ ; $18.64\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
33. (1) 不可逆;
(2) -743.5J , -1239J , $1.07\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
34. 1.104
35. (1) 300.8K ; (2) $2.24\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, -608.4J
36. 22.5kJ ; 22.5kJ ; 251J ;
 $1.12\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; -94.2J
38. $\Delta_r G_m^\ominus(500\text{K})=6.815\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K})=106.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
39. $\Delta H_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=1.387+5.732$
 $\times 10^{-3}T/\text{K}-1.837\times 10^{-5}(T/\text{K})^2$
 $+4.088\times 10^{-8}(T/\text{K})^3-3.402\times$
 $10^{-11}(T/\text{K})^4$; $\Delta G_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
 $=1.387-5.732\times 10^3(T/\text{K})\ln(T/\text{K})$
 $+2.389\times 10^{-2}(T/\text{K})+1.837\times$
 $10^{-5}(T/\text{K})^2-2.046\times 10^{-8}(T/\text{K})^3$
 $+1.134\times 10^{-11}(T/\text{K})^4$

第四章

1. (1) 60; (2) 25920
2. 24
3. 74
4. $3.34\times 10^{-22}\text{J}$
5. 15
6. (1) 10; (2) 312
7. (1) 60; (2) 34560; (3) 1, 120
8. $x=6/5$; $y=-3/5$
9. $a=b=10\text{cm}$

10. $L=2R$; 553.7cm^2
 12. $5.76\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 14. $\Omega_2/\Omega_1 = \exp(6.9 \times 10^{22})$
 15. $2.88\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
 16. $\text{HCl}; n_{i+1}/n_i = 5.33 \times 10^{-7}$;
 $\text{I}_2; n_{i+1}/n_i = 0.35$
 17. (1) 1.05; (2) 0.63
 18. 约 22000K
 20. 3.72×10^{-44} ; g_0°
 22. 1.000012; 1.03460; 0.999988;
 1.2×10^{-5}
 23. 3.88×10^{30} ; $151.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
 25. $146.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 27. 1.76; 52.4; 124
 28. $3.31 \times 10^{-47}\text{kg} \cdot \text{m}^2$; 12.1K; 24.63;
 $35\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 31. 3123K; 5.30×10^{-3} ; 1; 0

第五章

1. (1) $1.067\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 (2) $1024\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 (3) 0.01886
 2. 32.28kPa
 3. $V = a_1 + a_2 b_B + a_3 b_B^2 + a_4 b_B^3$
 4. $V_A / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 58.360 + 42.980x_B^2$
 $- 117.580x_B^3 + 70.350x_B^4$; $V_B / (\text{cm}^3 \cdot$
 $\text{mol}^{-1}) = 25.720 - 85.960x_B + 219.33x_B^2$
 $- 211.38x_B^3 + 70.35x_B^4$
 5. $1.618 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 6. (1) 5.752dm^3 ; 15.27dm^3
 7. $f = p / (1 - \beta p)$
 8. 1.93MPa; 7.51MPa
 9. 650.7J
 10. $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.595$;
 $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0.405$;
 $y(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.736$;
 $y(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0.264$
 11. (1) 5389Pa, 1365Pa; (2) 6754Pa

12. (1) 67550Pa, $x_A = 0.67$, $x_B = 0.33$;
 (2) $x_A = 0.75$, $x_B = 0.75$
 13. -3987J
 14. 0.44mol
 15. $x(\text{O}_2) = 0.356$; $x(\text{N}_2) = 0.644$
 16. 228; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$
 17. $M_r(\text{乙醇中}) = 128$; $M_r(\text{苯中}) = 233$
 18. $4914\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 19. (1) 104°C ; (2) 2714Pa;
 (3) 21.177MPa
 20. $-1182\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $-180\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 21. (1) 0.8143, 0.8944; (2) 1.63, 1.79;
 (3) -1582J; (4) -6912J
 23. (1) 2.2g; (2) 2.5g
 26. 157.5
 28. (1) 左边高; (2) 1.273m
 29. $3.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 30. 0.92; 1.059
 31. 10682
 32. 1.60
 33. (1) I: 0.9556, 1.062;
 II: 0.2579, 0.2866;
 III: 4.299, 0.02866
 (2) I: 0.8375, 2.094;
 II: 0.2261, 0.5652;
 III: 3.768, 0.3392
 (3) I: $326.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 II: $326.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 III: $326.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (4) $\Delta G_m = 0.5\mu_A^* + RT \ln \frac{a_A^{0.9}}{(a_A')^{0.6}}$
 $- 0.5\mu_B^* + RT \ln \frac{a_B^{0.1}}{(a_B')^{0.6}}$;
 (5) $x_A \rightarrow 1$ 时, 规定 I、II、III 的 γ_A
 分别为 1, 0.2699 和 0, γ_B 分别为
 14.41, 1 和 1; $x_A \rightarrow 0$ 时, γ_A 分
 别为 3.704, 1 和 1, γ_B 分别为 1,
 0.06942 和 0;

34. (1) $\lg a_A = 15.52x_B + 37.74 \lg(1-x_B)$;
 (2) 0.9321, 0.8948, 4.176, 0.1671

第六章

1. (1) 1, 1; (2) 2, 2; (3) 2, 3; (4) 3, 4;
 (5) 2, 0; (6) 2, 1;
 (7) 1, 0; (8) 3, 3; (9) 2, 1; (10) 4, 5
 2. (1) $f^* = 1$; (2) $f^* = 0$
 3. (1) 3; (2) $\varphi = 4$; (3) $T_{\text{左}} = T_{\text{右}}, \mu(\text{O}_2, \text{左}) = \mu(\text{O}_2, \text{右}); 2\mu(\text{Ag}_2\text{O}) = 4\mu(\text{Ag}) + \mu(\text{O}_2)$; (4) 2
 4. (1) 27.2K; (2) 1896J · mol⁻¹;
 (3) 70J · K⁻¹ · mol⁻¹
 5. (1) 1.576 × 10Pa; (2) 262.1K
 6. 110332Pa; $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.7531$,
 $x(\text{CHCl}_3) = 0.2469$
 7. 624.8kg
 8. (1) 3771Pa; (2) 366.6K; (3) 394K
 10. (2)

T/K	356.2	359.2	362.2	365.2	353.8
x_B	0.23	0.50	0.76	1	0
y_B	0.18	0.42	0.69	1	0

- $T_{b,A}(75.99\text{kPa}) = 353.8\text{K}$
 (4) $y_{B,1} = 0.42, y_{B,2} = 0.46$
 (5) $\bar{y}_B = 0.44, n_A^I = 51\text{mol}, n_B^I = 40\text{mol}, n_A^II = 49\text{mol}, n_B^II = 60\text{mol}$; (6) $n_A^I = 27.5\text{mol}, n_B^I = 18\text{mol}, n_A^II = 23.5\text{mol}, n_B^II = 22\text{mol}$
 11. (1) 91°C; (2) $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})} = 2.538$
 12. (2) $w_B(\text{水层}) = 7.8\%$;
 $w_B(\text{酚层}) = 66.6\%$;
 $m(\text{水层}) = 28.2\text{g}; m(\text{酚层}) = 71.8\text{g}$
 13. $x(\text{Pb}) = 0.964$
 14. (2) 75%: 首先析出 C₆H₆(s), 30.6kg;
 25%: 首先析出 HAc(s), 60.9kg

15. (1) 69.9g, 30.1g; (2) 70.6g, 29.4g;
 (3) 38.1g, 61.9g; (4) $m(\text{Zn}) = 40\text{g}, m(\text{Bi}) = 60\text{g}$
 17. (1) 在 1310°C 开始析出含 Ni 72% 的固体, 到 1220°C 最后一滴熔液凝结, 液相组成为含 Ni 27%; (2) 38.3g, 36.7g
 19. (2) 4.2g
 23. (1) 320K; (2) 9.3kJ · mol⁻¹, 46.9kJ · mol⁻¹
 24. (1) 9.112g; (2) 390.4K
 26. 55.222kPa; $x_1 = 0.5951, x_2 = 0.4049$
 27. (2) 冰不会熔化; (3) 加 NaCl; (4) 不可能; (5) 16.7g; (6) 3.24g
 28. (1) -13°C; (2) 7.6%; (3) 31.8%

第七章

1. (1) 61.07% ≤ 湿度 ≤ 80.32%;
 (2) 湿度 < 61.07%;
 (3) 湿度 > 80.32%
 2. 不能生成 CH₄
 3. -237.0kJ · mol⁻¹
 4. (1) 不能; (2) 不能, $p > 383\text{kPa}$
 5. -20.509kJ · mol⁻¹; (1) 稀薄溶液, 溶解过程无热容变化; (2) 1.5J · K⁻¹
 6. (1) 28533Pa; (2) 74474Pa; (3) 332K
 7. 40.02J · K⁻¹ · mol⁻¹
 8. 6.0 × 10⁻¹³mol · m⁻³
 9. 25%
 10. (1) 0.7994; (2) 1.771; (3) -2485J · mol⁻¹
 11. $c(\text{N}_2\text{O}_4) = 58.4\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 $c(\text{NO}_2) = 0.786 \times \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 12. 0.07563; 9; 119
 13. 661Pa
 14. (1) 平衡无变化; (2) 平衡左移
 15. (1) $\alpha \uparrow$; (2) $\alpha \uparrow$; (3) α 不变; (4) $\alpha \downarrow$
 16. $p(\text{CO}_2) \geq 1597\text{Pa}$
 17. (1) 晶体分解;

- (2) 在 65°C 时: $\text{CaSO}_4(\text{s})$;
在 55°C 时: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
18. (2) 897°C; (3) 790°C, 897°C
19. 16.427 kJ · mol⁻¹
20. (1) 3.377×10^5 ; (2) 3152 Pa
(3) $p(\text{H}_2\text{O}) = 3152 \text{ Pa}$, $p(\text{CO}) \approx 0$,
 $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) \approx 202650 \text{ Pa}$
22. 146
23. (1) $\ln K^\ominus = 0.3115 \ln(T/\text{K}) - 14.40/(T/\text{K}) - 1.69$;
(2) 1.123
24. (1) 0.3463 mol;
(2) 37.39 kPa; 0.05694 mol;
0.0862 mol;
(3) $36.70 \text{ kPa} \leq p(\text{H}_2\text{O}) \leq 64.63 \text{ kPa}$
25. (1) 1; (2) 1120 K 时同时平衡
26. (1) 0.07293; (2) 0.9166
27. $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{O}) = 2.107 \times 10^6$
29. (2) -92.9 kJ · mol⁻¹,
-300.6 J · K⁻¹ · mol⁻¹
30. 8.98×10^{-3}
31. (1) -112.49 kJ · mol⁻¹,
-113.14 kJ · mol⁻¹;
(2) 25°C 时满足要求, 300°C 时不满足要求;
(3) (4) 略。
32. (1) $a/120$, a , C 含量减少;
(2) a , C 的含量增加
33. (1) 平衡左移; (2) 平衡右移
34. 1.2×10^{-25} ; 1.3×10^{-20}
35. 3.28
36. 3.78
37. 3.39×10^{-7}
38. 反应 1: 1.389×10^{-25} , 0.4635, 2.411×10^5 ;
反应 2: 1.41×10^{-20} , 34.4, 8.81 $\times 10^4$

附 录

附录一 本书中一些量的名称和符号

1. 热力学量及分子参数

量的名称	符 号	单 位
物质 B 的活度	a_B	1
Helmholtz 函数	A	J
相对原子质量(原子量)	A_r	1
物质 B 的质量摩尔浓度	b_B	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
等压摩尔热容	$C_{p,m}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
等容摩尔热容	$C_{V,m}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
物质 B 的物质的量浓度	c_B	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
分子 A(B) 的有效直径	$d_A(d_B)$	m
分子 A 和分子 B 的碰撞直径	d_{AB}	m
气体的逸度	f	Pa
分子间力	f	N
Gibbs 函数	G	J
自由能函数	$\frac{G_m^*(T) - U_m^*(0K)}{T}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
简并度	g	1
焓	H	J
热焓函数	$H_m^*(T) - U_m^*(0K)$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	h	$\text{J} \cdot \text{s}$
分子的转动惯量	I	$\text{kg} \cdot \text{m}^2$
转动量子数	j	1
化学反应的活度积	J	1
标准平衡常数	K^*	1
沸点升高常数	K_b	$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
冰点降低常数	K_f	$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann 常数	k	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Henry 常数	k_x, k_b, k_c	Pa
Avogadro 常数	L	mol^{-1}
摩尔质量	M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
相对分子质量(分子量)	M_r	1
粒子质量	m	kg
粒子数	N	1
物质的量	n	mol

续表

量的名称	符号	单位
平动量子数	$n_x(n_y, n_z)$	1
压力	p	Pa
气体 B 的分压	p_B	Pa
分子配分函数	q	1
摩尔气体常数	R	$J \cdot mol \cdot K^{-1}$
焓	S	$J \cdot K^{-1}$
热力学温度	T	K
摄氏温度	t	°C
内能	U	J
体积	V	m^3
分子的振动量子数	v	1
物质 B 的质量分数	w_B	1
物质 B 的物质的量分数	$x_B(y_B)$	1
压缩因子	Z	1
密度	ρ	$kg \cdot m^{-3}$
渗透压	Π	Pa
物质 B 的化学计量数	ν_B	1
化学反应进度	ξ	mol
离解度	α	1
物质 B 的活度(逸度)系数	γ_B	1
分子间距	r	m
物质 B 的化学势	μ_B	$J \cdot mol^{-1}$
微观状态数	Ω	1
转动特征温度	θ_r	K
振动特征温度	θ_v	K
对称数	σ	1

2. 聚集状态

状态名称	符号	状态名称	符号
气体	g	无限稀薄溶液	∞
液体	l	固溶体	$\alpha, \beta, \gamma \dots$
固体	s	纯态	*
溶液	sln	标准状态	\ominus
水溶液	aq		

3. 化学反应及其他热力学过程

名 称	符 号	单 位
热	Q	J
等压热	Q_p	J
等容热	Q_v	J
功(体积功)	W	J
非体积功	W'	J
化学反应的摩尔内能变	$\Delta_r U_m$	$J \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔焓变	$\Delta_r H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔熵变	$\Delta_r S_m$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔 Gibbs 函数变	$\Delta_r G_m$	$J \cdot mol^{-1}$
标准生成焓	$\Delta_f H_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
标准燃烧焓	$\Delta_c H_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
标准生成 Gibbs 函数	$\Delta_f G_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
混合内能变	$\Delta_{mix} U$	J
混合热(焓)	$\Delta_{mix} H$	J
混合熵	$\Delta_{mix} S$	$J \cdot K^{-1}$
混合 Gibbs 函数	$\Delta_{mix} G$	J
溶解热(焓)	$\Delta_{sol} H$	J
稀释热(焓)	$\Delta_{dil} H$	J
摩尔汽化热(焓)	$\Delta_f H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔升华热(焓)	$\Delta_s H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔熔化热(焓)	$\Delta_l H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额焓	H_m^E	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额熵	S_m^E	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
摩尔超额 Gibbs 函数	G_m^E	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额体积	V_m^E	$m^3 \cdot mol^{-1}$

附录二 基本常数

Avogadro 常数

$$L = 6.023 \times 10^{23} mol^{-1}$$

光 速

$$c = 2.997925 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$$

单位电荷	$e=1.60219 \times 10^{-19} \text{C}$
Faraday 常数	$F=96484.6 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	$h=6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
Boltzmann 常数	$k=1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
摩尔气体常数	$R=8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

附录三 298.15K时一些物质的标准热力学函数

($\Delta_f H_m^\circ, S_m^\circ, \Delta_f G_m^\circ, C_{p,m}^\circ$)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
H ₂ (g)	0.0	130.59	0.0	28.84
He(g)	0.0	126.06	0.0	20.79
Na(s)	0.0	51.0	0.0	28.41
Na ₂ O(s)	-415.9	72.8	-376.6	68.12
NaOH(s)	-426.73	(523)	-377.0	80.3
NaCl(s)	-411.00	72.4	-384.0	49.71
Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9	136.0	-1047.7	110.50
K(s)	0.0	63.6	0.0	29.16
K ₂ O(s)	-365.1		-318.8	
KOH(s)	-425.85		-374.5	
KCl(s)	-435.87	82.67	-408.32	51.50
Mg(s)	0.0	32.51	0.0	23.89
MgO(s)	-601.83	26.8	-569.57	37.40
MgCl ₂ (s)	-641.82	89.5	-592.32	71.30
Ca(s)	0.0	41.63	0.0	26.27
CaO(s)	-635.09	39.7	-604.2	42.80
CaCO ₃ (s)	-1206.87	92.9	-1128.76	81.88
Al(s)	0.0	28.32	0.0	24.34
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.79	52.99	-1576.41	78.99
C(金刚石)	1.90	2.44	2.87	6.05
C(石墨)	0.0	5.69	0.0	8.64
CO(g)	-110.52	197.91	-137.27	29.14
CO ₂ (g)	-393.51	213.64	-394.38	37.13
COCl(g)	-223.01	289.24	-210.50	60.71
CH ₄ (g)	-74.85	186.19	-50.79	35.71
C ₂ H ₂ (g)	226.75	200.82	209.2	43.93
C ₂ H ₄ (g)	52.28	219.45	68.12	43.55
C ₂ H ₆ (g)	82.93	269.20	129.66	81.67
C ₂ H ₆ (l)	49.03	124.50	172.80	
CH ₃ OH(g)	-201.25	237.6	-161.92	

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\circ$ kJ · mol ⁻¹	S_m° J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ$ kJ · mol ⁻¹	$C_{p,m}^\circ$ J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
CH ₃ OH(l)	-238.64	126.8	-166.31	81.6
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.63	160.7	-174.76	111.46
N ₂ (g)	0.0	191.49	0.0	29.12
NO(g)	90.37	210.62	86.69	29.86
NO ₂ (g)	33.85	240.45	51.84	37.91
N ₂ O ₅ (g)	-41.84	113.4	133	79.08
NH ₃ (g)	-46.19	192.51	-16.63	35.66
NH ₄ Cl(s)	-315.39	94.6	-203.89	84.1
P(s,白)	0.0	44.0	0.0	23.22
O ₂ (g)	0.0	205.03	0.0	29.36
H ₂ O(g)	-241.83	188.72	-228.59	33.58
H ₂ O(l)	-285.84	69.94	-237.19	75.30
S(s,斜方)	0.0	31.88	0.0	22.59
SO ₂ (g)	-296.06	248.52	-300.37	39.79
SO ₃ (g)	-395.18	256.22	-370.37	50.63
H ₂ S(g)	-20.15	205.64	-33.02	33.97
Cl ₂ (g)	0.0	222.95	0.0	33.93
HCl(g)	92.31	186.68	-95.26	29.12
Br ₂ (l)	0.0	152.3	0.0	
Br ₂ (g)	30.71	245.34	3.14	35.98
HBr(g)	36.23	198.40	53.22	29.12
I ₂ (s)	0.0	116.7	0.0	54.98
I ₂ (g)	62.24	260.58	19.37	36.86
HI(g)	25.9	206.33	1.30	29.16
Zn(s)	0.0	41.63	0.0	25.06
Hg(l)	0.0	77.4	0.0	27.82
Cu(s)	0.0	33.30	0.0	24.47
CuO(s)	-155.2	43.51	-127.2	44.4
CuSO ₄ (s)	-759.86	113.4	-661.9	100.8
Ag(s)	0.0	42.70	0.0	25.49
Ag ₂ O(s)	-30.57	121.71	-10.82	65.56
AgCl(s)	-127.03	96.11	-109.72	50.79
AgNO ₃ (s)	-123.14	140.92	-32.17	93.05
Fe(s)	0.0	27.15	0.0	25.23
F ₂ O ₃ (s)	-822.2	90.0	-741.0	104.6

附录四 298.15K时一些有机化合物的燃烧焓

[燃烧产物为 CO₂(g)和 H₂O(l)]

物 质	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	物 质	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
CH ₄ (g)	-890.36	C ₆ H ₆ (l)	-3267.6
C ₂ H ₆ (g)	-1559.9	C ₁₀ H ₈ (s)萘	-5138.7
C ₃ H ₈ (g)	-2220.0	CH ₃ OH(l)	-726.6
C ₄ H ₁₀ (g)	-2878.5	C ₂ H ₅ OH(l)	-1366.9
C ₂ H ₂ (g)	-1299.6	CH ₃ COH(l)	-871.7
C ₆ H ₆ (g)	-3293.6		

附录五 101325Pa 时一些物质的摩尔热容

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad \text{或} \quad C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

物 质	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$c' \times 10^{-5}$	可用温度范围 K
	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Ag(s)	23.97	52.84	-	-0.251	273~1234
Br ₂ (g)	35.2410	4.0735	-14874	-	300~1500
C(金刚石)	9.12	13.22	-	-6.19	298~1200
C(石墨)	17.15	4.27	-	-8.79	298~2300
Cl ₂ (g)	36.90	0.25	-	-2.845	298~3000
Cu(s)	22.64	6.28	-	-	298~1357
Fe- α (s)	14.10	29.71	-	-1.80	273~1033
H ₂ (g)	29.0658	-0.8364	2.0117	-	300~1500
I ₂ (g)	37.196	-	-	-	456~1500
N ₂ (g)	27.87	4.27	-	-	298~2500
O ₂ (g)	36.162	0.845	-	-4.310	298~1500
CO(g)	26.5366	7.6831	-	-0.46	290~2500
CO ₂ (g)	28.66	35.702	-	-	300~2000
COCl ₂ (g)	67.157	12.108	-	-9.033	298~1000
CaCO ₃ (s)	104.52	21.92	-	-25.94	298~1200
CaO(s)	48.83	4.52	-	6.53	298~1800
HBr(g)	26.15	5.86	-	1.09	298~1600
HCl(g)	26.53	4.60	-	1.09	298~2000
HI(g)	26.32	5.94	-	0.92	298~2000
H ₂ O(g)	30.00	10.71	-	0.33	298~2500
NH ₃ (g)	25.895	32.999	-3.046	-	291~1000
NH ₄ Cl(s)	49.37	133.89	-	-	298~457.7
NO(g)	29.41	3.85	-	-0.59	298~2500

续表

物 质	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$c' \times 10^{-5}$	可用温度范围 K
	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\text{NO}_2(\text{g})$	42.93	8.54	—	-6.74	298~2000
$\text{PCl}_3(\text{g})$	83.965	1.209	—	-11.322	298~1000
$\text{PCl}_5(\text{g})$	19.83	449.06	-498.7	—	298~500
$\text{SO}_2(\text{g})$	43.43	10.63	—	-5.94	293~1800
$\text{SO}_3(\text{g})$	57.32	26.86	—	-13.05	298~1200
$\text{ZnO}(\text{s})$	48.99	5.10	-9.12	—	298~1600
$\text{CH}_4(\text{g})$	14.318	74.663	-17.426	—	291~1500
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-21.09	400.12	-169.9	—	—
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	20.42	103.7	-24.640	—	300~700
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	14.970	208.560	71.090	—	300~1000

附录六 一些物质的自由能函数及298K时的热焓函数

物 质	$-\frac{G_m^\circ(T) - U_m^\circ(0\text{K})}{T} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$					$\frac{H_m^\circ(298\text{K}) - U_m^\circ(0\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
	298K	500K	1000K	1500K	2000K	
$\text{Cl}(\text{g})$	144.0	155.0	170.2	179.2	185.5	6.27
$\text{Cl}_2(\text{g})$	192.2	208.6	231.9	246.2	256.6	9.180
$\text{H}(\text{g})$	93.8	104.5	119.0	127.4	133.4	6.196
$\text{H}_2(\text{g})$	102.2	116.9	137.0	149.0	157.6	8.468
$\text{I}(\text{g})$	159.9	170.6	185.0	193.5	199.5	6.196
$\text{I}_2(\text{g})$	226.7	244.6	269.4	284.3	295.0	8.987
$\text{N}_2(\text{g})$	162.4	177.5	198.0	210.4	219.6	8.669
$\text{O}_2(\text{g})$	176.0	191.1	212.1	225.1	234.7	8.66
$\text{O}(\text{g})$	138.4	150.0	165.1	173.8	179.9	6.724
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	155.5	172.8	196.7	211.7	223.1	9.908
$\text{NH}_3(\text{g})$	158.9	187.9	203.5	221.9	236.6	9.92
$\text{CO}(\text{g})$	168.4	183.5	204.0	216.6	225.9	8.673
$\text{CO}_2(\text{g})$	182.2	199.4	226.4	244.7	258.8	9.364
$\text{CH}_4(\text{g})$	152.5	170.5	199.4	221.1	238.9	10.03
$\text{COCl}_2(\text{g})$	240.6	255.0	304.5	331.1	351.1	12.86

附录七 元素的相对原子质量表

相对原子质量标准 $A_r(^{12}\text{C})=12$

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Ac	锕	227.0278	Dy	镝	162.50*
Ag	银	107.868	Er	铒	167.26*
Al	铝	26.98154	Es	镅	(254)
Am	镅	(243)	Eu	铕	151.96
Ar	氩	39.948*	F	氟	18.998403
As	砷	74.9216	Fe	铁	55.847*
At	砹	(210)	Fm	钷	(257)
Au	金	196.9665	Fr	钫	(223)
B	硼	10.81	Ga	镓	69.72
Ba	钡	137.33	Gd	钆	157.25*
Be	铍	9.01218	Ge	锗	72.59*
Bi	铋	208.9804	H	氢	1.0079
Bk	锫	(247)	He	氦	4.00260
Br	溴	79.904	HI	铟	178.49*
C	碳	12.011	Hg	汞	200.59*
Ca	钙	40.08	Ho	钬	164.9304
Cd	镉	112.41	I	碘	126.9045
Ce	铈	140.12	In	铟	114.82
Ci	锶	(251)	Ir	铱	192.22*
Cl	氯	35.453	K	钾	39.0983*
Cm	锔	(247)	Kr	氪	83.80
Co	钴	58.9333	La	镧	137.9055*
Cr	铬	51.996	Li	锂	6.941*
Cs	铯	132.9054	Lr	镱	(260)
Cu	铜	63.546*	Lu	镥	174.967*
Md	镆	(258)	Rn	氡	(222)
Mg	镁	24.305	Ru	钌	101.07*
Mn	锰	54.9380	S	硫	32.06
Mo	钼	95.94	Sb	锑	121.75*
N	氮	14.0067	Sc	钪	44.9559
Na	钠	22.98977	Se	硒	78.96*
Nb	铌	92.9064	Si	硅	28.0855*
Nd	钕	144.24*	Sm	钐	150.4
Ne	氖	20.179*	Sn	锡	118.69*
Ni	镍	58.70	Sr	锶	87.62
No	锘	(259)	Ta	钽	180.9479*
Np	镎	237.0482	Tb	铽	158.9254

续表

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
O	氧	15.9994*	Tc	锝	(97)
Os		190.2	Te	碲	127.60*
P	磷	30.97376	Th	钍	232.0381
Pa	镤	231.0359	Ti	钛	47.90*
Pb	铅	207.2	Tl	铊	204.37*
Pd	钯	106.4	Tm	铥	168.9342
Pm	钷	(145)	U	铀	238.029
Po	钋	(209)	V	钒	50.9415
Pr	镨	140.9077	W	钨	183.85*
Pt	铂	195.09*	Xe	氙	131.30
Pu	钷	(244)	Y	钇	88.9059
Ra	镭	226.0254	Yb	镱	173.04*
Rb	铷	85.4678*	Zn	锌	65.38
Re	铼	186.207	Zr	锆	91.22
Rh	铑	102.9055			

各元素的相对原子质量数值最后一位数字准确至±1,带星号(*)的准确至±3。括弧中的数值是放射性元素已知半衰期最长的同位素的原子质量数。

1. 傅献彩等编. 物理化学. 高等教育出版社, 1990年
2. 天津大学物理化学教研室编. 物理化学. 高等教育出版社, 1992年
3. IRA N. Levine 著. 褚德葢等译. 物理化学. 北京大学出版社, 1987年
4. 李大珍编. 化学热力学基础. 北京师范大学出版社, 1982年
5. P. W. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University, 1990
6. W. J. Moore. Physical Chemistry. Longman, 1972
7. K. Denbigh. The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge, 1961
8. I. M. Klotz. Chemical Thermodynamics. Illinois, 1972
9. M. L. McGlashan. Chemical Thermodynamics. Academic, 1979
10. 傅鹰编著. 化学热力学导论. 科学出版社, 1981年
11. 王文清等编. 物理化学习题解答. 北京大学出版社, 1980年

物理化学(下册)

朱文涛 编著

清华大学出版社

目 录

第八章 电解质溶液	(1)
* 第一节 电化学系统	(1)
第二节 电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律	(3)
一、电解质溶液的导电机理	(3)
二、物质的量的基本单元	(4)
三、Faraday 电解定律	(6)
第三节 离子的电迁移	(6)
一、离子的电迁移率	(6)
二、离子的迁移数	(8)
三、离子迁移数的测定	(11)
第四节 电解质溶液的导电能力	(15)
一、电导与电导率	(15)
二、摩尔电导率	(17)
三、摩尔电导率的测定	(19)
四、摩尔电导率的决定因素	(21)
第五节 单个离子对导电的贡献及电导的加和性	(23)
一、电导的加和性	(23)
二、无限稀薄条件下离子的摩尔电导率	(26)
第六节 电导法的应用	(27)
* 一、水质的检验	(27)
二、弱电解质电离常数的测定	(27)
三、难溶盐溶度积的测定	(29)
* 四、电导滴定	(30)
第七节 强电解质溶液的活度及活度系数	(31)
一、电解质的化学势	(31)
二、离子平均活度和平均活度系数	(32)
三、离子平均活度系数的计算	(36)
* 第八节 电解质溶液中离子的规定热力学性质	(43)
一、规定及其推论	(43)
二、水溶液中离子的热力学性质	(44)
* 第九节 带电粒子在相间的传质方向和限度	(46)
一、电化学势	(46)

二、带电粒子在相间传质方向和限度的判据	(49)
习题	(50)
第九章 电化学平衡	(53)
第一节 化学能与电能的相互转换	(53)
第二节 可逆电池及可逆电极的一般知识	(54)
一、电池的习惯表示方法	(54)
二、电极反应和电池反应	(56)
三、可逆电池的条件	(57)
四、可逆电极的分类	(59)
第三节 可逆电池电动势的测量与计算	(60)
一、电动势的测量	(60)
二、电动势的符号	(61)
三、电动势与电池中各物质状态的关系——Nernst 公式	(61)
* 四、Nernst 公式的理论推导	(62)
第四节 可逆电极电势	(64)
一、标准氢电极	(64)
二、任意电极的电极电势	(65)
三、由电极电势计算可逆电池的电动势	(69)
四、甘汞电极	(70)
第五节 浓差电池及液接电势	(72)
一、浓差电池	(72)
二、液接电势的产生及计算	(73)
三、盐桥的作用	(76)
第六节 根据反应设计电池	(77)
第七节 电动势法的应用	(79)
一、求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数	(80)
二、测定化学反应的熵变	(81)
三、测定化学反应的焓变	(81)
四、电解质溶液中平均活度系数的测定	(84)
五、标准电动势及标准电极电势的测定	(85)
六、pH 的测定	(86)
* 七、电势滴定	(88)
* 八、电势-pH 图及其应用	(89)
* 第八节 膜平衡	(94)
* 第九节 离子选择性电极	(96)
习题	(98)

第十章 电极过程动力学	(102)
第一节 电极的极化与超电势的产生.....	(102)
一、电极的极化.....	(102)
二、超电势.....	(104)
第二节 不可逆情况下的电池和电解池.....	(109)
一、几个常用名词.....	(109)
二、不可逆情况下电池的端电压和电解池的外加电压.....	(111)
第三节 电解池中的电极反应.....	(112)
习题.....	(116)
第十一章 表面化学与胶体的基本知识	(118)
第一节 基本概念.....	(118)
一、表面功和表面能.....	(118)
二、表面张力.....	(119)
三、影响表面张力的主要因素.....	(121)
四、巨大表面系统的热力学不稳定性.....	(122)
第二节 弯曲液面下的附加压力——Young-Laplace 方程.....	(123)
第三节 Young-Laplace 方程的应用.....	(125)
一、弯曲表面下液体的蒸气压——Kelvin 方程.....	(126)
* 二、固体颗粒大小对于溶解度的影响.....	(127)
* 三、固体熔点与颗粒半径的关系.....	(128)
* 四、亚稳相平衡.....	(129)
第四节 固-液界面.....	(132)
一、液体对固体的润湿作用.....	(132)
二、液体在固体表面上的铺展.....	(134)
* 三、毛细现象及表面张力的测定方法.....	(135)
第五节 溶液表面.....	(139)
一、溶液的表面张力与表面吸附现象.....	(139)
二、Gibbs 吸附方程.....	(141)
第六节 表面活性剂.....	(145)
一、表面活性剂的分子结构.....	(145)
二、表面活性剂的分类.....	(147)
三、表面活性剂的应用举例.....	(147)
第七节 固体表面.....	(151)
一、固体表面对气体的吸附现象.....	(151)
二、Langmuir 吸附理论.....	(152)
三、BET 吸附理论.....	(156)

* 四、Freundlich 公式	(159)
五、吸附热力学	(159)
六、吸附的体质——物理吸附和化学吸附	(160)
第八节 胶体及其基本特征	(161)
一、分散系统的分类	(161)
二、胶体的基本特征	(162)
第九节 胶体的性质	(163)
一、胶体的光学性质	(163)
二、胶体的动力性质	(164)
三、胶体的电性质	(168)
第十节 胶体的稳定与破坏	(172)
一、胶体的老化与聚沉	(172)
二、电解质对聚沉影响的两重性	(173)
三、胶体的相互聚沉	(175)
* 第十一节 胶体的制备与净化	(176)
一、胶体的制备	(176)
二、胶体的净化	(177)
* 第十二节 乳状液	(177)
一、乳状液的类型与形成	(177)
二、乳状液的稳定	(179)
三、乳状液的变型与破坏	(179)
习题	(180)
第十二章 化学动力学基础	(183)
第一节 基本概念	(184)
一、化学反应速率	(184)
二、元反应及反应分子数	(186)
三、简单反应和复合反应	(187)
第二节 物质浓度对反应速率的影响	(187)
一、速率方程	(187)
二、元反应的速率方程——质量作用定律	(188)
三、反应级数与速率系数	(188)
第三节 具有简单级数的化学反应	(189)
一、一级反应	(189)
二、二级反应	(192)
三、三级反应和零级反应	(195)
第四节 反应级数的测定	(199)
一、几点说明	(199)

二、 $r=kc_A^{\alpha}$ 型反应级数的测定	(200)
三、 $r=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$ 型反应级数的测定	(206)
第五节 温度对反应速率的影响	(209)
一、经验规则	(209)
二、Arrhenius 公式	(210)
第六节 活化能及其对反应速率的影响	(211)
一、元反应的活化能	(211)
二、微观可逆性原理及其推论	(212)
三、复合反应的活化能	(215)
四、活化能对反应速率的影响	(216)
* 五、Arrhenius 公式的修正	(217)
六、活化能的求取	(218)
* 第七节 元反应速率理论	(220)
一、碰撞理论	(220)
二、势能面和反应坐标简介	(227)
三、过渡状态理论	(230)
四、两个速率理论与 Arrhenius 公式的比较	(235)
第八节 反应机理	(237)
一、对峙反应	(237)
二、平行反应	(239)
三、连续反应	(240)
四、链反应	(243)
五、稳态假设与平衡假设	(247)
* 六、反应机理的推测	(253)
* 七、微观反应动力学简介	(255)
* 第九节 非理想反应与快速反应	(257)
一、非理想元反应的速率方程	(257)
二、快速反应的测定方法	(258)
第十节 催化剂对反应速率的影响	(261)
一、催化剂和催化作用	(261)
二、催化机理	(261)
三、催化剂的一般性质	(264)
* 第十一节 均相催化反应和酶催化反应	(265)
一、均相催化反应	(265)
二、酶催化反应	(267)
第十二节 复相催化反应	(269)
一、催化剂的活性与中毒	(270)
* 二、催化剂表面活性中心的概念	(271)

三、气-固复相催化反应的一般步骤	(272)
* 四、催化作用与吸附的关系	(273)
* 第十三节 光化学反应	(279)
一、光化学基本定律	(280)
二、光化学反应的特点	(282)
三、光化学反应的速率方程	(283)
四、光化学平衡	(284)
五、激光化学简介	(285)
习题	(287)
习题答案	(296)
附录	(300)
附录一 本书中一些量的名称和符号	(300)
附录二 本书中一些量的单位符号	(302)
附录三 本书中所用的单位词头符号	(302)
附录四 298.15K 时水溶液中某些物质的标准热力学数据	(303)
参考文献	(304)

第八章 电解质溶液

从本章开始,我们将分三章讨论电化学问题。电化学是研究电现象与化学现象之间内在联系的一门学科。电化学所涉及的内容有热力学问题也有动力学问题,是物理化学的重要组成部分。

化学现象与电现象有着密切的联系,例如氧化还原反应实质是电子的得失问题,电解质溶液中的化学反应、电池及电解池中的化学反应等都是与电现象不可分割的。从化学现象与电现象的联系出发来研究化学反应,就构成了电化学的全部内容。

在19世纪初有人就进行了电解水的实验,后来有人又用电解法制出了碱金属,这就是电化学的开始。电化学的诞生促进了工业的发展,而工业的需求又不断为电化学提出新的问题,从而又促进了电化学实验与理论的发展。在化学工业中,氯碱工业是基础工业之一。它以食盐为原料,将其水溶液电解同时制取氢气、氯气和烧碱。这些产品都是重要的基本化工原料,在化学工业中的重要作用是众所周知的。至今,电化学工业已在国民经济的许多领域(例如冶金、化工、电镀、化学电源、金属防腐)等发挥着重要作用。另外,电化学分析方法具有高精度的特点,例如电流的测量可以达到 10^{-9} A,这是一般化学分析方法所望尘莫及的,因此在科学研究中许多重要参数的精确值往往通过电化学方法得到;电化学分析方法也是生产部门常用的手段之一。随着我国电力工业的不断发展,电化学的应用及发展有着广阔的前景。

电化学的研究内容主要包括以下几个方面:① 电解质溶液理论;② 电化学平衡;③ 电极过程动力学;④ 应用电化学。本书简要地讨论前三方面的内容,关于应用电化学方面的问题则分别穿插到以上三个部分予以简单介绍。

* 第一节 电化学系统

在上述各章所研究的系统,一般来说是不导电的。电化学系统则必须能够导电,否则就没有研究的意义,因此构成电化学系统的物相包括导体(金属、电解质溶液、熔融盐)和半导体。

以前所讨论的多相系统中,每一相都是电中性的,因此相与相之间没有电位差。然而,多相的电化学系统由于含有带电粒子(离子、电子),而且有些带电粒子不能进入所有各相,从而使得某些相可能带电,结果产生了相间电位差(也称相间电势)。

早在18世纪90年代,Galvani和Volta就通过实验首先发现两块不同金属接触时的带电现象。例如将一块金属Zn和一块金属Cu相接触,然后再把它们分开,在验电器上便会发现它们分别带上正电和负电。由物理学得知,固体金属中有金属离子和自由电子。自由电子必须克服金属原子核的引力才可从固体逸出,电子从金属中逸出时所需要做的功称作电子逸出功。在相同的条件下,不同金属的电子逸出功不同。逸出功越小,金属就越

容易被氧化。当金属 Zn 和 Cu 相接触时,如图 8-1(a)所示,由于室温下固体的扩散速度极其缓慢,所以 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 在相间没有明显的传质过程。由于 Zn 中电子的逸出功小于 Cu 中电子的逸出功,相界面附近的电子 e^- 便由 Zn 相迁入 Cu 相。结果如图 8-1(b)所示,金属 Zn 由于失去电子而荷正电,金属 Cu 由于得到电子而荷负电,于是在相间产生电位差。相间电位差的形成对于电子的进一步转移产生屏蔽作用,在很短时间内电子的这种转移过程在宏观上便告停止,因此,在一定条件下,平衡时 Zn-Cu 相间电位差具有定值。

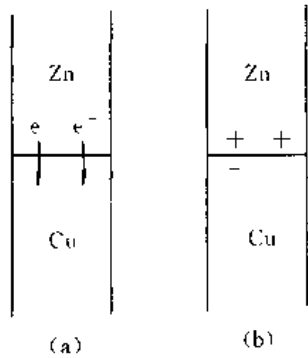


图 8-1 相间电位差的形成

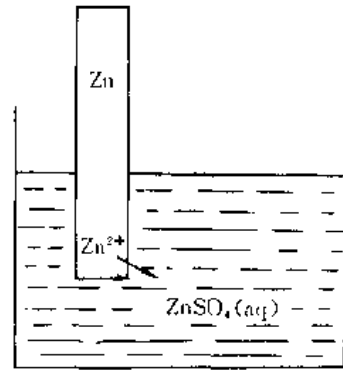


图 8-2 相间电位差的形成

如果将一根金属 Zn 棒插入某 $ZnSO_4$ 水溶液,如图 8-2。Zn 棒及溶液中均有 Zn^{2+} 离子。如果 $ZnSO_4$ 溶液的浓度很稀,则 Zn 棒中 Zn^{2+} 的化学势必高于溶液中 Zn^{2+} 的化学势,即

$$\mu(Zn^{2+}, s) > \mu(Zn^{2+}, aq)$$

于是 Zn^{2+} 便由金属棒迁入溶液。Zn 棒中虽然存在自由电子,但它却不能自由进入溶液,于是 Zn^{2+} 转移的结果使 Zn 荷负电而溶液荷正电,在金属与溶液间形成相间电位差。在一定条件下,金属与溶液的平衡相间电位差有定值。

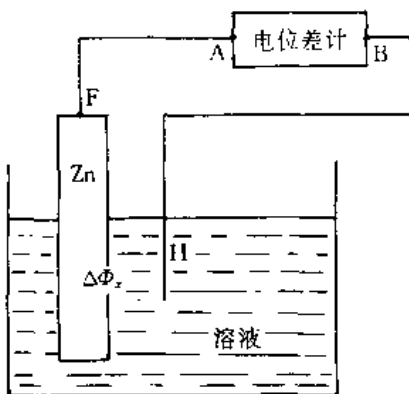


图 8-3 相间电位差不可直接测量的图示

若用一张 Na^+ 的半透膜将两个浓度分别为 c_1 和 c_2 的 $NaCl$ 溶液隔开。假设 $c_1 > c_2$, 则 Na^+ 便由 c_1 进入 c_2 , 结果使溶液 c_1 荷负电而 c_2 荷正电,在两溶液间形成相间电位差。当 T, p, c_1 和 c_2 确定时,这种相间的平衡电位差有确定值。

总之,电化学系统是相间存在电位差的系统。相间平衡电位差的数值和符号取决于温度、压力、浓度以及相邻两相的本性。在一般情况下,相间电位差 $1 \sim 2V$,在处理电化学问题时这是一个不允忽略的数字。

除了相间电荷转移以外,还有其他原因产生或影响相间电位差,但与相间电荷转移相比,其它因素的效应要小得多。

应该指出,相间电位差不能进行直接的实验测量。这是由于在测量过程中不可避免地

添加一个或多个新的相界面。如图 8-3, 假设欲用电位差计测量金属 Zn 与溶液的相间电位差 $\Delta\Phi_z$ 。通过导线将二者分别与电位差计的两端相连。其中 A, B, F 和 H, 分别为四个不同的接点, 实际上是四个不同的相界面, 它们也都有各自的相间电位差 $\Delta\Phi(A)$, $\Delta\Phi(B)$, $\Delta\Phi(F)$ 和 $\Delta\Phi(H)$ 。显然电位差计上的读数 $\Delta\Phi$ 为

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_z + \Delta\Phi(A) + \Delta\Phi(B) + \Delta\Phi(F) + \Delta\Phi(H)$$

可见由电位差计测量的是回路中所有相间电位差的代数和而不是我们企图测定的量。因为添加新界面是不可避免的事情, 因此相间电位差不可直接进行测量。

第二节 电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律

电化学的根本任务是揭示化学能与电能相互转换的规律, 实现这种转换的特殊装置称为电化学反应器。电化学反应器分为两类: ① 电池; ② 电解池。在电池中, 发生化学反应的同时对外放电, 结果将化学能转变成电能。在电解池中情况相反, 在给电解池通电的情况下池内发生化学反应, 结果将电能转变为化学能。值得提出的是, 多数电池或电解池都包含电解质溶液, 或者说电解质溶液是电化学反应器的重要组成部分。本章将专门讨论电解质溶液的性质。

电解质溶液与非电解质溶液的主要区别之一, 是前者能够导电而后者则不能。在本章第二至第六节中我们讨论电解质溶液的导电性质。这部分内容不属于热力学而属于物理动力学的范畴。

一、电解质溶液的导电机理

金属与电解质溶液都是电的导体, 但它们的导电机理却不同。金属称为第一类导体, 在外电场作用下, 金属中的自由电子定向移动, 是这类导体的导电机理; 电解质溶液称为第二类导体, 自由电子不能进入溶液, 这类导体的导电机理比第一类导体复杂。

一杯一般浓度的 CuCl_2 水溶液, 其中含有大量的 Cl^- 和 Cu^{2+} 。将电极 A (例如金属 Pt) 和电极 B (例如金属 Cu) 插入溶液, 然后接通电源, 便有电流通过溶液, 这就是一个简单的电解池, 如图 8-4 所示。在通电过程中电解池内发生如下两种变化:

(1) 由于电极 A 和 B 的电位不同 (A 的电位高于 B 的电位), 于是在 A 与 B 之间产生一个指向 B 方向的电场。在该电场的作用下, 溶液中的 Cl^- 和 Cu^{2+} 向不同的方向迁移。在电场作用下, 溶液中离子的这种定向迁移过程称为离子的电迁移。显然离子的电迁移是一个物理变化。

(2) 在电极 A 与溶液的界面处, Cl^- 失去电子 e^- 变成氯气由电极冒出:

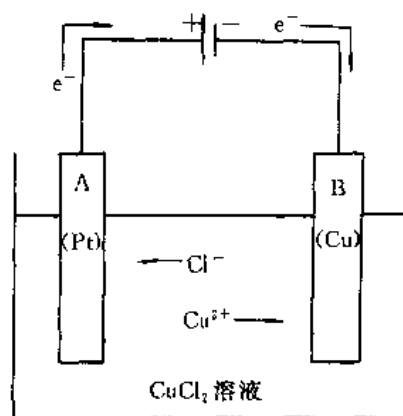
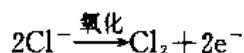
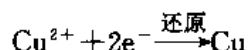


图 8-4 电解质溶液的导电机理



在电极 B 与溶液的界面处, Cu^{2+} 得到电子 e^- 变成金属铜:



显然两个电极处发生的是化学变化, 分别是氧化反应和还原反应, 也叫做电极反应。

在通电过程中以上两种过程(离子的电迁移和电极反应)是同时发生的, 具体情况如下: 由电池提供的电子在电极 B 上被 Cu^{2+} 消耗, 而迁移到电极 A 处的 Cl^- 却将自己本身的电子释放给电极 A。可见两种过程的总结果相当于电池负极上的电子由 B 进入溶液, 然后通过溶液到达 A, 最后回到电池的正极。因此, 离子的电迁移和电极反应的总结果便是电解质溶液的导电过程, 即电解质溶液的导电机理。

应该指出, 在电化学中讨论电极时, 最关心的是电极上发生的化学反应是什么, 为此我们按照电极反应的不同来命名和区分电极: 将发生氧化反应的电极称为阳极, 发生还原反应的电极称为阴极^①。于是上例中的电极 A 是阳极, 电极 B 是阴极。

电解质溶液的导电性质是以溶液中含有大量的带电粒子(即离子)为前提的。如果没有离子, 便没有电迁移和电极反应, 也就没有导电本领。一杯酒精溶液, 其中没有离子, 所以不能导电。

二、物质的量的基本单元

物质的量 n 是大家熟知的的基本量之一, 它在量纲上是独立的, 即它不是由其他量导出来的。

物质 B 的物质的量 n_B 正比于物质 B 的特定单元的数目 N_B , 即 $n_B = (1/L)N_B$, 其中 L 是 Avogadro 常数。我们将这种特定单元称为基本单元, 它可以是分子、原子、离子、原子团、电子、光子及其它粒子或这些粒子的任意特定组合。例如, H_2 , $\frac{1}{2}\text{H}_2$, $\frac{1}{3}\text{H}_2$, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 等都可作为基本单元。因为 n_B 与基本单元的数目有关, 所以在具体使用 n_B 时必须指明基本单元。例如某封闭系统中含有氢气, 若以 H_2 作基本单元, 记作 $n(\text{H}_2) = 2\text{mol}$, 若以 $\frac{1}{2}\text{H}_2$ 为基本单元则 $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = 4\text{mol}$, 若以 2H_2 为基本单元则 $n(2\text{H}_2) = 1\text{mol}\dots$ 。此处 $n(\text{H}_2)$, $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)$, $n(2\text{H}_2)\dots$ 的值虽然不同, 但它们所代表的物质的数量却是相同的, 即 2mol H_2 与 $4\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2$ 和 $1\text{mol } 2\text{H}_2\dots$ 所代表的氢气量是相同的。由此可以看出, 为了确定 n_B 的值, 用化学式指明基本单元是必要的。

实际上, 不仅在使用 n_B 时必须用 B 的化学式指明基本单元, 而且在使用任何含有 n_B 的导出量时都必须这样做, 例如物质的量浓度(即 $c_B = n_B/V$)、质量摩尔浓度(即 $b_B = n_B/m_A$)、摩尔量、偏摩尔量等都与基本单元有关, 在使用这些量时都必须将化学式给出。

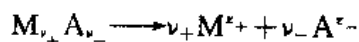
在上述各章, 物质的量(即物质的摩尔数)都是以分子或离子作基本单元。例如一摩尔

^① 也有人将电极分作正极和负极, 这种划分方法是以电位的高低为依据的, 与阳、阴极的划分方法不是一回事, 二者不应混为一谈。

硫酸是指 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 、一摩尔铜是指 1mol Cu 、一摩尔氯离子是指 1mol Cl^- 等。但在电化学中所讨论的物质都与电现象有联系,例如在电极反应中物质得到或失去电子、电解质溶于水产生带电的离子。为了方便,在讨论电解质溶液导电问题时,本书总是以一个单位电荷(即质子电荷或电子电荷)为基础指定基本单元。这一规定与前面各章的习惯不同,必须引起大家的注意。根据上述规定:

(1) 对于任意离子 M^{z+} , 指定 $\frac{1}{z_+}M^{z+}$ 作基本单元, 一摩尔该离子是指 $1\text{mol } \frac{1}{z_+}M^{z+}$ 。对于任意离子 A^{z-} , 则指定 $\frac{1}{|z_-|}A^{z-}$ 作基本单元, 一摩尔该离子是指 $1\text{mol } \frac{1}{|z_-|}A^{z-}$ 。例如, 1mol Cl^- , 1mol H^+ , $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$, $1\text{mol } \frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$, $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ……。不难看出, 一摩尔的任意离子所包含的总电量都是 $6.023 \times 10^{23}e$ (e 是质子电荷), 因此一摩尔离子是与 1mol 质子 e 相对应的离子的量。

(2) 对任意电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$, 其电离式为

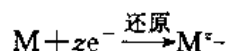


指定 $\frac{1}{\nu_+z_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 作为电解质的基本单元, 一摩尔该电解质是指 $1\text{mol } \frac{1}{\nu_+z_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 。

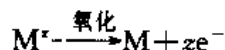
例如 1mol NaCl , $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{CuSO}_4$, $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$, $1\text{mol } \frac{1}{3}\text{FeCl}_3$ ……。可以看出, 1mol 的任何电解质, 在溶液中全部电离后所产生的正电荷和负电荷均为 $6.023 \times 10^{23}e$, 因此一摩尔电解质是与 $1\text{mol } e$ 相对应的电解质的量。

对于离子和电解质, 基本单元都与一个基本电荷相对应, 所以 $a\text{mol}$ 的任何电解质当其全部电离后都产生 $a\text{mol}$ 的正离子和 $a\text{mol}$ 的负离子。一个电解质溶液中, 正离子与负离子的数目不一定相同, 但它们的物质的量相同, 因而它们的浓度 c_B 也相同, 这种规定便于处理问题。

(3) 对参与氧化或还原反应的任意物质 M



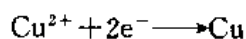
或



指定 $\frac{1}{z}M$ 作为基本单元, 于是 1mol 该物质是指 $1\text{mol } \frac{1}{z}M$ 。例如, 在某电解池的阳极上产生氯气



在这里, 一摩尔氯气是指 $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cl}_2$; 若在阴极上有金属铜析出



在这里, 一摩尔铜是指 $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}$ 。可见, 在氧化还原反应中, 1mol 的任意物质是指得到或失去 $6.023 \times 10^{23}e$ 电荷时所消耗或产生的物质的数量, 即一摩尔物质是指与 $1\text{mol } e$ 相对的物质的数量。按照这种规定, 在任意两个电极上如果参与反应的物质的 n 相等, 则两

极上通过的电量必相等;反之,若通过的电量相等,则物质的 n 相等。

在本章第二至第六节中,若不特殊写明,基本单元均是按以上方法来指定的。在具体描述物质的量时要注意与以前的习惯有区别,例如 $1\text{mol Cu}^{2+} = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$; $1\text{mol FeCl}_3 = 3\text{mol } \frac{1}{3}\text{FeCl}_3$; $1\text{mol Cu} = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}$; $1\text{mol H}_2 = 2\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2$ 等。

三、Faraday 电解定律

英国科学家 M. Faraday(法拉第)曾经做了大量的电解实验,在实验基础上于 1833 年总结出如下规律:在电极上起反应的物质的量与通入的电量成正比。这便是 Faraday 定律,若以 Q 代表通入的电量,单位是库仑,用符号 C 表示;用 n 代表电极上起反应的物质的量,单位是 mol,则根据 Faraday 定律

$$\begin{aligned} Q &\propto n \\ Q &= nF \end{aligned} \quad (8-1)^*$$

此式即是 Faraday 定律的表达式,其中比例常数 F 叫做 Faraday 常数,它代表 1mol 物质在电极上起反应时所通过的电量,1mol 物质是指与 1mol e 相对应的物质的数量,而一个质子所具有的电量是 $1.60219 \times 10^{-19}\text{C}$,所以 F 的值为

$$\begin{aligned} F &= Le \\ &= 6.023 \times 10^{23} \times 1.60219 \times 10^{-19}\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96484.6\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由式(8-1)看出:若通入电解池 a mol e 的电量,则在电极上就有 a mol 的物质起反应。由于在电路中不会产生电荷的聚集,因此在电路的任何一个截面上通过的电量相同。根据 Faraday 定律,电解池的阳极和阴极上起反应的物质的量总是相等。如图 8-4,若实验测得在阴极上沉积出 $2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cu}$,则在阳极上必有 $2\text{mol } \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ 产生,显然,如果将多个电解池串联,通电后所有电极上起反应的物质的量都相同。

Faraday 定律虽然是在电解实验的基础上总结出来的,但也适用于电池。即电池所放出的电量与电极上起反应的物质的量成正比,且电池的两极上起反应的物质的量相等。

第三节 离子的电迁移

一、离子的电迁移率

在电场 E 的作用下,溶液中的正、负离子分别向阴极和阳极迁移称为离子的电迁移。设溶液中含有 B 和 D 两种离子,则 B 离子的迁移速度 v_B 决定于电场强度 E 、温度 T 、压力 p 、离子浓度 c 以及 B 离子和 D 离子的本性^①,即

$$v_B = f(E, T, p, c, \text{B 的本性}, \text{D 的本性}) \quad (8-2)$$

^① 严格说,离子的迁移速度还与溶剂的性质有关,但鉴于本章所讨论的溶液均是水溶液,所以溶剂种类对电迁移的影响不予讨论。

其中离子的本性是指离子的电荷及离子的大小等。在溶液中 B 离子和 D 离子的电性相反,具有不可忽略的相互作用,加上它们迁移方向相反,因此 B 的迁移速度不仅决定于 B 离子本身也与 D 离子对它的作用有关,即 D 离子的本性也会影响 B 离子的迁移。

在一定温度和压力下,对于一个指定的溶液,其中 B 离子的迁移速度只取决于电场强度 E 的大小。实验表明,迁移速度与电场强度成正比,即

$$\begin{aligned} v_B &\propto E \\ v_B &= u_B E \end{aligned} \quad (8-3)$$

其中 u_B 是比例系数,叫做 B 离子的电迁移率(以前也称为离子的淌度)。将上式写作

$$u_B = \frac{v_B}{E} \quad (8-4)$$

因此离子的电迁移率就是单位场强(1 伏·米⁻¹)时离子的迁移速度,单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

当人们比较任意两种离子的迁移快慢时,显然是在指定场强的条件下进行比较的,实际上是指电迁移率的相对大小。因为电迁移率只不过是特定条件($E=1\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)下的速度,所以据式(8-2)得

$$u_B = f(T, p, c, B \text{ 的本性}, D \text{ 的本性}) \quad (8-5)$$

可见,即使在一定的温度和压力下,某种离子的 u 也不是它的特性参数,而与另一种与之共存的离子对它的作用有关。例如 298K, 101325Pa 下有两杯溶液,一杯是 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液,另一杯是 $1\text{mol} \cdot \left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4\right) \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液。两溶液中 K^+ 的浓度虽然相同,但由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 K^+ 的作用不同,结果使得两溶液中的 $u(\text{K}^+)$ 不同,因此溶液中离子的 u 要具体进行实验测定。

离子的电迁移率可用界面移动法测定,其装置(迁移管)如图 8-5 所示。将一根带刻度的玻璃管垂直放置,然后把一对电位差为 U 的平行板电极装入其中,使两极板相距 l 。例如欲测某 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率 $u(\text{K}^+)$,需另选一种合适的氯化物溶液,其中金属离子的电迁移率应小于待测 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率,例如选某个合适浓度的 CdCl_2 溶液。分别小心地将两溶液注入迁移管。由于二者对光的折射率不同而在刻度 a 处形成一个清晰可见的界面 aa 。然后通电,在电场的作用下 Cl^- 向下迁移, K^+ 向上迁移。同时 Cd^{2+} 紧随 K^+ 之后向上迁移,于是两溶液间的界面随之上移。通过时间 t 后界面移到刻度 a' 处,如图 $a'a'$ 。设刻度差 $a'a$ 为 x ,则 K^+ 的迁移速度

$$v(\text{K}^+) = \frac{x}{t}$$

而电场强度为

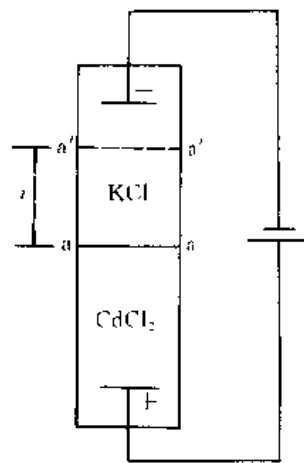


图 8-5 离子电迁移率的测定

$$E = \frac{U}{l}$$

于是,根据式(8-4)得

$$u(\text{K}^+) = \frac{v(\text{K}^+)}{E} = \frac{xI}{tU}$$

因此只要能准确测量时间 t 和界面移动的距离 x 就可得到 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率。

以上所讨论的是一般浓度的溶液中离子的电迁移率,现在来看浓度趋近于零的极限情况。我们把 $c \rightarrow 0$ 的溶液称为无限稀薄溶液。无限稀薄溶液具有以下两个特点:

(1) 无限稀薄溶液中离子的密度极小,因而离子间无静电作用,这就是“无限稀薄”的物理意义。从这个意义上讲,无限稀薄溶液并不需要浓度趋近于零,只要溶液足够稀,相邻离子间的平均距离足够大,以致离子间的静电作用力可以忽略不计。无限稀薄溶液是实际溶液的极限,这种溶液的性质可以通过实际溶液性质外推来得到。

(2) 在一般浓度范围内,强电解质完全电离而弱电解质只有少部分电离,例如 25°C 时,一般浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液电离度只有百分之几或者更低。由无机化学中电离平衡的知识可知,弱电解质的电离度随浓度变小而增大,当 $c \rightarrow 0$ 时将达 100%。可见无限稀薄溶液中弱电解质将完全电离,因此在无限稀薄溶液中弱电解质与强电解质没有区别。

无限稀薄溶液中的离子不受其他离子的静电作用,这种情况下离子的电迁移必定是独立的而与其他离子的情况无关。据式(8-5),在一定温度和压力下,不同无限稀薄溶液中的同种离子,其电迁移率只决定于这种离子本身,而与什么离子与它共存无关。因此在 298.15K, 101325Pa 下各种离子在无限稀薄溶液中的电迁移率 u^∞ 是离子的特性参数。 u^∞ 称做无限稀薄电迁移率或极限电迁移率,上标“ ∞ ”代表无限稀薄溶液。大多数离子在 298.15K, 101325Pa 下的极限电迁移率可从手册上查到,表 8-1 列出了几种离子的 u^∞ 值。由表可知, H^+ 和 OH^- 的 u^∞ 比一般离子大得多。后来有人提出了水溶液中 H^+ 和 OH^- 的迁移机理,解释了这种现象。

表 8-1 298.15K 时离子的极限电迁移率^①

离子	$u^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	离子	$u^\infty \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
H^+	36.2	OH^-	20.6
Li^+	4.0	Cl^-	7.9
Na^+	5.2	Br^-	8.1
K^+	7.6	I^-	8.0
Ag^+	6.4	CO_3^{2-}	7.2
Cu^{2+}	5.9	Ac^-	4.2
Zn^{2+}	5.5	NO_3^-	7.4
Ba^{2+}	6.6	SO_4^{2-}	8.3

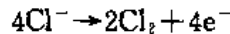
① 由于压力对电迁移率的影响很小,电迁移率数据一般不标注压力。

二、离子的迁移数

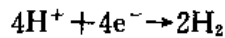
现在具体分析通电时溶液中离子的电迁移情况。假设在某个电解质溶液(例如 HCl

溶液)中,正离子的电迁移率是负离子的三倍,即 $u_+ = 3u_-$ 。将两个惰性电极(例如 Pt 电极)插入其中,所谓惰性电极是指不参与电极反应的电极,此处使用惰性电极是为讨论问题简单起见。今给该溶液通 $4\text{mol } e$ 的电量,则溶液中的情况将发生变化。

假想溶液分为三个部分,如图 8-6 所示,靠近阳极的部分叫做阳极区,靠近阴极的部分叫做阴极区,中间部分叫做中间区。设通电前三个区域含电解质均为 5mol ,如图上半部分所示。由于正离子以三倍于负离子的速度迁移,所以在通电过程中每个截面上必有 3mol 正离子迁向阴极方向而同时有 1mol 负离子迁向阳极方向,即每一个截面上均有 $4\text{mol } e$ 的电量通过。据 Faraday 定律,通电过程中阳极区必有 4mol 负离子失去电子从阳极上析出,例如 HCl 溶液,则有



同时阴极区必有 4mol 正离子得到电子从阴极上析出,例如



因此,通电后各区域的情况如图下半部分所示:阳极区含 2mol 正离子和 2mol 负离子,即含电解质 2mol ;阴极区含 4mol 正离子和 4mol 负离子,即含电解质 4mol ;中间区含电解质仍为 5mol ,与通电前相同。

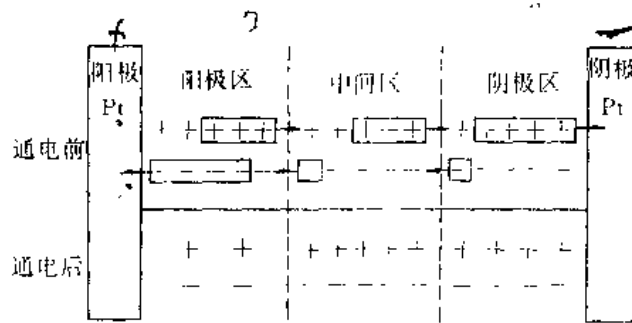


图 8-6 离子的电迁移模型

应该说明,如果所用电极是非惰性的,由于电极参与电极反应,则通电后电极区所含电解质的量也有可能增加。

由以上分析可以得出结论:

(1) 电解质溶液通电时,两电极区溶液中电解质的含量发生变化,而中间区的含量不变。

(2) 每种离子在电极上析出的物质的量与它通过溶液截而处的物质的量不相等。在上例中,正离子在阴极上析出 4mol ,而通过溶液的却是 3mol ;负离子在阳极上析出 4mol ,而通过溶液的却是 1mol 。

(3) 溶液中任意截面上通过的电量相等,即 $Q = 4 \times 96500\text{C}$ 。截面上所导的电量是由正离子和负离子分别来承担的,显然正离子所导的电量 $Q_+ = 3 \times 96500\text{C}$,而负离子所导的电量 $Q_- = 1 \times 96500\text{C}$ 。可见,整个电解质溶液所导电量并不是由正、负离子平均分担的。为此,我们将溶液中某种离子所导的电量与通过溶液的总电量之比叫做该种离子的迁移数,用符号 t 表示。若溶液中 B 离子所导的电量为 Q_B ,则 B 离子的迁移数为

$$t_B = \frac{Q_B}{Q}$$

在上例中

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} = \frac{3}{4}$$

$$t_- = \frac{Q_-}{Q} = \frac{1}{4}$$

由于某离子的迁移数是该离子所承担的导电分数,所以 t 是无量纲的纯数字。显然一个电解质溶液中正离子与负离子的迁移数之和应等于 100%, 即

$$t_+ + t_- = 1 \quad (8-6)^*$$

同一电解质溶液中不同离子的迁移数代表它们对溶液导电所做贡献的相对大小, 它们的数值取决于离子电迁移率的相对大小, 即

$$\frac{t_-}{t_+} = \frac{u_+}{u_-} \quad (8-7)^*$$

这是不难理解的, 一种电解质的溶液中两种离子的浓度相同 ($c_+ = c_-$), 它们的迁移速度便决定了各自对导电的贡献。

(4) 两电极区发生的净变化与电迁移的离子数量有关。在上例中, 通电后阳极区的电解质由 5mol 减少为 2mol, 即减少了 3mol, 而由阳极区迁出的(正)离子恰为 3mol; 阴极区的电解质减少了 1mol, 而由阴极区迁出的(负)离子恰为 1mol。同样可以发现, 若通电后某电极区的电解质增加 a mol, 则迁入该电极区的离子恰为 a mol。因此可以得到如下结论: 通电过程中, 任一电极区既有离子迁出也有离子迁入, 若该电极区电解质减少, 则电解质减少的物质的量等于由该电极区迁出的离子的物质的量; 若该电极区电解质增加, 则电解质增加的物质的量等于迁入该电极区的离子的物质的量。即对于任意电极区

$$n(\text{电解质} \downarrow) = n(\text{离子迁出}) \quad (8-8)^*$$

或

$$n(\text{电解质} \uparrow) = n(\text{离子迁入}) \quad (8-9)^*$$

式(8-8)和(8-9)描述任意电极区中电解质数量的变化与电迁移的离子数量的关系, 它是物质守恒与溶液保持电中性条件的必然结果。

以上针对只含两种离子的溶液进行了具体的电迁移讨论。如果溶液中含有多种离子(例如由多种电解质构成的溶液), 情况会复杂一些。

应该指出, 溶液中离子的情况往往是复杂的, 不像上面讨论的那样简单。首先, 许多离子在溶液中有溶剂化现象。由于作为电解质溶液的溶剂都是极性的, 所以溶液中的离子都被几个极性的溶剂分子所包围, 这些溶剂分子由于静电引力与离子结合, 并随离子一起在溶液中移动。当以水为溶剂时, 溶剂化作用称为水化作用, 这时的离子称水化离子, 图 8-7 是水化离子的示意图。例如溶液中的氢离子是水化氢离子

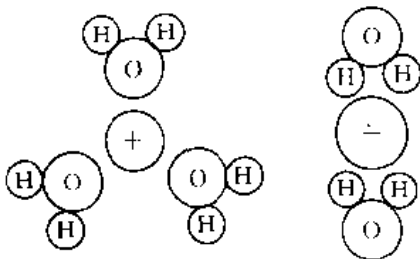


图 8-7 离子在溶液中的水化作用

H_3O^+ , 在这种情况下独立运动单位不是 H^+ 而是 H_3O^+ 。

另外, 许多离子在溶液中有缔合现象。当正、负离子之间静电吸引势能远远大于它们的热运动动能时, 它们生成具有足够稳定性的离子对, 这种离子对经得起同溶剂分子的频繁碰撞而存在。离子缔合作用与正负离子本身、溶剂、温度以及溶液浓度等因素有关。浓度增加、离子价数 $|z_-|$ 和 z_+ 增加均使静电作用增强, 从而使离子对增加。在通常浓度范围内, 水溶液中的 1-1 价电解质可以忽略生成离子对的缔合作用, 但对于具有较高 $|z_-|$ 和 z_+ 的电解质, 即使在低浓度下, 离子在水中的缔合作用也十分显著, 只有在无限稀薄的情况下缔合度才趋于零。例如, 有人发现在 298K 时, 浓度为 $0.002\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ 水溶液中有 10% 的离子缔合; $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 水溶液, 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时有 35% 缔合, 而浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时有 57% 缔合。缔合作用减少了溶液中的离子数。例如, 在 CaSO_4 溶液中, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合成中性的 CaSO_4 离子对; 在 MgF_2 溶液中, Mg^{2+} 和 F^- 缔合成 MgF^+ 离子对。离子数的减少势必影响溶液的导电情况。

总之, 电解质溶液中的实际情况是复杂的, 甚至许多问题至今尚未搞清楚。读者若对这方面的内容感兴趣可阅读电解质溶液的有关专著。本书讨论问题时一般将实际情况简化, 不考虑离子的溶剂化作用和缔合作用, 即认为在强电解质溶液中, 电解质全部电离, 以单个的正、负离子存在, 因而在溶液中独立运动的基本单位是溶剂分子、正离子和负离子本身, 电迁移是离子本身在电场作用下的迁移; 在弱电解质溶液中, 认为电解质部分电离成单个的正、负离子, 因而溶液中的独立运动的基本单位是溶剂分子、电解质分子及单个离子。这种模型虽然在有些情况下不尽合理, 但在多数情况下使问题简化, 易于定量处理。

三、离子迁移数的测定

某离子的迁移数代表它在导电中所做的贡献, 因此要了解某种离子的导电行为就必须知道其迁移数的大小。据式(8-7), 某离子的迁移数是由它与另一种离子速度的相对值而决定的, 因此它不仅取决于两种离子的本性还与它们之间的相互作用有关。即使同一种电解质的溶液, 浓度不同, 迁移数的值也不同。所以溶液中离子的迁移数只能逐个溶液具体测定。表 8-2 列出了 298.15K 时几种强电解质溶液中离子的迁移数。其中 KCl 溶液中的 $t(\text{K}^+)$ 随浓度的变化最小且最接近 50%, 这表明 KCl 溶液中的 K^+ 和 Cl^- 总是以差不多相等的速度电迁移, 因而导电任务几乎是由 K^+ 和 Cl^- 平均分担的。

表 8-2 298.15K 时几种电解质溶液的离子迁移数 t_-

$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	HCl	NaCl	KCl	AgNO_3
0	0.821	0.396	0.491	0.464
0.01	0.825	0.392	0.490	0.465
0.02	0.827	0.390	0.490	0.465
0.05	0.829	0.388	0.490	0.466
0.1	0.831	0.385	0.490	0.468
0.2	0.834	0.382	0.489	—

迁移数主要有三种测量方法：界面移动法、Hittorf法和电动势法。其中界面移动法可得到较精确的数据；Hittorf法是经典方法，最为简单；电动势法适用于较宽的浓度和温度范围。这里主要介绍前两种方法，电动势法将于第九章中讨论。

1. 界面移动法

本方法与界面移动法测量离子电迁移率的原理与装置基本相同。例如，欲测定某浓度为 c 的 KCl 溶液中的 $t(\text{K}^+)$ ，今选一种合适浓度的 CdCl_2 溶液使其中 Cd^{2+} 的电迁移率小于上述 KCl 溶液中 K^+ 的电迁移率。将两溶液依次倒入横截面积为 A 的迁移管中，要保证两溶液间有清晰的界面 aa ，如图 8-8 所示。通电时 K^+ 向上迁移， Cd^{2+} 紧随其后，会看到两溶液间的界面缓慢上移。当电量计中通过电量 Q 时，界面移至 $a'a'$ 。在此期间通过的总电量为 Q ，只需求出 K^+ 所导电量即可计算出 $t(\text{K}^+)$ 。通过截面 $a'a'$ 处的 K^+ 的物质的量 $n(\text{K}^+)$ 等于浓度 c 乘以刻度 a 与刻度 a' 间所包含的体积 V

$$n(\text{K}^+) = cV = c(aa')A$$

此处 aa' 为界面移动的距离，单位是 m ， A 是迁移管的截面积（通常已知），单位 m^2 。根据迁移数的定义

$$\begin{aligned} t(\text{K}^+) &= \frac{\text{K}^+ \text{ 所导电量}}{\text{总电量}} \\ &= \frac{n(\text{K}^+)F}{Q} = \frac{c(aa')AF}{Q} \end{aligned}$$

由此可见，只需准确测量界面移动的距离 aa' 和电量 Q ，就可得到离子迁移数的精确值。

应该指出，上面的例子中只能测定 KCl 溶液中离子的迁移数，而不能测定 CdCl_2 溶液的迁移数。这是由于靠近界面处的 Cd^{2+} 迁移时所遇到的反向迁移离子不是 CdCl_2 溶液中的 Cl^- 而是 KCl 溶液中的 Cl^- ，此时 CdCl_2 溶液中的浓度、电场强度、电导率等都变得十分复杂，在这种情况下计算出 Cd^{2+} 的迁移数是没有意义的。实验中 Cd^{2+} 的作用在于制造清晰界面从而直接观察到 K^+ 的迁移情况。

2. Hittorf 法

根据式(8-8)和(8-9)，当通过确定的电量之后，只要能测出一个电极区中电解质数量的变化，也就知道了某种离子迁移的数量，从而计算出该种离子所导的电量，就可根据迁移数的定义求得该离子的迁移数。这便是 Hittorf 方法的原理。

将图 8-6 所示的离子电迁移模型实际装配起来，就是 Hittorf 法的装置，因此许多人将这种电迁移模型称为 Hittorf 模型。具体装置如图 8-9，三个区域可任意拆卸。通过的总电量由电量计上读出，阳极区或阴极区中电解质数量的变化可通过测量通电前后的浓度变化而得到。

例 8-1 298K 时，用铜作为电极电解 $0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液。通电一定时间后测得如下数据：①在电量计上有 0.0405g Ag 沉淀出来；②阴极区的溶液重 36.4340g ，经

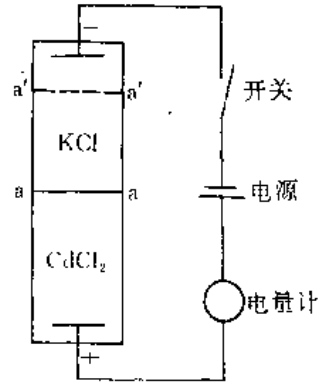


图 8-8 界面移动法测迁移数

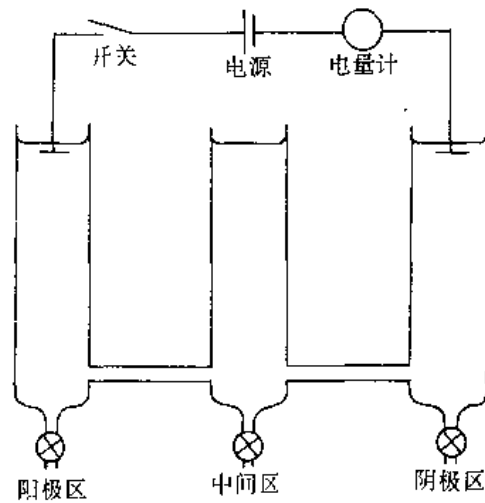


图 8-9 Hittorf 法测迁移数

分析其中含 Cu 0.4417g。试计算溶液中离子的迁移数 $t(\text{Cu}^{2+})$ 和 $t(\text{SO}_4^{2-})$ 各等于多少？

解：此题中给出的是阴极区的测量数据，显然应根据阴极区的变化进行计算。

解法 1：

由相对原子质量表可查得 Ag 和 Cu 的相对原子质量分别为 $A_r(\text{Ag})=107.88$ ， $A_r(\text{Cu})=63.54$ ，并算出 CuSO_4 的相对分子质量 $M_r(\text{CuSO}_4)=159.6$ 。

电量计中沉淀出的 Ag 的物质的量

$$n = \frac{0.0405}{107.88} \text{mol} = 3.754 \times 10^{-4} \text{mol}$$

所以总量为 $Q=nF=(3.754 \times 10^{-4} \text{mol})F$

阴极区通电后含 CuSO_4 的质量

$$\begin{aligned} \frac{0.4417\text{g}}{A_r(\text{Cu})/M_r(\text{CuSO}_4)} &= \frac{0.4417M_r(\text{CuSO}_4)}{A_r(\text{Cu})} \text{g} \\ &= \frac{0.4417 \times 159.6}{63.54} \text{g} = 1.1095\text{g} \end{aligned}$$

由于溶液中的水不参与电迁移，所以通电前阴极区的水量与通电后相同，也是 $(36.4340 - 1.1095)\text{g}$ ，由浓度值可知通电前阴极区 1g 水中溶有 $\text{CuSO}_4 \frac{0.2 \times 159.6}{1000} \text{g}$ ，因此阴极区通电前含 CuSO_4 的质量为

$$\frac{0.2 \times 159.6}{1000} \times (36.4340 - 1.1095)\text{g} = 1.1276\text{g}$$

以上结果表明，通电后阴极区所含的电解质减少了，减少的物质的量为

$$n\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \downarrow\right) = \frac{1.1276 - 1.1095}{0.5 \times 159.6} \text{mol} = 2.263 \times 10^{-4} \text{mol}$$

由于 SO_4^{2-} 从阴极区迁出，根据式(8-8)， $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 迁出的物质的量数等于 $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 减少的物质的量，即 $n\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = 2.263 \times 10^{-4} \text{mol}$ ，所以由 SO_4^{2-} 所导的电量为

$$Q(\text{SO}_4^{2-}) = n \left(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} \right) F$$

$$= (2.263 \times 10^{-4} \text{mol}) F$$

因此

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{Q(\text{SO}_4^{2-})}{Q} = \frac{2.263}{3.754} = 0.603$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = 1 - t(\text{SO}_4^{2-}) = 0.397$$

解法 2:

物质守恒是自然界的普遍规律之一,下面以阴极区中的 Cu^{2+} 为对象讨论物质守恒问题(通过的总电量已在解法 1 中求出,不再重述)。通电过程中,阴极区中 Cu^{2+} 发生了如图 8-10 所示的变化:有物质的量为 $n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{迁} \right)$ 的铜离子迁入阴极区,同时有物质的量为 n 的 $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ 由阴极区沉积出来。据 Faraday 定律, n 即是电量计中沉积的 Ag 的物质的量。设通电前后阴极区所含铜离子的物质的量分别为 $n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{前} \right)$ 和 $n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{后} \right)$, 则根据物质守恒原理,必有

$$n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{后} \right) = n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{前} \right) + n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{迁} \right) - n$$

所以 Cu^{2+} 迁移的数量为

$$n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{迁} \right) = n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{后} \right) + n - n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{前} \right)$$

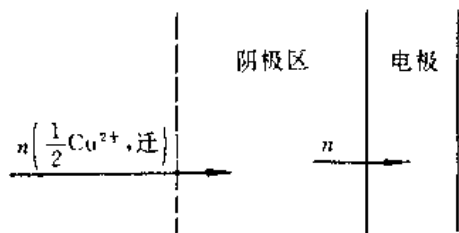


图 8-10 例 8-1 图示

下面根据实验数据分别求出上式右端三项之值:

$$n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{后} \right) = \frac{0.4417}{0.5 \times 63.54} \text{mol} = 0.01390 \text{mol}$$

$$n = 3.754 \times 10^{-4} \text{mol}$$

据通电后阴极区的数据可知,阴极区的水量为 $\left(36.4340 - \frac{0.4417 \times 159.6}{63.54} \right) \text{g}$, 而通电前每克水中溶 $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ 为 $\left(\frac{0.2 \times 2}{1000} \right) \text{mol}$, 所以通电前阴极区

$$n \left(\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}, \text{前} \right) = \left(36.4340 - \frac{0.4417 \times 159.6}{63.54} \right) \times \frac{0.2 \times 2}{1000} \text{mol}$$

$$= 0.01413 \text{mol}$$

因此

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}, \text{迁}\right) = (0.01390 + 3.754 \times 10^{-4} - 0.01413)\text{mol} \\ = 1.5 \times 10^{-4}\text{mol}$$

据迁移数定义

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{Q(\text{Cu}^{2+})}{Q} = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}, \text{迁}\right)F}{nF} \\ = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}, \text{迁}\right)}{n} = \frac{1.5}{3.754} = 0.40 \\ t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - 0.40 = 0.60$$

当然,也可根据阴极区中 SO_4^{2-} 的物质守恒情况进行计算。不管用什么方法计算迁移数,都必须对至少一个电极区通电过程中的情况有正确的理解和分析,这是正确计算迁移数时最重要的问题。

第四节 电解质溶液的导电能力

离子的存在是电解质溶液导电的根本原因,溶液中的离子是导电的基本单位。一个电解质溶液的导电能力决定于两个方面:① 溶液中所含离子的数目(严格说应是电荷数目);离子越多,即参加导电的基本颗粒越多,溶液的导电能力就越强;② 离子的电迁移率;离子的电迁移率越大,表明离子电迁移的速度越快,则溶液的导电能力就越强。例如有两个溶液,一个是 KOH 溶液,一个是 NaOH 溶液。若两溶液的浓度相同且体积均为 1dm^3 ,则它们所含的离子数相同,但由于 KOH 溶液中 K^+ 的电迁移率远大于 NaOH 溶液中 Na^+ 的电迁移率,而两溶液中 OH^- 的电迁移率相差不多,因此 KOH 溶液比 NaOH 的导电能力强些。同样,有两个溶液,若它们中离子的电迁移率十分接近,则含离子(电荷)多的导电能力就强些。

一、电导与电导率

在电学中用电阻的大小来表示一个导体的导电能力

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (8-10)$$

其中 R 是电阻, ρ 是电阻率, l 和 A 分别为导体的长度和截面积。但在电解质溶液中,人们习惯于用电导表示溶液的导电能力,电导是指电阻的倒数,用符号 G 表示

$$G = \frac{1}{R} \quad (8-11)$$

G 的单位是 Ω^{-1} ,叫西门子(Siemens)用符号 S 代表。通常认为,电导越大,导体的导电能力越强。

将式(8-10)代入式(8-11),得

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l}$$

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (8-12)$$

其中 κ 是电阻率的倒数, 叫做电导率, 单位是西门子·米⁻¹, 记作 $S \cdot m^{-1}$ 。 κ 的物理意义如图 8-11 所示, 代表横截面为 $1m^2$, 长度为 $1m$ 的一个溶液柱体所具有的电导。此柱体中所含离子的多少取决于溶液的浓度, 所以它的导电能力(即 κ) 决定于离子浓度和电迁移率。由式(8-5)可知, 电导率 κ 决定于溶液的温度、压力、浓度和电解质本身。对于同一种电解质的溶液

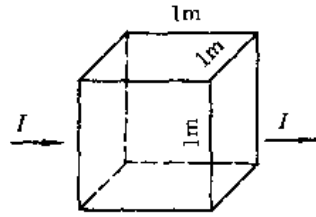


图 8-11 电导率的物理意义

$$\kappa = f(T, p, c)$$

由于压力对于 κ 的影响极小, 一般不予考虑。人们精确地测定了各种浓度的 KCl 水溶液在各种温度下的电导率, 并把它们列入电学手册, 表 8-3 列出了部分数据。

表 8-3 KCl 溶液的电导率

浓度 $c/mol \cdot m^{-3}$	电导率 $\kappa/S \cdot m^{-1}$		
	273.2K	291.2K	298.2K
1000	6.543	9.820	11.173
100	0.754	1.1192	1.2886
10	0.07751	0.1227	0.14114

对一种金属导体来说, 在一定温度下其电导率是不变的。但对于一种电解质的溶液, κ 却随溶液的浓度而改变, 这是由于图 8-11 中的柱体中离子的数目及电迁移率均随浓度变化所致。291K 时一些电解质溶液的电导率随浓度的变化情况示于图 8-12。由图可以看出以下两点:

(1) 强酸的电导率最大, 强碱次之, 盐类较低, 至于弱电解质就更低了。这是由于 H^+ 和 OH^- (尤其 H^+) 的电迁移率远远大于其他离子, 至于弱电解质, 则是由于单位体积中参加导电的离子很少。

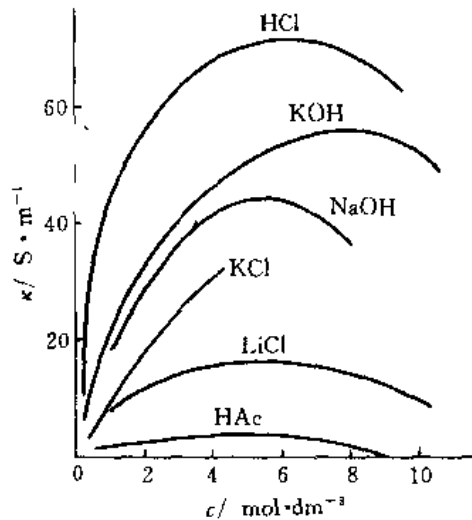


图 8-12 电导率与浓度的关系

(2) κ - c 曲线上存在极大点。实际上, 除了那些溶解度较低的盐类, 它们在还没有到达极大点时就已经饱和了, 其他的电解质都有类似的情况。在较稀的浓度范围内, 随浓度增加单位体积溶液中的离子数目增加, κ 值便逐渐增大。当浓度足够大以后, 离子间的静电作用将使离子的迁移速度大大减小, 另外正、负离子还可能缔合成荷电量较少的或中性的离子对, 因而会出现随浓度增大 κ 值减小的

情况。至于弱电解质溶液,单位体积中离子的数目一直很少因而其电导率随浓度的变化远不象强电解质那样明显。了解这些情况,对于生产及科学研究中合适的选用电池或电解池中的电解质是有帮助的。

二、摩尔电导率

为了对不同电解质的导电能力进行比较,电导率 κ 还是不太理想的。 κ 代表 1m^3 溶液的导电能力,由于浓度的改变使其中电解质的含量和溶液内部的结构都将发生改变,这对数据分析是不方便的,为此我们深入一步,引入摩尔电导率的概念。定义

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (8-13)$$

Λ_m 称电解质溶液的摩尔电导率, κ 和 c 分别为溶液的电导率和物质的量浓度。由于 κ 和 c 的单位分别为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 所以 Λ_m 的单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将式(8-12)和物质的量浓度的定义代入上式,得

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{G(l/A)}{n/V}$$

其中 V 和 n 分别为溶液的体积和其中所含电解质 $\frac{1}{\nu_+ z_+} M_+ A_-$ 的物质的量,显然 $V = lA$, 于是上式为

$$\Lambda_m = \frac{G(l/A)}{n/(lA)} = \frac{G}{n} l^2$$

设 $l = 1\text{m}$, 即两电极间的距离为 1m , 则

$$\Lambda_m = \frac{G}{n} (1\text{m})^2 = \frac{G}{n} \cdot \text{m}^2$$

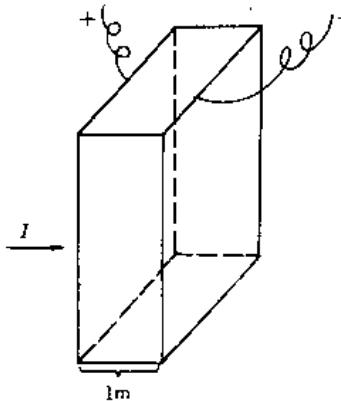


图 8-13 摩尔电导率的意义

其中 G/n 代表 1mol 电解质所具有的电导, 因此所谓摩尔电导率是指含有 1mol 电解质的溶液的导电能力, 具体说是将含有 1mol $\frac{1}{\nu_+ z_+} M_+ A_-$ 的溶液放入两个相距 1m 的平行板电极之间, 此时溶液所具有的电导。这就是 Λ_m 的物理意义, 如图 8-13 所示。

任何电解质的 Λ_m 均是指 1mol 电解质而言, 例如 1mol NaCl , $1\text{mol} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, 1mol HAc 等, 当这些电解质完全电离后所产生的正、负电荷均为 1mol , 这就为比较不同溶液的导电能力提供了共同的基础。通常所说一个溶液的导电能力就是指溶液的摩尔电导率。

由式(8-13)可知, Λ_m 与溶液的浓度有关。在实验基础上, 人们发现, 在一定温度下, Λ_m 与浓度的关系如图 8-14 所示。其他强电解质也有类似于图中 HCl , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, KOH 等的情况, 其他弱电解质与 HAc 的情况类似。至于图中浓度数据为什么用 \sqrt{c} 而不用 c , 主要是由于用 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 代替 $\Lambda_m - c$ 更有利于数据处理和发

现规律。由图可以看出如下规律：

(1) 对强电解质, Λ_m 随浓度降低而增大。这是由于强电解质是完全电离的, 其中所含的导电离子(例如硫酸溶液中的 H^+ 和 $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$)均为 1mol , 当浓度降低时, 这些离子之间的静电作用减弱使离子电迁移率增大。进一步的研究发现, 在较稀的浓度范围内, 所有强电解质的 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 都近似成直线关系。化学家 Kohlrausch 在实验基础上将这种关系写成

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c}) \quad (8-14)$$

此式也称作 Kohlrausch 经验规则, 它只近似适用于强电解质的稀薄溶液。其中 β 在一定温度下对于指定的电解质是一个常数, $-\beta\Lambda_m^\infty$ 实际上是直线的斜率。 Λ_m^∞ 是直线的截距, 它代表当 $c \rightarrow 0$ 时电解质溶液的 Λ_m , 即无限稀薄时的摩尔电导率, 通常称极限摩尔电导率, 上标“ ∞ ”表示无限稀薄溶液。在一定温度下, 极限摩尔电导率只取决于电解质本身。

(2) 对于弱电解质, Λ_m 随浓度降低而增大。与强电解质的区别是, 当浓度较低时 Λ_m 随浓度降低而急剧增大, 表现为 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 曲线十分陡峭。这是由于在通常浓度范围内弱电解质的电离度一般很低, 参与导电的离子数目很少。当浓度很低之后电离度随浓度降低而明显增加。应该指出, 在弱电解质溶液中, 单位体积中的离子数一般很少, 离子间的静电作用不大, 随溶液浓度的变化这种状况并无多大改变, 所以可近似认为弱电解质中离子的电迁移率是不随浓度而改变的, 其导电能力的大小主要决定于溶液中离子的数目。

在无限稀薄的情况下, 任何电解质都是完全电离的, 且电离产生的离子无相互静电作用。所以电解质溶液的极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 是指 1mol 电解质(如 $\frac{1}{2}H_2SO_4$)完全电离成 1mol 正离子(H^+)和 1mol 负离子($\frac{1}{2}SO_4^{2-}$)且两种离子互相不干扰的情况下的导电能力。在一定温度下, Λ_m^∞ 只决定于组成电解质的两种离子本身, 即 Λ_m^∞ 是电解质的特性参数, 是电解质最大导电本领的表征。因此在研究电解质溶液导电时, Λ_m^∞ 值是重要的, 表8-4列出了一些电解质在 298.15K 时的 Λ_m^∞ 。

表 8-4 298.15K 时一些电解质的极限摩尔电导率 Λ_m^∞

电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^2 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^2 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
HCl	4.2616	$\frac{1}{3}\text{LaCl}_3$	1.4594
HNO_3	4.2130	KNO_3	1.4496

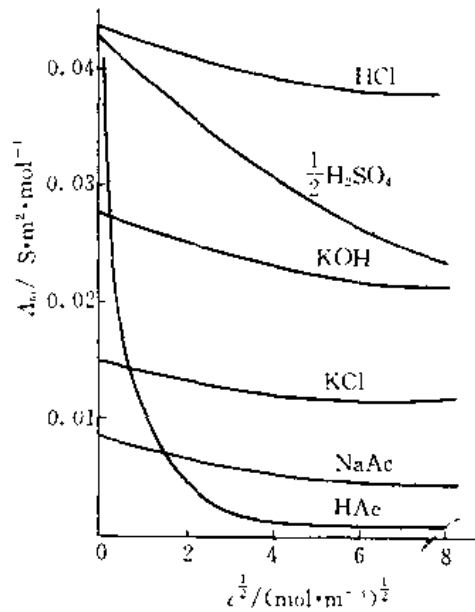


图 8-14 298K 时一些电解质溶液的 Λ_m 与浓度的关系

续表

电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^2 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	电解质	$\Lambda_m^\infty \times 10^2 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	4.2962	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1.2991
KCl	1.4986	KOH	2.7152
$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$	1.2940	NaOH	2.4811
LiCl	1.1503	AgNO ₃	1.3336

电解质的极限摩尔电导率是实际溶液的极限情况($c \rightarrow 0$),因此其值不可能通过一次实验直接测量,只能通过许多实验数据外推得到。由以上总结可以看出,对于强电解质,在稀浓度范围内 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 近似成直线关系,所以可通过将 \sqrt{c} 外推到 0 而得到 Λ_m^∞ 的准确值。但对弱电解质,在稀浓度范围内曲线 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 很陡,使得外推法遇到困难,因为即使很小的浓度误差或作图误差都将对外推结果产生巨大的影响,再加上 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 又不表现为明显的直接关系,无法进行准确外推,因此,弱电解质的 Λ_m^∞ 不可以用外推法求得,此问题将于第五节中解决。

三、摩尔电导率的测定

在一定温度下,一个浓度为 c 的电解质溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m = \kappa/c$,所以要求取 Λ_m ,就必须实验测定电导率 κ 的值,而 κ 是 1m^3 溶液的电导,因此最终要直接测量电阻(或电导)。因为

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

所以
$$\kappa = G \frac{l}{A} \quad (8-15)$$

或
$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (8-16)$$

可见,欲精确知道 κ 值,就必须精确测定溶液的电阻 R 和比值 l/A 。

电解质溶液与物理学中的固体电阻不同,测量时须将溶液倒入一个特定的容器——电导池中,如图 8-15 所示。电导池中有两个平行板电极分别通过玻璃管中的导线与外界相连。显然式(8-16)中的 R 是指两平行极板之间所夹溶液柱体的电阻,而 l 是两极板间的距离, A 是极板间液柱的横截面积(即电极的而积)。对于一个指定的电导池, l 和 A 都是不变的,所以 l/A 是只与电导池有关的常数,叫做电导池常数。当然,不同的电导池有不同的电导池常数。下面分别介绍电阻 R 和电导池常数 l/A 的测定。

1. R 的测定

溶液 R 的测定与物理学中精确测定固体电阻的原理基本相同。如图 8-16,将电导池 R 作为韦斯登电桥的一个臂,其他三个臂分别是阻值已知的标准电阻 R_1 和可调电阻 R_A 与 R_B 。测量时,调节 R_A 和 R_B ,使得示波器中没有电流通过,此时

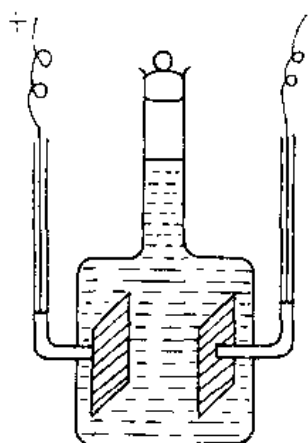


图 8-15 电导池

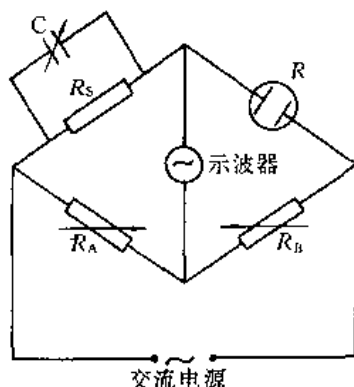


图 8-16 电桥法测量电阻 R

$$\frac{R}{R_s} = \frac{R_B}{R_A}$$

于是测得溶液电阻 R 。

关于以上测量,应做如下几点说明:由于温度变化会影响电导,一般在室温下温度每升高 1K,电导将增加 2%,因此在精确测量中应把电导池 R 置于恒温槽中;另外,电导池 R 相当于一个电解池,若有直流电通过,将发生电解反应,要测定的溶液会发生变化。此外,当有电流通过电导池时电极上还会发生其他的变化。总之,当有直流电通过电导池时,所测结果并不反映原来溶液的导电情况。为此必须用交流电,使交流电前半周在电极上产生的变化在后半周得以抵消;最后要说明的是,对于交流电来说,电导池 R 的两个电极相当于一个电容器,因此须在电阻 R_s 上并联一个可变电容器 C 以实现阻抗平衡。

2. l/A 的测定

电导池常数 l/A 中的 l 和 A 虽然都有明确的意义,但它们都无法用几何方法精确测量。比如说,若在电导池制做过程中两个极板略有平行现象,勿用说 l 和 A 的精确测量,就连测量都无法进行。为此需要用间接的方法测量电导池常数。根据式(8-15)可知

$$\frac{l}{A} = \frac{\kappa}{G} \text{ 或 } \frac{l}{A} = \kappa R$$

因此 l/A 可以通过测定某个已知电导率的溶液的电导来求得。通常使用 KCl 溶液,各种 KCl 溶液的电导率数据一般可查阅电化手册。

由上述可知,欲测定某电解质溶液的摩尔电导率一般要分两步进行。第一步首先用一个电导池测定某个 KCl 溶液的电导(此 KCl 溶液的电导率已知),从而求出该电导池的电导池常数 l/A ;第二步再用该电导池测定待测溶液的电导,从而求出溶液的电导率 κ 。于是可根据 $\Lambda_m = \kappa/c$ 算出溶液的摩尔电导率。表 8-5 列出了 298K 时所测得的一些电解质溶液的摩尔电导率。

例 8-2 298K 时将 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液放入电导池,测得其电阻为 82.4Ω 。若用同一电导池充以 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液,测得电阻为 376Ω 。已知

上述 KCl 溶液的电导率为 $0.2786\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试求 $0.0050\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液的摩尔电导率。

解：首先由 KCl 溶液的测定数据求出电导池常数，据式(8-16)

$$\begin{aligned}\frac{l}{A} &= \kappa(\text{KCl})R(\text{KCl}) \\ &= 0.2786 \times 82.4\text{m}^{-1} \\ &= 22.81\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

然后再据式(8-16)求出 K_2SO_4 溶液的电导率

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \\ &= \frac{1}{376} \times 22.81\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 6.997 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

于是可算出 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液的摩尔电导率

$$\begin{aligned}\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4\right) &= \frac{\kappa}{c} = \frac{6.997 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.0050 \times 10^3} \\ &= 0.01399\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

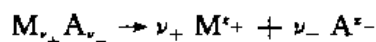
表 8-5 298K 时一些电解质溶液的 $\Lambda_m/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 电解质	0.5000	1.000	10.00	100.0	1000
NaCl	0.012450	0.012374	0.011851	0.010674	
KCl	0.014781	0.014695	0.014127	0.012896	0.01119
HCl	0.042274	0.042136	0.041200	0.039132	0.03329
NaAc	0.00892	0.00885	0.008376	0.007280	0.00491
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.04131	0.03995	0.03364	0.02508	
HAc	0.00677	0.00492	0.00163		
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.0047	0.0034	0.00113	0.0036	

四、摩尔电导率的决定因素

上面曾谈到，一个电解质溶液的摩尔电导率代表其导电能力，原则上它决定于其中所含离子的数目(严格讲是电荷数目)和离子的电迁移率。下面我们将这种关系定量化。

设任一电解质 $\text{M}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}$ 溶液的浓度为 c ，此处浓度 c 与式(8-13)中的浓度完全相同，其中物质的量的基本单元是 $\frac{1}{\nu_+\nu_-}\text{M}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}$ 。该电解质在溶液中以下式电离



若电离度为 α ，则溶液中 $\frac{1}{\nu_+\nu_-}\text{M}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}$ 、 $\frac{1}{\nu_+}\text{M}^{\nu_+}$ 和 $\frac{1}{|\nu_-|}\text{A}^{\nu_-}$ 的浓度分别为

$$c\left(\frac{1}{\nu_+\nu_-}\text{M}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}\right) = c(1 - \alpha)$$

$$c\left(\frac{1}{z_+}M^{z_+}\right) = c\alpha \quad (8-17)$$

$$c\left(\frac{1}{|z_-|}A^{z_-}\right) = c\alpha \quad (8-18)$$

将上述溶液注入电导池中,如图 8-17 所示。图中导电柱体的横截面积为 A , 长度为 l 。阴影

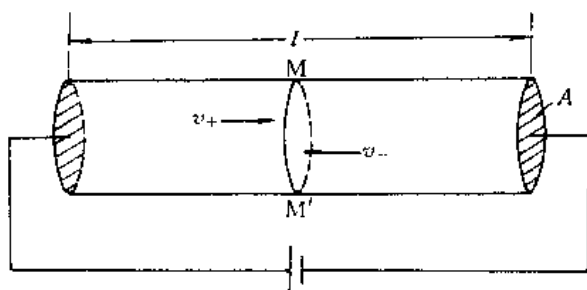


图 8-17 一个导电溶液柱体

部分为电极。两极间电压为 U , 在其作用下离子 M^{z_+} 和 A^{z_-} 分别以速度 v_+ 和 v_- 迁过任一截面 MM' 。显然, 每秒钟内迁移通过截面 MM' 的正离子数等于体积 v_+A 中所包含的全部正离子数, 即 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 的物质的量为

$$c\left(\frac{1}{z_+}M^{z_+}\right)v_+A$$

因每摩尔 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 所携带的电量为 F , 所以每秒钟内由正离子所导的电量为

$$I_+ = c\left(\frac{1}{z_+}M^{z_+}\right)v_+AF \quad (8-19)$$

将式(8-17)代入, 得

$$I_+ = cav_+AF \quad (8-20)$$

同理, 每秒钟内由负离子所导的电量为

$$I_- = cav_-AF \quad (8-21)$$

因为整个溶液的导电任务分别由正离子和负离子承担, 所以电流强度 I 等于 I_+ 与 I_- 之和

$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- \\ &= cav_+AF + cav_-AF \\ &= c\alpha A(v_+ + v_-)F \end{aligned} \quad (8-22)$$

若两电极间的匀强电场为 E , 则 $E = U/l$ 。所以据式(8-3)得

$$v_+ = u_+E = u_+ \cdot \frac{U}{l}$$

$$v_- = u_-E = u_- \cdot \frac{U}{l}$$

将此二式代入(8-22)得

$$I = c\alpha A\left(u_+ \cdot \frac{U}{l} + u_- \cdot \frac{U}{l}\right)F$$

$$\begin{aligned}
 \text{即} \quad I &= \frac{cAU}{l} \cdot \alpha(u_+ + u_-)F \\
 \alpha(u_+ + u_-)F &= \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{c} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{c} \\
 &= \left(G \frac{l}{A}\right) \frac{1}{c} \\
 &= \kappa \cdot \frac{1}{c} = \Lambda_m
 \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \Lambda_m = \alpha(u_+ + u_-)F \quad (8-23)^*$$

显而易见,溶液中的离子数目正比于电离度 α ,所以式中 α 的大小反映溶液中离子数的多少。上式表明,电解质溶液的摩尔电导率 Λ_m 与离子的电迁移率之和 $(u_+ + u_-)$ 成正比,与离子数成正比。Faraday 常数 F 相当于比例常数。

在导出式(8-23)时,我们引用了电离度的概念。对于强电解质虽然没有电离度之说,但由于完全电离,所以我们可以认为强电解质的电离度总是 100%,即 $\alpha=1$ 。这样,不论弱电解质还是强电解质,也不论溶液的浓度如何,式(8-23)都是适用的。此式具体描述了离子数目和电迁移率对摩尔电导率的决定作用,是普适性的关系式。

若将式(8-23)写成

$$\Lambda_m = \alpha u_+ F + \alpha u_- F$$

其中 $\alpha u_+ F$ 可看作溶液中的正离子对于摩尔电导率所做的贡献, $\alpha u_- F$ 可看作负离子对于摩尔电导率所做的贡献。在通常浓度范围内,由于离子间存在着不可忽略的相互作用,所以 $\alpha u_+ F$ 和 $\alpha u_- F$ 不只决定于正、负离子本身,还与离子间的相互作用有关。

第五节 单个离子对导电的贡献及电导的加和性

一个电解质溶液所导电量必然是各种离子所导电量的总合,即

$$Q = Q_+ + Q_- \quad (8-24)$$

其中 Q_+ 和 Q_- 分别为溶液中正离子和负离子所导的电量。上式两端除以时间,即每秒钟内所导电量为

$$I = I_+ + I_- \quad (8-25)$$

其中 I_+ 和 I_- 分别为正、负离子对于电流所做的贡献。此式两端除以导电溶液柱体的横截面积 A ,即单位面积上的电流,称做电流密度,用符号 j 表示,则

$$j = j_+ + j_- \quad (8-26)$$

其中 j_+ 和 j_- 分别为正、负离子对电流密度所做的贡献。

一、电导的加和性

与电量、电流和电流密度一样,电导也具有加和性。

1. 电导的加和性

一个电解质溶液的导电任务是由正离子和负离子共同承担的,因此可以把溶液中的正离子和负离子分别视为两个并联导体。根据并联电路的电阻关系

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}$$

据电导定义,此式可写作

$$G = G_+ + G_- \quad (8-27)^*$$

其中 G 是溶液的电导, G_+ 和 G_- 分别为正、负离子对溶液电导的贡献,因此,溶液的电导等于单个离子对于电导贡献的加和。

应该指出,此处将电解质溶液视为并联电路,只是从导电角度而言的,它与金属导体的并联不完全相同。显然式(8-27)也适用于金属导体电路,但其中 G_+ 和 G_- 在一定温度下只决定于各金属导体本身,而在电解质溶液中, G_+ 和 G_- 并不只决定于离子本身,还与离子间的相互作用有关,因此不能把它们当作离子本身所具有的特性。

2. 电导率的加和性

电导率是 1m^3 溶液的电导,显然它也必有加和性。据式(8-26)有

$$\frac{I}{A} = \frac{I_+}{A} + \frac{I_-}{A} \quad (8-28)$$

由欧姆定律

$$\begin{aligned} I &= \frac{U}{R} = GU \\ &= \kappa \frac{A}{l} U = \kappa AE \end{aligned} \quad (8-29)$$

由式(8-19)

$$I_+ = c_+ v_+ AF \quad (8-30)$$

其中 c_+ 为正离子 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 的浓度, v_+ 为在电场 E 中正离子的迁移速度。同理

$$I_- = c_- v_- AF \quad (8-31)$$

将式(8-29), (8-30)和(8-31)代入式(8-28),得

$$\begin{aligned} \kappa E &= c_+ v_+ F + c_- v_- F \\ \kappa &= c_+ u_+ F + c_- u_- F \end{aligned} \quad (8-32)$$

其中右端第一项 $c_+ u_+ F$ 代表正离子对于电导率所做的贡献,用符号 κ_+ 表示, $c_- u_- F$ 代表负离子对于电导率所做的贡献,用符号 κ_- 表示,于是上式写作

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- \quad (8-33)^*$$

其中

$$\kappa_+ = c_+ u_+ F \quad (8-34)^*$$

$$\kappa_- = c_- u_- F \quad (8-35)^*$$

在通常浓度下,由于离子电迁移率 u_+ 和 u_- 并不是离子本身的特性而与离子间的相互作用有关,所以 κ_+ 和 κ_- 与离子间相互作用有关。尽管如此,还是可以将 κ_+ 理解为 1m^3 溶液中的正离子所具有的电导,而 κ_- 则为 1m^3 溶液中的负离子所具有的电导。

3. 离子的摩尔电导率和摩尔电导率的加和性

仿照电解质的摩尔电导率定义式 $\Lambda_m = \kappa/c$, 定义

$$\lambda_+ = \frac{\kappa_+}{c_+} \quad (8-36)^*$$

$$\lambda_- = \frac{\kappa_-}{c_-} \quad (8-37)^*$$

其中 λ_+ 叫做正离子 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 的摩尔电导率, κ_+ 为正离子对于电导率的贡献, c_+ 为正离子 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 的浓度。负离子类同。

根据摩尔电导率的定义, 某离子 B 的摩尔电导率 λ_B 是指 1mol B 离子 $\left(\frac{1}{z_+}M^{z_+} \text{ 或 } \frac{1}{|z_-|}A^{z_-}\right)$ 在两个相距 1m 的平行电极之间所具有的电导。但由于不可能单独将 1mol 正离子或负离子置于电极之间, 即电极间有 1mol 正离子时必有 1mol 负离子同时存在, 所以 λ_B 并不代表 1mol B 离子所具有的导电能力, 而与溶液中离子间的相互作用有关。

将式(8-34)和(8-35)分别代入式(8-36)和(8-37), 得

$$\lambda_+ = u_+ F \quad (8-38)^*$$

$$\lambda_- = u_- F \quad (8-39)^*$$

此二式表明离子摩尔电导率可以通过测定其电迁移率求得。

若将 1mol 强电解质 $\frac{1}{\nu_+ z_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 置于两个相距 1m 的平行电极之间, 则其完全电离成 1mol 正离子 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 和 1mol 负离子 $\frac{1}{|z_-|}A^{z_-}$, 于是溶液的导电能力 Λ_m 必等于正离子的贡献 λ_+ 与负离子的贡献 λ_- 之和

$$\Lambda_m = \lambda_+ + \lambda_- \quad (8-40)^*$$

据式(8-38), 有

$$\lambda_+ = u_+ F$$

据式(8-23), 有

$$\Lambda_m = (u_+ + u_-)F$$

以上两式相除

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_+}{\Lambda_m} &= \frac{u_+ F}{(u_+ + u_-)F} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{u_+/u_-}{u_+/u_- + 1} \\ &= \frac{t_+/t_-}{t_+/t_- + 1} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} = t_+ \end{aligned}$$

所以 $\lambda_+ = \Lambda_m t_+ \quad (8-41)^*$

同理 $\lambda_- = \Lambda_m t_- \quad (8-42)^*$

此二式表明, 可以通过测定强电解溶液的摩尔电导率和离子迁移数求出离子摩尔电导率。

若将 1mol 弱电解质 $\frac{1}{\nu_+ z_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 置于两个相距 1m 的平行电极之间。设电离度为 α , 则电极间只有 α mol 正离子 $\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 和 α mol 负离子 $\frac{1}{|z_-|}A^{z_-}$, 显然它们对于摩尔电导率的贡献分别为 $\alpha\lambda_+$ 和 $\alpha\lambda_-$, 即

$$\Lambda_m = \alpha\lambda_+ + \alpha\lambda_- \quad (8-43)^*$$

若将强电解质的 α 规定为 1, 则式(8-43)便成为(8-40), 因此可将式(8-43)视为对弱电解质和强电解质均适用的加和关系。显然, 将式 $\lambda_+ = u_+ F$ 和 $\lambda_- = u_- F$ 代入, 此式就是式(8-23)。

二、无限稀薄条件下离子的摩尔电导率

在无限稀薄条件下, 离子间无静电作用, 离子在溶液中的电迁移是独立的。此时离子的摩尔电导率称做离子的极限摩尔电导率, 用符号 λ_+^∞ 和 λ_-^∞ 表示。在 $c \rightarrow 0$ 的溶液中, 由于离子独立迁移, 所以 λ_+^∞ 和 λ_-^∞ 只决定于离子本身, 而与其他共存的离子无关。可见, λ_+^∞ 是离子 B 的特性参数, 在一定温度下有确定值。例如, 在 $c \rightarrow 0$ 的条件下, KCl 溶液中的 $\lambda^\infty(\text{K}^+)$ 与 K_2SO_4 溶液中的 $\lambda^\infty(\text{K}^+)$ 同值。这一结论称为离子独立迁移定律。

在无限稀薄溶液中, 电解质是完全电离的, $\alpha = 1$, 据摩尔电导率的加和性, 总有

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (8-44)^*$$

在第四节中谈到, 弱电解质的 Λ_m^∞ 不易通过实验值外推得到。离子独立迁移定律解决了这个问题, 例如醋酸 HAc 的极限摩尔电导率

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Ac}^-) \\ &= [\lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-)] + [\lambda^\infty(\text{Ac}^-) + \lambda^\infty(\text{Na}^+)] \\ &\quad - [\lambda^\infty(\text{Cl}^-) + \lambda^\infty(\text{Na}^+)] \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) \end{aligned}$$

由于 HCl, NaAc 和 NaCl 都是强电解质, 它们的极限摩尔电导率均可通过实验值用外推法求得。此例表明: 一个弱电解质的极限摩尔电导率可以借助强电解质用实验方法获得。

由于 λ_+^∞ 或 λ_-^∞ 是离子的特性参数, 是离子本身导电能力的表征, 因而是研究导电问题时人们所十分关心的数据。于是人们设法求得各种常见离子的 λ_+^∞ 或 λ_-^∞ 值, 例如可通过测定电迁移率、迁移数等来求得, 然后将这些数据列入手册, 人们便可利用这些数据根据加和性方便地计算各种电解质的 Λ_m^∞ 。表 8-6 列出了 298K 时一些离子的极限摩尔电导率值。由表中数据可以看出, $\lambda^\infty(\text{H}^+)$ 和 $\lambda^\infty(\text{OH}^-)$ 的值远大于一般离子, 这是由于 $u^\infty(\text{H}^+)$ 和 $u^\infty(\text{OH}^-)$ 远超出一般离子, 因而 H^+ 和 OH^- 具有特别大的导电能力。

表 8-6 298K 时一些离子的极限摩尔电导率

离子	$\lambda_+^\infty \times 10^4 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	离子	$\lambda_-^\infty \times 10^4 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
H^+	349.82	OH^-	198.0
Li^+	38.69	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.4
K^+	73.52	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.44
Ag^+	61.92	CH_3COO^-	40.9
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59.50	ClO_4^-	68.0
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53.06	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	79.2

以上几节(第二至第五节)中引入的概念较多,因而给出的公式很多,这些往往使初学者感到杂乱无章。其实这部分内容比较单纯,重点介绍的是电解质溶液的导电性质,学习这些内容要注意以下两点:① 公式虽多,但它们都具有明确的物理意义,所以对公式一定要在理解的基础上记忆而且要以理解为主。比如我们讨论了在单电解质(即一种电解质)溶液中,迁移数服从 $t_-/t_+ = u_-/u_+$, 显然只要对迁移数和电迁移率的概念以及本式的意义有了深入的理解,也就知道该结论为什么不适用于多电解质溶液(也称混合电解质溶液,即一个溶液中同时溶有几种电解质),进而还可推得多电解质溶液中的任意两种离子其迁移数所服从的关系;② 物质的量的基本单元都是按照新规定的方法指定的,若不按照这种规定指定基本单元,则有些公式就必须做相应的修正。例如对 CaCl_2 溶液,摩尔电导率的加和公式为 $\Delta_m\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = \lambda\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) + \lambda(\text{Cl}^-)$ 。若把 CaCl_2 , Ca^{2+} 和 Cl^- 分别指定为基本单元,则加和公式即成为 $\Delta_m(\text{CaCl}_2) = \lambda(\text{Ca}^{2+}) + 2\lambda(\text{Cl}^-)$, 显然改变了原公式的形式。

第六节 电导法的应用

运用电导知识分析研究电解质溶液的性能,通过电导测量来解决形形色色的具体问题,这种方法通常称为电导法。电导法是电化学的主要方法之一,在进行测量时它具有准确、快速的特点,所以在仪器分析中有多种应用。以下简单介绍电导法应用的几个实例。

一、水质的检验

在科学研究及生产过程中,经常需要纯度很高的水。例如半导体器件的生产与加工过程,清洗用水若含杂质便会严重影响产品质量甚至成为废品。

水本身有微弱电离,在 298K 时电离常数(常称为水的离子积)为

$$K^* = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

理论计算表明,298K 时纯水的电导率 κ 应为 $5.5 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 而一般蒸馏水约为 $10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 这是由于空气中溶入的 CO_2 和一般玻璃器皿上溶下来的离子所造成的。用石英器皿经过 28 次重蒸馏(将蒸馏水用 KMnO_4 和 KOH 溶液处理以除去 CO_2 和有机杂质,然后重新蒸馏)后所得水的 κ 为 $6.3 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 这实际上已成为纯水。高纯水的检验是不可能用化学方法来进行的,电导法是常用的方法之一,因为水的 κ 值直接反映水中杂质含量的高低。在这方面电导法的快速和高灵敏度是任何化学方法所望尘莫及的。

二、弱电解质电离常数的测定

在稀的弱电解质溶液中,尽管溶液并非“无限稀薄”,但离子浓度很小,可忽略离子间的静电作用,于是可以做两方面的引伸:① 在电导方面,可以近似认为离子的迁移是独立的,即认为离子的电迁移率等于其极限值;② 在平衡性质方面,可以近似认为活度系数的修正是不必要的,即认为活度系数等于 1(这一点将于本章第七节详细讨论),因此电离平衡的平衡常数可用平衡浓度积代替。

据式(8-23)

$$\Lambda_m = a(u_+ + u_-)F$$

由近似①, $u_+ \approx u_+^\infty, u_- \approx u_-^\infty$, 所以上式可写作

$$\Lambda_m = a(u_+^\infty + u_-^\infty)F \quad (8-45)$$

对于无限稀薄溶液, $a=1$, 式(8-23)为

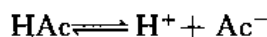
$$\Lambda_m^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F \quad (8-46)$$

以上两式相除, 得

$$a = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (8-47)$$

此式描述弱电解质的电离度与摩尔电导率的关系。它只适用于离子浓度很小的弱电解质溶液(即电解质溶液浓度很稀或其电离度很小), 因为只有在这种情况下才能忽略不计离子间的静电作用以保证 $u_+ \approx u_+^\infty, u_- \approx u_-^\infty$ 。对于强电解质这种近似是不成立的, 而且不存在电离度的概念, 所以决不可将(8-47)式应用于强电解质溶液。

有了电离度 a , 便可容易地计算电离常数。例如, 对于稀的醋酸溶液, 若其浓度为 c



平衡时



$$\begin{aligned} K^* &= \frac{[c(\text{H}^+)/c^*] \cdot [c(\text{Ac}^-)/c^*]}{c(\text{HAc})/c^*} \\ &= \frac{(ac)^2/c^*}{c(1-a)} = \frac{a^2c/c^*}{1-a} \end{aligned}$$

将式(8-47)代入, 得

$$K^* = \frac{(\Lambda_m/\Lambda_m^\infty)^2 \cdot c/c^*}{1 - \Lambda_m/\Lambda_m^\infty}$$

即

$$K^* = \frac{\Lambda_m^2 \cdot c/c^*}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \quad (8-48)$$

其中标准浓度 $c^* = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, c 是溶液浓度。不难看出, 此式对于任意 1-1 价型弱电解质稀薄溶液都是适用的。只要能实验测出溶液的摩尔电导率 Λ_m , 就可计算出电离常数。例如, 298K 时 HAc 溶液, 可由实验测量 Λ_m , 由离子独立迁移定律计算 Λ_m^∞ :

$$\Lambda_m^\infty = \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Ac}^-) = 390.71 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

然后由式(8-48)计算电离常数 K^* , 结果列于表 8-7。由表中数据可以看出, 在浓度不太高时醋酸电离的 K^* 接近于常数。用这种方法求得的电离常数虽然是近似的, 但能满足一般科研和生产的需要。

表 8-7 用电导法求 298K 时 HAc 电离常数的结果

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Lambda_m \times 10^4/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K^* \times 10^5$
0.028014	210.38	1.760
0.15321	112.05	1.767
1.02831	48.146	1.781

续表

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Lambda_m \times 10^4 / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K^* \times 10^5$
2.41400	32.217	1.789
5.91153	20.962	1.798
12.829	14.375	1.803
50.000	7.358	1.808
52.303	7.202	1.811

三、难溶盐溶度积的测定

难溶盐是强电解质,在溶液中完全电离,全部以离子存在,但由于其溶解度很小,致使溶液中离子浓度很小,也可近似忽略离子间的静电作用,因此在讨论弱电解质溶液电离度时对于离子的上述两项近似①和②亦成立,于是

$$\Lambda_m = (u_+ + u_-)F \approx (u_+^\infty + u_-^\infty)F$$

又

$$\Lambda_m^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F$$

比较以上两式,得

$$\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty \quad (8-49)^*$$

此式适用于难溶强电解质,它是用电导法计算难溶盐溶度积的依据。

难溶盐溶度积是固体盐溶解电离平衡的平衡常数,例如,对于难溶盐 AgCl



由于固体 AgCl 的活度等于 1, Ag^+ 和 Cl^- 忽略活度系数的影响,所以溶度积

$$K^* = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^*} \cdot \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^*}$$

即

$$K^* = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{(c^*)^2} \quad (8-50)$$

其中 $c^* = 1000 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 因此求溶度积只须求饱和溶液中的离子浓度 $c(\text{Ag}^+)$ 或 $c(\text{Cl}^-)$ 。因为

$$\Lambda_m(\text{AgCl}) = \frac{\kappa(\text{AgCl})}{c} \quad (8-51)$$

而据式(8-49)

$$\Lambda_m(\text{AgCl}) = \Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) \quad (8-52a)$$

$\kappa(\text{AgCl})$ 是 AgCl 对整个溶液电导率 $\kappa(\text{sln})$ 的贡献,对于难溶盐,由于 $\kappa(\text{sln})$ 值很小,其中水的贡献 $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ 不能忽略不计,所以

$$\kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{sln}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \quad (8-52b)$$

将式(8-52a)和(8-52b)代入(8-51)并整理,得

$$c = \frac{\kappa(\text{sln}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{AgCl})}$$

其中 $\Lambda_m^\infty(\text{AgCl})$ 可通过查手册中的 $\lambda^\infty(\text{Ag}^+)$ 和 $\lambda^\infty(\text{Cl}^-)$ 数据求出,因此只需分别测定

AgCl 饱和溶液的 $\kappa(\text{sln})$ 和纯水的 $\kappa(\text{H}_2\text{O})$, 便可计算出溶液的浓度 c 。在此例中 c 就是 $c(\text{Ag}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$, 从而可由式(8-50)计算出 AgCl 的溶度积 K^* :

$$K^* = \left(\frac{\kappa(\text{sln}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{[\lambda^\infty(\text{Ag}^+) + \lambda^\infty(\text{Cl}^-)]c^*} \right)^2$$

· 四、电导滴定

在滴定分析中, 关键问题之一是确定滴定终点。对于那些在终点附近溶液电导发生突变的反应, 就可利用这种电导突变来确定滴定终点, 称为电导滴定。以下以酸碱滴定为例进行简单讨论。

若强酸(HCl)滴定强碱(NaOH), 则



滴定过程可以看作溶液中电导很大的 OH^- 逐渐被电导较小的 Cl^- 取代的过程, 因此溶液电导逐渐下降。滴定终点时电导最低。当 HCl 过量后, 由于 H^+ 电导很大, 溶液的电导急剧增大。如图 8-18 中曲线(a)所示, 滴定终点 B 可由两条直线延长线的交点来确定。

若用强酸(HCl)滴定弱碱($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。



则弱碱变成盐 NH_4Cl , 电导逐渐增加。终点后过量的 HCl 使溶液电导急剧增大。如图 8-18 中曲线(b)所示, 终点 C 同样用直线延长线的交点来确定。

若用弱酸(HAc)滴定弱碱($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HAc 都是弱电解质, 开始滴定时电导很低。滴定过程中 NH_4^+ 和 Ac^- 不断增加, 电导逐渐增大。终点后 NH_4^+ 和 Ac^- 的量基本不变, 过量 HAc 的加入对电导影响不大, 故电导保持恒定。如图 8-18 中曲线(c)所示, 滴定终点 D 同样用直线延长线的交点来确定。

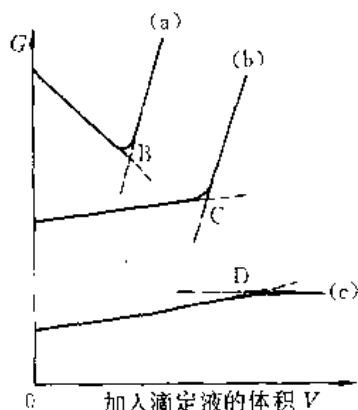


图 8-18 电导滴定示意图

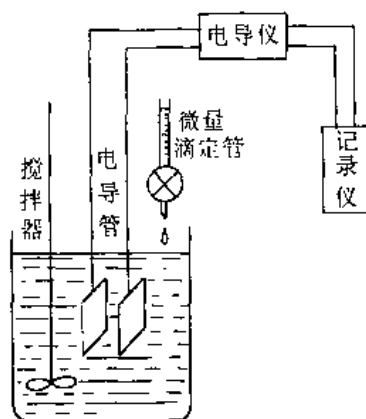


图 8-19 电导滴定装置

由于电导滴定法是利用两条直线延长线的交点来确定滴定终点, 所以终点附近盐类的水解不影响结果。因此可用电导法对弱酸、弱碱和混合电解质进行滴定。另外电导法还

特别适于稀溶液的滴定。以上这些系统,其他滴定方法的效果都不好。

电导滴定所用装置如图 8-19 所示,滴定时应使用较浓的滴定液,采用微量滴定管以限制加入液的体积,若加入体积太大,滴定曲线不直,会影响结果的精确度。如果精确度要求较高,滴定应在恒温槽中进行。由于电导仪是现成的仪器,在滴定过程中可以随时读得电导值,也可用记录仪进行连续记录,在记录仪上直接画出滴定曲线。

第七节 强电解质溶液的活度和活度系数

以上各节中讨论了电解质溶液的动力学性质,即导电性。从本节开始,我们将讨论电解质溶液的热力学性质,即平衡性质。所谓溶液的热力学性质包括两类:一类是溶剂的性质由于溶质的存在而发生改变,即依数性。原则上讲,电解质溶液的这类性质与非电解质溶液相比并无太大的特殊性。可以设想由于电解质在溶液中发生离解,溶剂的依数性将会倍增。这类问题本书不准备讨论,如需要了解可参阅有关专著。以下将要重点讨论的是另一类性质,即溶质的热力学性质。与非电解质相比,电解质具有两方面的问题:① 电解质溶液中的任何一种离子都不可单独存在。因为溶液总要保持电中性,所以 HCl 溶液中总是 H^+ 和 Cl^- 共存、 H_2SO_4 溶液中总是 $2H^+$ 和 SO_4^{2-} 共存。因此我们无法配制一个单离子溶液;② 由于离子间的静电作用,使得电解质溶液比非电解质溶液具有高得多的不理想性。本节将主要讨论这两个问题。

一、电解质的化学势

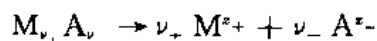
对于任一溶质 B,其化学势可表示为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_B^\infty dp$$

若溶质是电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 且溶液的压力 $p = p^\ominus = 101325 Pa$,则其化学势

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a \quad (8-53)$$

其中 a 是电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 的活度。设电解质浓度为 b (单位为 $\text{mol}(M_{\nu_+} A_{\nu_-}) \cdot \text{kg}^{-1}$),则 $a = \gamma b/b^\ominus$ 。但是电解质在溶液中完全电离



所以,实际上溶液中并不存在 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 这种物种,实际的溶质是 M^{z_+} 和 A^{z_-} 。可见式(8-53)中的 μ 只不过是一种假想,是把 M^{z_+} 和 A^{z_-} 作为一个整体时的化学势,而 a 则是把两种离子作为一个整体时的活度。这样处理固然可以解决问题,例如溶解热 $\Delta_{\text{mix}}H$ 和熵变 $\Delta_{\text{mix}}S$ 都可以进行计算和测量。从实验角度讲,电解质整体的热力学性质更易于测量。假设我们有 50 种常见的正离子和 50 种常见的负离子,任意一对正负离子都可组成一种电解质,这就意味着我们必须测定 2500 种电解质在水溶液中的性质。但是在溶液中,毕竟正、负离子是真正的物种,若能在热力学上单独处理离子的性质,则我们只需测量 100 种离子的性质。为此我们必须单独写出正离子和负离子的化学势

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ \quad (8-54a)$$

$$\mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_- \quad (8-54b)$$

其中 a_+ 和 a_- 分别为溶液中正离子 M^{r+} 和负离子 A^{r-} 的活度, 则

$$a_+ = \gamma_+ b_+ / b^*$$

$$a_- = \gamma_- b_- / b^*$$

正离子的标准状态是指 101325Pa 下 $b_+ = 1\text{mol}(M^{r+}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 且 $\gamma_+ = 1$ 的假想状态, 负离子的标准状态是指 101325Pa 下 $b_- = 1\text{mol}(A^{r-}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 且 $\gamma_- = 1$ 的假想状态。

若有 1mol 电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 溶于 $n(\text{H}_2\text{O})$ 的水中形成溶液, 则据化学势的集合公式知此溶液的 Gibbs 函数为

$$G = (1\text{mol})\mu + n(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{H}_2\text{O}) \quad (8-55)$$

此处 μ 是电解质整体的化学势。若按实际情况考虑, 溶液由 ν_+ mol 正离子 M^{r+} 、 ν_- mol 负离子 A^{r-} 和 $n(\text{H}_2\text{O})$ 的水所组成, 于是

$$G = (\nu_+ \text{mol})\mu_+ + (\nu_- \text{mol})\mu_- + n(\text{H}_2\text{O})\mu(\text{H}_2\text{O})$$

将此式与(8-55)比较, 得

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (8-56)^*$$

即

$$\mu^* + RT\ln a = \nu_+ (\mu_+^* + RT\ln a_+) + \nu_- (\mu_-^* + RT\ln a_-)$$

整理得

$$\mu^* + RT\ln a = \nu_+ \mu_+^* + \nu_- \mu_-^* + RT\ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \quad (8-57)$$

其中等式左端的 μ^* 是电解质的标准状态化学势, 若用某种合适的方法选择电解质的标准状态, 使得

$$\mu^* = \nu_+ \mu_+^* + \nu_- \mu_-^* \quad (8-58)$$

则式(8-57)变为

$$RT\ln a = RT\ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})$$

于是

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad (8-59)^*$$

此式描述了电解质作为一个整体时的活度与其离子活度间的具体关系, 是处理电解质问题的重要关系式。

二、离子平均活度和平均活度系数

欲单独考虑一种离子, 就必须求得 a_+ 或 a_- 。对一个确定溶液, 离子浓度 b_+ 或 b_- 都确定可知, 也易于实验测量。而单种离子的活度系数 γ_+ 或 γ_- 却无法解决, 主要由于无法制备只含一种离子的溶液, 从而不能单独测定 γ_+ 或 γ_- 。当对一个溶液进行具体测定时, 测量结果既不是 γ_+ 也不是 γ_- , 而是两者的平均值。将式(8-59)右端进行更深入的分析便会解决这个问题。

$$\begin{aligned} a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} &= (\gamma_+ b_+ / b^*)^{\nu_+} (\gamma_- b_- / b^*)^{\nu_-} \\ &= (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-}) / (b^*)^{\nu_+ + \nu_-} \end{aligned} \quad (8-60)$$

若令 $\nu = \nu_+ + \nu_-$, 同时分别定义离子平均浓度 b_{\pm} 、平均活度系数 γ_{\pm} 和平均活度 a_{\pm} 如下:

$$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (8-61)^*$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (8-62)^*$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (8-63)^*$$

则式(8-60)写作

$$a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} b_{\pm}^{\nu} / (b^{\circ})^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm} / b^{\circ} \quad (8-64)'$$

可见,平均活度可看作平均浓度的校正值,其物理意义与上述各种活度的意义类同。以上提到 a, a_+, a_- 和 a_{\pm} 四种活度,它们都代表各自的校正浓度或有效浓度。

以上四种活度对应着四种活度系数 $\gamma, \gamma_+, \gamma_-$ 和 γ_{\pm} 。其中只有 γ_{\pm} 可由实验测定,通常所说某电解质溶液的活度系数就是指 γ_{\pm} 。

我们曾谈到,由于溶液的电中性,无法单独测量 γ_+ 和 γ_- ,为此,在具体计算中总是用 γ_{\pm} 值代替 γ_+ 或 γ_- ,即

$$a_+ = \gamma_+ b_+ / b^{\circ} = \gamma_{\pm} b_+ / b^{\circ}$$

$$a_- = \gamma_- b_- / b^{\circ} = \gamma_{\pm} b_- / b^{\circ}$$

至于 γ ,由于将正离子 M^{z+} 和负离子 A^{z-} 当作整体 $M_{\nu+} A_{\nu-}$ 本身就是一种假想(因为溶液中实际上不存在 $M_{\nu+} A_{\nu-}$ 这种物种),所以 γ 值必然无法测量,但是 γ 值可以由 γ_{\pm} 计算出来。据式(8-59)

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

即
$$\gamma b / b^{\circ} = (\gamma_+ b_+ / b^{\circ})^{\nu_+} (\gamma_- b_- / b^{\circ})^{\nu_-}$$

因为

$$\gamma_+ = \gamma_{\pm}, \gamma_- = \gamma_{\pm}$$

$$b_+ = \nu_+ b, b_- = \nu_- b$$

所以

$$\gamma b / b^{\circ} = \gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} (b / b^{\circ})^{\nu}$$

$$\gamma = \gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} (b / b^{\circ})^{\nu-1}$$

γ 是用于校正浓度 b 的, γ 值与 1 的偏离程度代表将电解质作为一个整体时该溶液的性质与无限稀薄溶液规律的偏差大小。

平均活度系数 γ_{\pm} 有多种测定法。一般来说,在第五章第七节所讨论的非电解质溶液活度系数的测定方法,有许多同样适用于电解质溶液。除此之外, γ_{\pm} 的测定还有其它方法,例如电动势法,我们将于第九章讨论。表 8-8 列出了部分电解质 γ_{\pm} 的测定值。由表中数据可以看出如下规律:

表 8-8 298K, 101325Pa 下一些电解质的 γ_{\pm} 值

($b^{\circ} = 1 \text{ mol}(M_{\nu+} + A_{\nu-}) \cdot \text{kg}^{-1}$)

b/b°	LiBr	HCl	CaCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	Na ₂ SO ₄	CuSO ₄
0.001	0.97	0.96	0.89	0.88	0.89	0.74
0.01	0.91	0.90	0.73	0.71	0.71	0.44
0.1	0.80	0.80	0.52	0.52	0.44	0.15
0.5	0.75	0.76	0.45	0.47	0.27	0.06
1	0.80	0.81	0.50	0.54	0.20	0.04
5	2.7	2.4	5.9			
10	20	10	43			

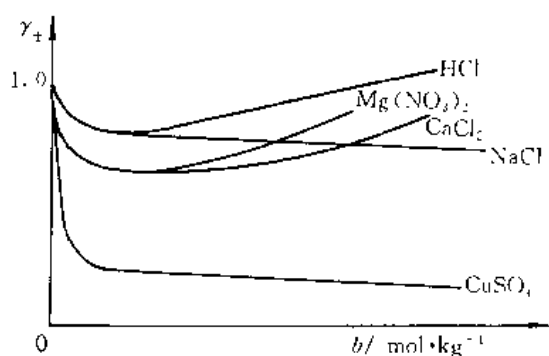


图 8-20 γ_{\pm} 与浓度的关系

(1) 对于同一种电解质的溶液, γ_{\pm} 与溶液浓度有关。这种关系如图 8-20 所示, 在较稀的浓度范围内 ($b < 0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), γ_{\pm} 与 b 的关系表现为明显的规律性, 即浓度越大, γ_{\pm} 越远大于 1; 反之, 浓度越小, γ_{\pm} 就越接近于 1; $b \rightarrow 0$, γ_{\pm} 趋于 1

$$\lim_{b \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1 \quad (8-65)^*$$

浓度较高时, 离子产生严重的缔合现象, 情况变得复杂, 各种电解质的情况并不统一。

(2) 在较稀的浓度范围内, 相同价型的各种电解质 (例如 1-1 价型的 LiBr 和 HCl, 2-1 价型的 CaCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等), 当浓度相同时它们的 γ_{\pm} 大致相同, 溶液越稀这种规律越明显。当浓度相同时, 不同价型的电解质的 γ_{\pm} 不同, 且在稀浓度范围内, 价型越高, 其 γ_{\pm} 值越远大于 1。

以上讨论说明, γ_{\pm} 与溶液中离子的浓度和价数有关。在稀浓度情况下这两种关系表现为统一的规律性。在稀溶液中, 离子可近似视为点电荷, 浓度反映离子间的距离 r 而价数反映离子的电荷数 q 。根据库仑定律, r 和 q 是决定库仑力 f 的两个因素, 所以 γ_{\pm} 与离子间静电作用力有关。反过来说, γ_{\pm} 反映溶液中离子间静电作用的大小。由物理学知道

$$f = k \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (8-66)$$

浓度 b 越大 r 就越小, 作用力 f 越大, 而 γ_{\pm} 就越远大于 1。反之, $b \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$, $f \rightarrow 0$, 此时 $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$; 离子价数越高, 表明 q_1 或 q_2 越大, 从而 f 越大, γ_{\pm} 越远离 1。因此, 以上分析表明: 原则上 γ_{\pm} 反映了电解质溶液对于理想溶液的偏离程度, 而在较稀的浓度范围内这种偏离是由于离子间静电作用引起的。当溶液无限稀释时, 静电作用消失, $\gamma_{\pm} = 1$, 表明溶液变为理想溶液。应该指出, 这里所说的“理想溶液”是指“无静电作用”(即“无限稀薄”)而与第五章中所说的理想溶液不同。

(3) 对于电解质溶液, 即使浓度很稀, 一般也不允许将 γ_{\pm} 当作 1。例如 $b = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液, 其 γ_{\pm} 只有 0.74。然而对于同样浓度的非电解质溶液, 将 γ 当作 1 则是完全合理的。当然, 在处理具体问题时, 何时才能将 γ_{\pm} 近似为 1 要视电解质溶液的具体情况 & 问题本身要求的精度而定。但一般说来, 电解质溶液比非电解质溶液具有高得多的不理想性, 这一点务必引起高度注意。所谓电解质溶液是指强电解质溶液, 即实际上是指溶液中的离子, 非电解质溶液是指溶液中不发生电离的分子, 因此上述说法也可以表述

为：溶液中的离子比分子具有高得多的不理想性。例如在室温下，当离子浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，其活度系数 γ_{\pm} 与 1 的偏差一般大于 0.17，而该浓度下分子活度系数与 1 的偏差一般都小于 0.01，因此，当在不太浓的溶液中同时有离子和分子参与一个化学平衡时，例如



把分子的活度系数 $\gamma(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 当作 1 是完全合理的，而把离子活度系数 γ_{\pm} 当作 1 却是不合理的。

为什么离子的不理想程度远大于分子呢？主要是因为一般分子间的作用力是 Vander Waals 力，而离子间的作用力占主导的是静电作用力，前者作用距离较短，是短程力，后者作用距离较远，是长程力，故虽然电解质溶液很稀，但已经是很不理想了，必须考虑活度系数问题。严格讲，只有在“无限稀薄”时才能认为电解质溶液是理想的。

至于电解质溶液中的溶剂水，本书不过多讨论，只通过一个具体实例简单地说明。在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中， $\gamma_{\pm} = 0.78$ ，即偏差高达 22%，这足以说明电解质溶液是很不理想的。而在该溶液中，溶剂水的活度系数 $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.004$ ，即只有千分之四的偏差，说明水作为溶剂来说，在稀溶液范围内可以认为是理想的。

以上谈到，电解质溶液的不理想性主要是由于溶液中离子间的静电作用引起的。为了定量的描述这种静电作用，Lewis 于 1921 年定义了一个量，叫做离子强度，用符号 I 表示。根据定义，一个溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 \quad (8-67)^*$$

其中 b_{B} 为溶液中任意离子 B 的质量摩尔浓度， z_{B} 为离子 B 的价数。可见，离子强度的单位与 b_{B} 相同。

根据式(8-67)，对于浓度为 b 的 1-1 价型强电解质(如 HCl)溶液，

$$I = \frac{1}{2} [b \cdot 1^2 + b \cdot (-1)^2] = b$$

对于 2-1 价型强电解质(如 BaCl_2)溶液，

$$I = \frac{1}{2} [b \cdot 2^2 + (2b) \cdot (-1)^2] = 3b$$

对于 2-2 价型强电解质(如 CuSO_4)溶液，

$$I = \frac{1}{2} [b \cdot 2^2 + b \cdot (-2)^2] = 4b$$

在稀的水溶液中，若 c_{B} 的单位用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则 $\{b_{\text{B}}\} \approx \{c_{\text{B}}\}$ ，此时离子强度也可写作

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} c_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

离子强度定义中的 b_{B} 是指溶液中 B 离子的实际浓度。例如，某浓度为 b 的 HAc 溶液，HAc 的电离度为 α ，则

$$b(\text{H}^+) = b(\text{Ac}^-) = \alpha b$$

所以

$$I = \frac{1}{2} [\alpha b \cdot 1^2 + \alpha b \cdot (-1)^2] = \alpha b$$

由式(8-67)可以看出,溶液中电荷密度越大(即离子间静电作用越强),则其 I 值就越大。相反,对于非电解质溶液,若忽略水中极少量的 H^+ 和 OH^- ,则 $I=0$ 。因此,一个溶液的离子强度实际上是溶液中离子电荷所形成的静电场强度的量度。不难理解, I 值决定着 γ_{\pm} 的大小。

三、离子平均活度系数的计算

电解质溶液的 γ_{\pm} 主要靠具体的实验测定。至今,只对于很稀的溶液 γ_{\pm} 才可进行理论计算,对于浓溶液还没有找到一种得心应手的计算方法。这与电解质溶液理论的现状有关。

1. 电解质溶液理论的发展概况

在历史上,人们很早就发现电解质溶液的依数性比相同浓度的非电解质溶液要大得多。Arrhenius 于 1887 年提出部分电离学说,该学说认为电解质在溶液中是部分电离的,电离产生的离子与未电离的分子之间呈平衡,在一定条件下电解质都有一个确定的电离度。后经实验证明,这一学说较好地解释了弱电解质的实验结果,但将这种观点用于强电解质,则得到相互矛盾或与实验结果严重不符的情况。例如利用电导法和凝固点下降法分别测定电解质电离度时,即使在相当稀的情况下所得结果也彼此不相符合。

实验结果说明了部分电离学说的局限性。问题主要在于:① 它没有考虑电解质溶液中离子间的相互作用;② 强电解质不存在电离度的问题,不存在离子与未电离分子间的平衡。为了解决问题,Debye 和 Huckel 于 1923 年提出了强电解质溶液理论。该理论认为,在低浓度时强电解质是完全电离的;并认为强电解质溶液的不理想性完全是由于离子间的静电引力所引起的,因而人们也将 Debye-Huckel 理论称做离子互吸理论。

基于以上观点,Debye-Huckel 理论将电解质溶液进行高度简化,提出如下模型:

- ① 强电解质在低浓度溶液中完全电离;
- ② 离子间的作用力主要是库仑力;
- ③ 不管正、负离子的大小差别,把它们统统当作直径为 a 的电荷均匀的硬球;
- ④ 离子间的静电位能比其热运动动能小得多;
- ⑤ 溶液的介电常数与纯溶剂的介电常数几乎相同。

显然,以上几点假定,只有在稀溶液中才是正确的,因此 Debye-Huckel 理论是强电解质稀溶液理论。

1927 年 Onsager 发展了 Debye-Huckel 理论,把它推广到不可逆过程,从而把 Kohlrausch 经验规则[即式(8-14)]从纯感性知识提高到理性高度,这就形成了 Debye-Huckel-Onsager 电导理论。

Debye-Huckel 理论虽然能适用于稀溶液,但是这个理论仍然是有缺陷的。首先,它完全忽略了离子的溶剂化作用以及溶剂化程度对离子间相互作用的影响。其次,它忽略了离子的个性,把离子当作无大小区别且无结构的硬球。此外,还忽略了介电常数对静电作用的影响。

电解质溶液理论要解决的重要问题之一是计算 γ_{\pm} 。根据 Debye-Huckel 理论,初步地解决了稀溶液中 γ_{\pm} 的计算。为了解决较浓溶液的计算,后人分别从两个方面做了大量工

作。一种是将 Debye-Huckel 的计算公式进行修正,例如 Davies 将公式增加一些参数, Meyer 和 Poissier 修正计算方法等。另一条途径是采用新的物理模型,例如离子水化理论和离子缔合理论。前者根据水合作用提出了包含水合数在内的计算活度系数的公式,后者则认为由于库仑力的作用会在溶液中形成“离子对”(但不是共价键分子),这种理论在电解质溶液理论发展中起着非常重要的作用。但由于离子的缔合情况是复杂的,至今还没有完全搞清楚。

总之,到目前为止,电解质溶液理论还是不完善的。只有在寻求更合理的离子相互作用的模型和对液体的本性有了更深刻的认识之后,才能使溶液理论得到更进一步发展。

2. Debye-Huckel 极限公式

关于离子互吸理论的基本假定已在上面简单介绍。在此基础上,为了解决 γ_{\pm} 的计算, Debye 和 Huckel 提出了离子氛的概念。他们认为在溶液中每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围,由于离子间的相互作用,使得离子的分布不均匀,形成离子氛。例如溶液中某个正离子 M^{+} ,如图 8-21 所示,考虑其附近(一般在 $10^{-7}-10^{-9}\text{m}$)与之相距 r 处的一个极小的体积元 dV 。由于正离子 M^{+} 吸引负离子而排斥正离子,所以在 dV 中负离子过剩的几率要大于正离子过剩的几率。换言之,在每个离子所邻近的空间内找到异号离子的机会比找到同号离子的机会多,因此可以认为每一个离子都被一个符号相反的离子氛所包围。

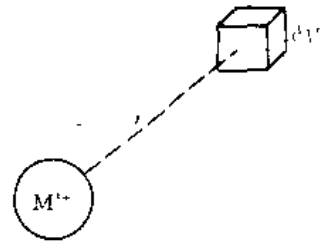


图 8-21 离子氛的概念

离子氛对于其所包围的中心离子来说是球形对称的。离子氛的电荷总量,即与离子氛等效的某个电荷的电量,在数值上与中心离子所带的电量相等但符号相反。

由于离子的热运动,离子氛不是完全静止的,而是不断地运动和变换。在离子之间既有引力也有斥力,所以每个离子外面的离子氛情况是复杂的,只能看作时间统计的平均结果。Debye 和 Huckel 应用统计力学中的 Boltzmann 分布定律来计算每一个离子附近的电荷平均分布。

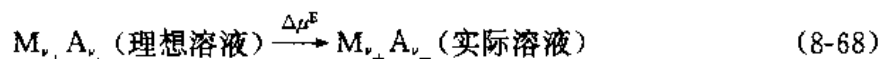
溶液中的每一个离子既是中心离子同时又可作为另一个异号离子的离子氛的成员。

溶液中离子间的静电作用是十分复杂的,但在提出离子氛的概念之后,就把这种作用看作中心离子与其离子氛之间的相互作用,从而使问题大大简化,利于从理论上导出计算 γ_{\pm} 的公式。

在推导 γ_{\pm} 的计算公式时,既要用到热力学知识,又要用到较多的静电学和数学知识,因此我们分以下四步进行:

(1) 由热力学导出 γ_{\pm} 的表达式

在 101325Pa 时,任意电解质 $M_{+}A_{-}$ 的溶液中,电解质的化学势 $\mu(\text{实})$ 与假设该溶液理想时的化学势 $\mu(\text{理})$ 不同。前者是实际溶液中的化学势,而后者是将溶液理想化(即假设溶液中的离子无静电相互作用)时的化学势,二者之差 $[\mu(\text{实})-\mu(\text{理})]$ 称为超额化学势,用符号 $\Delta\mu^E$ 表示。上标“E”表示“超额”之意。可见超额化学势就是下面过程中电解质化学势的变化

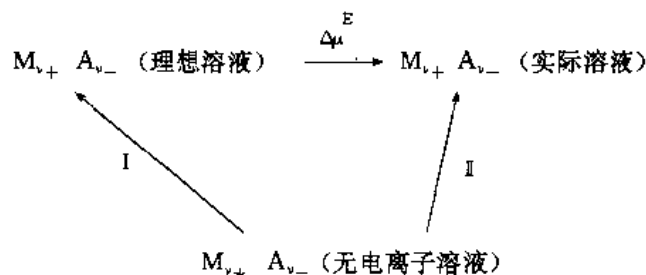


根据化学势的知识

$$\begin{aligned} \Delta\mu^E &= \mu(\text{实}) - \mu(\text{理}) \\ &= [\nu_+ \mu_+ (\text{实}) + \nu_- \mu_- (\text{实})] - [\nu_+ \mu_+ (\text{理}) + \nu_- \mu_- (\text{理})] \\ &= [\nu_+ (\mu_+^* + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^* + RT \ln a_-)] \\ &\quad - \left[\nu_+ \left(\mu_+^* + RT \ln \frac{b_+}{b^*} \right) + \nu_- \left(\mu_-^* + RT \ln \frac{b_-}{b^*} \right) \right] \\ &= RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) - RT \ln \frac{b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-}}{(b^*)^{\nu}} \\ &= RT \ln a_{\pm}^{\nu} - RT \ln \left(\frac{b_{\pm}}{b^*} \right)^{\nu} \\ &= RT \ln (\gamma_{\pm} b_{\pm} / b^*)^{\nu} - RT \ln (b_{\pm} / b^*)^{\nu} \\ &= RT \ln \gamma_{\pm}^{\nu} \end{aligned}$$

即
$$\Delta\mu^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (8-69)$$

由于 $\Delta\mu^E$ 是状态函数变化, 所以可在式(8-68)所表示的过程中设计任意的中间状态。如果我们取如下的假想状态作为中间状态: 某个 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 的溶液与上述溶液同温、同压、同浓度, 但其中的离子均不带电, 简称无电离子溶液。无电离子溶液与式(8-68)中的理想溶液相类似, 它们都是假想的状态。两者的区别是: 理想溶液中的离子带有电荷, 但是离子间无静电作用, 即理想溶液中有正常的离子, 但没有离子氛; 而无电离子溶液中的离子本身就不带电, 即离子本身就是假想的。若在式(8-68)所示过程的初末态之间设计如下途径



过程 I 是等温等压条件下离子的可逆充电过程。此过程的化学势变化 $\Delta\mu_i$ 即是摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta G_m(I)$ 。据 Gibbs 函数变的物理意义

$$\Delta\mu_i = -W'$$

其中 $-W'$ 是在过程 I 中为 ν_+ mol 正离子和 ν_- mol 负离子可逆充电时环境所做的电功。若用 W'_+ 和 W'_- 分别代表给正离子和负离子充电时环境做的电功, 则

$$-W' = W'_+ + W'_-$$

所以
$$\Delta\mu_i = W'_+ + W'_- \quad (8-70)$$

若把正离子当作点电荷, 其电场中的电位决定于离子的电量及离开离子的距离 r 。离子所在处(即 $r=0$)的电位用符号 $\Phi_+(离, r=0)$ 表示。从无电离子开始, 若将正电荷从无限远处逐渐可逆的加到每一个离子上, 直至使每个正离子所带电荷达 z_+e 为止, 此处 z_+ 是正离子的价数, e 是质子电荷。在充电过程中, 离子所带电荷是逐渐增加的, 为了简单起

见,我们也用 z_+e 表示,即充电过程中将其视为变量。由电学知道,为每个离子充电需做电功为 $\int_0^{z_+e} \Phi_+(离, r=0) dz_+ e$, 所以

$$W_+^I = \nu_+ L \int_0^{z_+e} \Phi_+(离, r=0) dz_+ e$$

同样

$$W_-^I = \nu_- L \int_0^{z_-e} \Phi_-(离, r=0) dz_- e$$

此处 L 是 Avogadro 常数。将此二式代入式(8-70)得

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 = & \nu_+ L \int_0^{z_+e} \Phi_+(离, r=0) dz_+ e \\ & + \nu_- L \int_0^{z_-e} \Phi_-(离, r=0) dz_- e \end{aligned} \quad (8-71)$$

过程 II 是等温等压下为实际溶液可逆充电过程, 因为有离子之间的静电作用, 即有离子氛存在。若一个正离子为中心离子, 离子本身所带电荷在中心离子处的电位为 $\Phi_+(离, r=0)$, 设离子氛在中心离子处的电位为 $\Phi_+(氛, r=0)$ 。根据静电学中的叠加原理, 在中心离子处的电位为

$$\Phi_+(离, r=0) + \Phi_+(氛, r=0)$$

前者称离子电位, 后者称氛电位。因此过程 II 中给 ν_+ mol 正离子充电时环境所做的电功

$$W_+^{II} = \nu_+ L \int_0^{z_+e} [\Phi_-(离, r=0) + \Phi_+(氛, r=0)] dz_+ e$$

同理, 为 ν_- mol 负离子充电时环境所做的电功

$$W_-^{II} = \nu_- L \int_0^{z_-e} [\Phi_-(离, r=0) + \Phi_-(氛, r=0)] dz_- e$$

因为式(8-70)也适用于过程 II, 所以

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 = & \nu_+ L \int_0^{z_+e} [\Phi_-(离, r=0) + \Phi_+(氛, r=0)] dz_+ e \\ & + \nu_- L \int_0^{z_-e} [\Phi_-(离, r=0) + \Phi_-(氛, r=0)] dz_- e \end{aligned} \quad (8-72)$$

因此

$$\Delta\mu^E = -\Delta\mu_1 + \Delta\mu_1$$

将式(8-71)和(8-72)代入上式并整理, 得

$$\begin{aligned} \Delta\mu^E = & \nu_+ L \int_0^{z_+e} \Phi_+(氛, r=0) dz_+ e \\ & + \nu_- L \int_0^{z_-e} \Phi_-(氛, r=0) dz_- e \end{aligned} \quad (8-73)$$

以上分别用热力学的两种方法求得 $\Delta\mu^E$, 比较式(8-69)和(8-73)得

$$\begin{aligned} \ln\gamma_{\pm} = & \frac{L}{\nu RT} \left[\nu_+ \int_0^{z_+e} \Phi_+(氛, r=0) dz_+ e \right. \\ & \left. + \nu_- \int_0^{z_-e} \Phi_-(氛, r=0) dz_- e \right] \end{aligned} \quad (8-74)$$

此表达式说明, 只有求出在中心离子处(即 $r=0$)的氛电位才能计算 γ_{\pm} 。

(2) 由静电学导出 $\Phi_B(氛, r=0)$ 的表达式

设任意离子 B 带电 $z_B e$, 以它为中心离子, 则在距中心离子为 r 的地方的离子电位

$$\Phi_B(\text{离}, r) = (z_B e / 4\pi\epsilon)(1/r) \quad (8-75)$$

其中 ϵ 为溶剂的介电常数。由于离子氛的存在使离子电场强度变弱, 致使电位在数值上变小, 所以在 r 处的实际电位在数值上小于上述离子电位。为此, 将上述离子电位进行校正即得 r 处的实际电位

$$\Phi_B(r) = (z_B e / 4\pi\epsilon)(1/r)\exp(-r/r_D) \quad (8-76)$$

其中 $\Phi_B(r)$ 代表距中心离子 B 为 r 的地方的实际电位, $\exp(-r/r_D)$ 是校正因子, 是小于 1 的分数。 r_D 称 Debye 长度, 单位 m, 其值决定校正因子的大小, r_D 越小, 校正因子就越远离于 1。当 $r_D \rightarrow \infty$, $\exp(-r/r_D) = 1$ 说明不必校正, 即无离子氛存在。在下面将会看到, 在一个定温度下 r_D 决定于溶液的离子强度。

由静学知识可知, r 处的氛电位

$$\Phi_B(\text{氛}, r) = \Phi_B(r) - \Phi_B(\text{离}, r)$$

将式(8-75)和(8-76)代入, 得

$$\Phi_B(\text{氛}, r) = (z_B e / 4\pi\epsilon) \left[\frac{\exp(-r/r_D)}{r} - \frac{1}{r} \right] \quad (8-77)$$

将此式取极限即得 $r=0$ 处的氛电位

$$\Phi_B(\text{氛}, r=0) = \lim_{r \rightarrow 0} (z_B e / 4\pi\epsilon) \left[\frac{1 - r/r_D + \frac{1}{2}(r/r_D)^2 - \dots}{r} - \frac{1}{r} \right]$$

即
$$\Phi_B(\text{氛}, r=0) = - (z_B e / 4\pi\epsilon)(1/r_D) \quad (8-78)$$

可见, 欲求中心离子 B 处的氛电位, 必须求出 r_D 。

(3) 由静电学和统计力学导出 r_D 的表达式

中心离子 B 周围的电荷分布是球形对称的。由静电学中的 Poisson 方程, 在与 B 相距 r 处的电荷密度 $\rho_B(r)$ 与该处电位 $\Phi_B(r)$ 的关系为

$$\frac{\partial^2 \Phi_B(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_B(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi_B(r)}{\partial z^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \rho_B(r)$$

其中 (x, y, z) 是该点的坐标。将式(8-76)代入 Poisson 方程并进行坐标变换, 解得

$$\Phi_B(r)/r_D^2 = - \rho_B(r)/\epsilon \quad (8-79)$$

设在溶液中与中心离子 B 相距 r 的地方有个体积元 dV , 在 dV 内任意一个离子 C 的静电位能为

$$E' = z_C e \cdot \Phi_B(r) \quad (8-80)$$

由于 dV 处存在着平均电位 $\Phi_B(r)$, 所以在 dV 内 C 种离子的局部浓度 n_C' 与它在溶液中的平均浓度 n_C 不同, 即

$$n_C' \neq n_C$$

此处 n_C' 和 n_C 的单位是每单位体积内 C 种离子的个数。根据统计力学中的 Boltzmann 分布定律

$$n_C'/n_C = e^{(-E' + E)/kT}$$

由于整个溶液是电中性的, 所以就总体而言电位为零, 平均说来 C 种离子的静电位能 $E = 0$, 故上式可写作

$$n'_c/n_c = e^{-E/kT}$$

将式(8-80)代入上式,得

$$n'_c = n_c \exp\left[-\frac{(z_c e \Phi_B(r))}{kT}\right]$$

C 种离子在 dV 内的电荷密度等于离子浓度 n'_c 乘以离子电荷 $z_c e$, 即

$$n'_c z_c e = n_c z_c e \exp\left[-\frac{(z_c e \Phi_B(r))}{kT}\right]$$

总的电荷密度等于所有离子电荷密度之和, 即

$$\rho_B(r) = \sum_c n_c z_c e \exp\left[-\frac{(z_c e \Phi_B(r))}{kT}\right] \quad (8-81)$$

将 $\exp\left[-\frac{z_c e \Phi_B(r)}{kT}\right]$ 进行级数展开

$$\exp\left[-\frac{z_c e \Phi_B(r)}{kT}\right] = 1 - \frac{(z_c e \Phi_B(r))}{kT} + \dots$$

代入式(8-81), 同时略去高次项得

$$\begin{aligned} \rho_B(r) &= \sum_c n_c z_c e - \sum_c [n_c z_c^2 e^2 \Phi_B(r)/kT] \\ &= 0 - e^2 \Phi_B(r)/(kT) \sum_c n_c z_c^2 \end{aligned}$$

若以 b_c 代表溶液中 C 种离子的质量摩尔浓度, ρ 为溶剂的密度(对于稀溶液, 也是溶液的密度), 则

$$n_c = b_c L \rho$$

代入前式得

$$\rho_B(r) = -e^2 L \rho \Phi_B(r)/kT \sum_c b_c z_c^2$$

其中 $\sum_c b_c z_c^2$ 是溶液的离子强度 I 的两倍, 所以

$$\rho_B(r) = -2e^2 \rho L I \Phi_B(r)/kT \quad (8-82)$$

将此式代入(8-79), 得

$$r_D^2 = \epsilon RT / (2\rho e^2 L^2 I)$$

即

$$r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho e^2 L^2 I}\right)^{1/2} \quad (8-83)$$

(4) 导出 Debye-Huckel 极限公式

由式(8-78)知, 溶液中正离子和负离子处的氛电位分别为

$$\Phi_+(氛, r=0) = -(z_+ e / 4\pi\epsilon)(1/r_D)$$

$$\Phi_-(氛, r=0) = -(z_- e / 4\pi\epsilon)(1/r_D)$$

将此二式代入(8-74)式, 积分后并整理得

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left(\frac{Le^2}{8\pi\epsilon RT}\right) \left(\frac{1}{r_D}\right) \left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu}\right) \quad (8-84)$$

由于 $\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$, 所以两端乘以 z_+ 得

$$\nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_+ z_-$$

两端乘以 z_- 得

$$\nu_+ z_+ z_- = -\nu_- z_-^2$$

此二式相加得

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_+ z_+ z_- = -\nu_- z_- z_- - \nu_- z_-^2$$

即

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -(\nu_+ + \nu_-) z_+ z_-$$

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = \nu |z_+ z_-| \quad (8-85)$$

将式(8-85)和(8-83)代入(8-84),整理后得

$$\ln \gamma_{\pm} = - \left[\frac{\rho^{1/2} L^2 e^3}{4 \sqrt{2} \pi (RT\epsilon)^{3/2}} \right] |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (8-86)$$

此式具体表明 γ_{\pm} 与溶液离子强度的关系。其中分式因子在一定温度下只与溶剂的性质有关,通常情况下是常温下的水溶液,若将 $T=298.15\text{K}$ 及水的 ρ 和 ϵ 数据代入后得

$$\frac{\rho^{1/2} L^2 e^3}{4 \sqrt{2} \pi (RT\epsilon)^{3/2}} \approx 1.171 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$$

于是式(8-86)可写作

$$\ln \gamma_{\pm} = - 1.171 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (8-87)^*$$

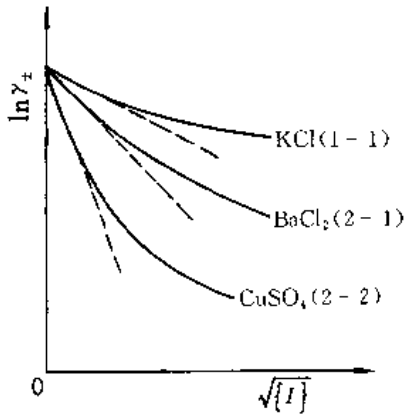


图 8-22 Debye-Huckel 极限公式的适用情况

其中 I 代表离子强度 I 的数值。此式称为 Debye-Huckel 极限公式,它只适用于 298.15K 时很稀的水溶液,溶液越稀就越能较好的服从此式,这就是所谓“极限公式”的原因。图 8-22 说明了极限公式的适用情况,其中实线是实测值,虚线是极限公式。

实验数据表明,当 $I \rightarrow 0$ 时,极限公式给出正确的极限行为。人们发现对于 $I \leq 0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液,公式一般是准确的,对于 2-2 型电解质这就相当于 $b \approx 0.002 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。人们还发现,在给定的离子强度下,盐类的 $|z_+ z_-|$ 值越低越能较准确地服从极限公式,其部分原因

是离子缔合。

在以上推导极限公式时,把离子当作质点,即没有考虑离子本身的大小。若进一步粗略考虑离子大小,把溶液中所有离子都当作直径为 a 的硬球,可以推导出如下公式

$$\ln \gamma_{\pm} = - 1.171 |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (8-88)$$

一般说来此式的适用范围较式(8-87)提高了一个量级,对于 298.15K 下 $I \leq 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水溶液是相当准确的。

以上推导公式以强电解质为对象,但由于公式只适用于很稀的溶液,而在很稀的条件下弱电解质溶液中的离子所处的环境与强电解质大致相同,即溶液中的每个离子附近几乎全部是溶剂分子,因此对于很稀的弱电解质溶液也可用极限公式近似计算离子的平均活度系数 γ_{\pm} 。

为了进一步改善极限公式的适用情况,后人公式进行了修正,提出了一些含可调参数或不可调参数的公式,例如 Davies 提出以下公式

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_+ z_-| \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30 I \right] \quad (8-89)$$

Davies 公式将极限公式的适用范围扩大。当离子强度超过 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,若无实验数据,一般可用 Davies 公式进行估算。在 $I = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的情况下估算的误差一般为 5%—10%。另外 Davies 公式表明,当 I 增大时,式中的一次项将使 γ_{\pm} 经过一个极小值然后增大,这与图 8-20 所示的实验结果是一致的。

* 第八节 电解质溶液中离子的规定热力学性质

在上节中我们把电解质作为整体的化学势 μ 表示为 $\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$ 后,引出了 γ_+ , γ_- 和 γ_{\pm} 。但是离子作为溶质,它的许多热力学性质,例如偏摩尔热容 $C_{p,+}$ 和 $C_{p,-}$ 都无法进行单独的实验测定。为此,人为地规定水溶液中氢离子(称水合氢离子)的热力学性质的数值,然后以此为基础把其他水合离子的热力学性质制成表格。

一、规定及其推论

水溶液中 H^+ 的标准状态是指 101325 Pa 下 $b(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且 $\gamma(\text{H}^+) = 1$ 的假想状态。按照规定,任意温度下标准状态的 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的摩尔生成 Gibbs 函数、摩尔生成焓、摩尔熵和摩尔热容均等于 0:

$$\Delta_f G_m^*(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (8-90)^*$$

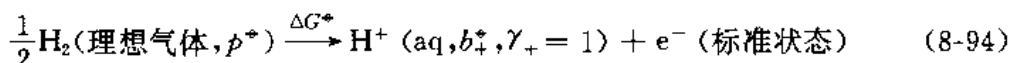
$$\Delta_f H_m^*(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (8-91)^*$$

$$S_m^*(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (8-92)^*$$

$$C_{p,m}^*(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (8-93)^*$$

此处符号“aq”代表水溶液,由于标准状态是溶液中的 H^+ ,所以 S_m^* 和 $C_{p,m}^*$ 实际上是偏摩尔量。

根据上述规定,我们作进一步讨论。在任意温度 T 和标准压力 p^* 下,由标准状态的 H_2 生标准状态的水合 H^+ 的反应如下



式中 $e^-(\text{标准状态})$ 表示处于标准状态的电子。如果把电子 e^- 视为质量很小的带电粒子,就可以像对待离子那样来对待它,它与一般离子的区别在于其质量小得可以忽略。上述反应表明,我们无法由稳定单质 H_2 单独生成 H^+ ,在生成 H^+ 的同时必有 e^- 生成。实际上,反应(8-94)的 ΔG^* 不等于零,但只要规定了电子的标准状态并指定了温度,其值就被确定。为方便起见,规定 $\Delta G^* = 0$ 。这种规定实际上并不影响水溶液中离子反应的热力学性质,因为在计算中总会消掉。

不论哪一种规定,都应该使基本公式成立。按上面规定,

$$\Delta G^* = \Delta_f G_m^*(e^-) + \Delta_f G_m^*(\text{H}^+) - \frac{1}{2} \Delta_f G_m^*(\text{H}_2) = 0$$

因为

$$\Delta_f G_m^*(\text{H}^+) = 0, \Delta_f G_m^*(\text{H}_2) = 0$$

所以
$$\Delta_f G_m^\circ(e^-) = 0 \quad (8-95)$$

即电子的标准生成 Gibbs 函数等于零。应该指出, $\Delta_f G_m^\circ(e^-)$ 本身无明确的物理意义, 因为我们无法说明生成电子的反应是什么样的反应, 因此式(8-95)只是以上规定的一个推论。

既然规定(8-94)的 ΔG° 在任意温度时均等于 0, 即 ΔG° 不随 T 变化

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^\circ = 0$$

$$\Delta S^\circ = 0 \quad (8-96)$$

可写作
$$S_m^\circ(e^-) + S_m^\circ(H^+) - \frac{1}{2}S_m^\circ(H_2) = 0$$

将式(8-92)代入得

$$S_m^\circ(e^-) = \frac{1}{2}S_m^\circ(H_2) \quad (8-97)^*$$

所以电子的标准摩尔熵等于 H_2 标准摩尔熵的一半。此结论可看作规定的第二个推论。

式(8-96)表明, 任意温度时反应(8-94)的熵变均为 0, 因此焓变

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = 0 \quad (8-98)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(e^-) + \Delta_f H_m^\circ(H^+) - \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\circ(H_2) = 0$$

据规定
$$\Delta_f H_m^\circ(H^+) = 0, \quad \Delta_f H_m^\circ(H_2) = 0$$

所以
$$\Delta_f H_m^\circ(e^-) = 0 \quad (8-99)^*$$

此式是第三个推论。

式(8-98)表明, 反应(8-94)的焓变在任意温度时均等于 0, 即

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p^\circ = 0$$

$$\Delta C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(e^-) + C_{p,m}^\circ(H^+) - \frac{1}{2}C_{p,m}^\circ(H_2) = 0$$

据式(8-93)

$$C_{p,m}^\circ(H^+) = 0$$

所以
$$C_{p,m}^\circ(e^-) = \frac{1}{2}C_{p,m}^\circ(H_2) \quad (8-100)^*$$

此式是第四个推论。它表明在标准状态下 e^- 的摩尔热容等于 H_2 摩尔热容的一半。

以上根据规定推导了电子的热力学性质。同样, 电子也还有化学势等其他热力学性质。鉴于电子的状态是个十分复杂的问题, 在进行具体计算时, 总是把电子的状态当作标准状态, 即用其标准热力学性质进行计算。有了这些性质就可以单独计算一个氧化反应或一个还原反应的热力学性质变化。

二、水溶液中离子的热力学性质

式(8-90)—(8-93)对水溶液中 H^+ 的热力学性质做了规定, 以此为基础便能够计算出其他离子热力学性质的相对值。

单种离子的热力学性质虽然无法测量, 但将电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 中的离子 ν_+M^{z+} 和 ν_-A^{z-}

作为整体时的热力学性质却是可以测量的,例如生成热 $\Delta_f H_m^\circ(M_{\nu_+}A_{\nu_-})$ 等是可测的。将 ν_+M^{z+} 和 ν_-A^{z-} 作为一个整体(当作 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$)对待,只不过是一种主观看法或处理方法,并不对热力学性质产生影响,因此

$$\Delta_f G_m^\circ(M_{\nu_+}A_{\nu_-}, \text{aq}) = \nu_+ \Delta_f G_{m,+}^\circ + \nu_- \Delta_f G_{m,-}^\circ \quad (8-101)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(M_{\nu_+}A_{\nu_-}, \text{aq}) = \nu_+ \Delta_f H_{m,+}^\circ + \nu_- \Delta_f H_{m,-}^\circ \quad (8-102)$$

$$S_m^\circ(M_{\nu_+}A_{\nu_-}, \text{aq}) = \nu_+ S_{m,+}^\circ + \nu_- S_{m,-}^\circ \quad (8-103)$$

$$C_{p,m}^\circ(M_{\nu_+}A_{\nu_-}, \text{aq}) = \nu_+ C_{p,m,+}^\circ + \nu_- C_{p,m,-}^\circ \quad (8-104)$$

以上四式是 $\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$ 的必然结果。根据这些关系,若正离子是 H^+ 则可以计算出与它直接相联系的任何负离子的性质。以此类推,就可求出所有水合离子的性质。

例 8-3 通过测量化学电池的电动势得出

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{HCl}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -131.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{HCl}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -167.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

另外查得

$$S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 130.6 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 223.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试求 298.15K 时 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的 $\Delta_f G_m^\circ$, $\Delta_f H_m^\circ$ 和 S_m° 。

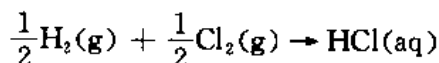
解:

$$\begin{aligned} \text{因为} \quad \Delta_f G_m^\circ(\text{HCl}) &= \Delta_f G_m^\circ(\text{H}^+) + \Delta_f G_m^\circ(\text{Cl}^-) \\ &= 0 + \Delta_f G_m^\circ(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad \Delta_f G_m^\circ(\text{Cl}^-) = -131.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{同理} \quad \Delta_f H_m^\circ(\text{Cl}^-) = -167.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于生成 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的反应



$$\begin{aligned} \Delta_f S_m^\circ(\text{HCl}) &= \frac{1}{T} [\Delta_f H_m^\circ(\text{HCl}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{HCl})] \\ &= \frac{1}{298.15} (-167.1 \times 10^3 + 131.3 \times 10^3) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -120.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{又因为} \quad \Delta_f S_m^\circ(\text{HCl}) &= S_m^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{Cl}_2) \\ -120.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} &= S_m^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2} \times 130.6 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - \frac{1}{2} \times 223.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad S_m^\circ(\text{HCl}) = 56.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{据式} \quad S_m^\circ(\text{HCl}) &= S_m^\circ(\text{H}^+) + S_m^\circ(\text{Cl}^-) \\ 56.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} &= 0 + S_m^\circ(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

所以

$$S_m^*(\text{Cl}^-) = 56.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

本例题以 H^+ 性质的规定值为基础求出了 Cl^- 的热力学性质。同样由 Cl^- 的这些性质能够再求出与 Cl^- 直接相联系的正离子的性质。书后附录四列出了水溶液中一些离子在 298.15K 时的标准热力学函数值, 用时可以直接查阅。

* 第九节 带电粒子在相间的传质方向和限度

物质总是由化学势较高的相流向化学势较低的相, 相平衡时同一组分在各相中的化学势相等。这个结论只有在无非体积功的条件下才是正确的。当有非体积功时情况下又如何呢? 例如, 有两个溶液, 如图 8-23 所示。一个溶液为 α , 其中 H^+ 的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 另一个溶液为 β , 其中 H^+ 的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在一定的温度和压力下, 浓度越高, 化学势越高, 即

$$\mu(\text{H}^+, \alpha) > \mu(\text{H}^+, \beta)$$

若让两个溶液相互接触, 任其自然。可以预言, H^+ 将由

α 相流入 β 相。实现此过程的动力是两相中化学势的差值, 暂称它为化学推动力。同是这两个溶液, 若在它们相互接触的同时外加一个电场 E , E 的方向由 β 指向 α , 于是 H^+ 又额外受到一个电场方向的作用, 称为电推动力。显然电推动力与化学推动力方向相反。若电场强度 E 较弱, 引起的电推动力不足以克服化学推动力, 则 H^+ 依旧由 α 流入 β ; 若电推动力恰能与化学推动力抗衡, 则 H^+ 在相间无宏观传质过程, α 与 β 呈相平衡; 若场强 E 足够强, 以致使得电推动力大于化学推动力, 则 H^+ 便由化学势较低的 β 相流入化学势较高的 α 相。

由此可见, 带电组分 B (即离子) 在相间的传质方向不能单纯由 $\Delta\mu_B$ 的符号来判断, 在考虑化学推动力的同时还必须考虑电推动力, 即必须同时考虑化学势和电功两个因素才能具体确定离子的传质方向。为此, 必须引入一个新的概念——电化学势。

一、电化学势

由热力学第一、二定律的联合表达式可知

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W \\ dU &= TdS - pdV - \delta W' \end{aligned} \quad (8-105)$$

其中 $\delta W'$ 是非体积功, 本章中具体是指电功。

式(8-105)只适用于封闭系统, 对于敞开系统应为

$$dU = TdS - pdV - \delta W' + \sum_B \mu_B dn_B \quad (8-106)$$

其中 $\sum_B \mu_B dn_B$ 代表组成变化所引起的系统内能变化。将此代入 G 的全微分式

$$dG = d(U + pV - TS)$$

整理后得:

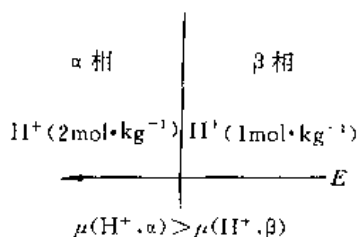


图 8-23 离子在相间的传质

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W' + \sum_B \mu_B dn_B \quad (8-107)^*$$

其中 $\sum_B \mu_B dn_B$ 代表组成改变所引起的 Gibbs 函数变化, $-SdT$ 代表温度的改变所引起的 Gibbs 函数变化, Vdp 为压力改变所引起的 Gibbs 函数变化, $-\delta W'$ 代表环境所做的非体积功。式(8-107)表明,在温度、压力和各物质的量均不改变的情况下,环境做非体积功会使系统的 G 增加,系统做非体积功会使 G 减少。总之,非体积功会引起系统 Gibbs 函数的变化。这是不难理解的, $\delta W'$ 是系统与环境之间的一种能量交换方式,能量交换会使系统状态发生改变。

为了单独讨论电解质溶液中的某一种指定的离子 B,将式(8-107)写作

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_C \mu_C dn_C - \delta W' + \mu_B dn_B \quad (8-108)$$

其中 C 代表除了离子 B 以外的其他的任何物种。与式(8-107)一样,式(8-108)是 G 的全微分式,它包含着各种因素对于 G 的影响。由式(8-108)可知, μ_B 的严格定义为

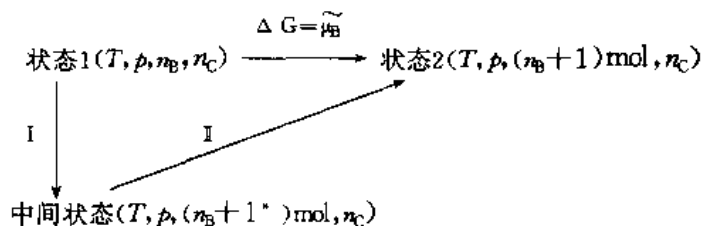
$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, \delta W' = 0} \quad (8-109)$$

在第五章化学势定义式中并无下标 $\delta W' = 0$,是由于在当时所讨论的问题均满足这个条件,因而略去不写。式(8-109)说明,溶液中物种 B 的化学势应理解为:在保持 T, p 和 n_C 不变且不做非体积功的情况下,单独向巨大的溶液系统中加入 1mol 物种 B 时,溶液 Gibbs 函数的增加。对于非电解质溶液,这个意义是明确并可行的,但对于电解质溶液中的离子却是根本不可能的,因为若 B 是溶液中的某种离子,为了满足电中性条件,不可能在保持其他离子数量均不变的情况下单独加入 1mol 离子 B。退一步说,如果一定要单独加入离子 B,溶液就不可能保持电中性,加入 B 时就必须做电功。可见,对于溶液中的离子来说,化学势定义式(8-109)中的下标 n_C 和 $\delta W' = 0$ 是相互矛盾的,不可能同时存在。为此,在单独加入 B 离子的时候,应去掉 $\delta W' = 0$ 的条件。照此定义出的量称为离子 B 的电化学势,用符号 $\tilde{\mu}_B$ 表示,即

$$\tilde{\mu}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (8-110)^*$$

此式表明,离子 B 的电化学势就是在保持温度、压力和除 B 以外的其他物种数量均不变的情况下,向巨大溶液中单独加入 1mol 离子 B 时溶液 G 的变化。这种过程在实验上虽然无法实现,但式(8-110)的意义是明确的。表面看来,电化学势定义式(8-110)与化学势定义式(5-24)似乎相同,其实不然,前者 $\delta W' \neq 0$,后者 $\delta W' = 0$ 。

设有一巨大的溶液系统,在“状态 1”时含离子 B 的量为 n_B ,在“状态 2”时含 B 为 $(n_B + 1)$ mol,而其他物种的物质的量均没变化。根据电化学势的物理意义,过程 1→2 的 ΔG 就是溶液中离子 B 的电化学势 $\tilde{\mu}_B$ 。若有一个假想溶液,其组成与“状态 2”完全相同,但其中 $(n_B + 1)$ mol 的离子 B 中的“1mol”是不带电的假想离子 B,即中性离子。若以此假想溶液当作“中间状态”在 1 与 2 之间设计如下途径:



其中“1*”表示这 1mol 离子 B 是假想的中性离子。步骤 I 没有电功, 据式(8-109)的物理意义

$$\Delta G_I = \mu_B$$

步骤 II 为等温等压下给 1mol 中性离子可逆充电过程。设溶液的电位为 Φ , 离子 B 的价数为 z_B , 则充电过程中环境所做的电功为 $z_B F \Phi$, 所以

$$\Delta G_{II} = z_B F \Phi$$

因此

$$\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II}$$

即

$$\tilde{\mu}_B = \mu_B + z_B F \Phi \quad (8-111)$$

此式称为电化学势的表示式, 即将化学势加上一项电功 $z_B F \Phi$ 就是电化学势。

对于非带电物种, $z_B = 0$, 所以 $\tilde{\mu}_B = \mu_B$, 即非带电物种的电化学势就是其化学势。

式(8-111)中的 Φ 叫做溶液(称体相)的内电位, 它等于在真空中将单位正电荷从无限远处移入体相内部所做的电功。这是静电学中的概念, 但把它用于电化学系统, 由于化学作用的存在, 使问题变得较为复杂。为此我们把内电位 Φ 分为两部分: 外电位 ψ 和表面电位 χ 。如图 8-24 所示, 外电位 ψ 是指在真空中将单位正电荷从无限远处移至距体相表面约 10^{-6}m 处所做的电功。因为 10^{-6}m 处是实验电荷与体相的化学短程力尚未发生作用的地方, 所以 ψ 是个纯电学问题, 可以实验测量。表面电位 χ 是指将单位正电荷由表面附近约 10^{-6}m 处移入体相内部所做的电功。电荷进入体相后必引起化学作用, 例如电子 e^- 进入水溶液相后将发生还原作用, 正电荷进入 Cu^+ 溶液将发生 Cu^+ 变成 Cu^{2+} 的氧化作用。总之, 把电荷从表面附近通过界面移到体相内部, 这一步不可避免要涉及化学反应问题。因此单位正电荷进入体相时实际所做的功是电学作用和化学作用的联合效果。我们无法只测电学部分而不涉及化学作用部分, 即表面电位 χ 虽然有明确的物理意义但却不可测量。显然

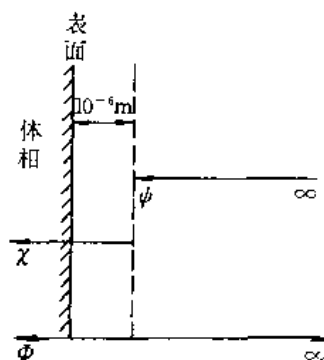


图 8-24 内电位、外电位和表面电位的概念

$$\Phi = \psi + \chi \quad (8-112)$$

此式表明内电位 Φ 是不可测量的, 因而式(8-111)只不过是电化学势的表示式, 而不能告诉人们电化学势的具体值。

二、带电粒子在相间传质方向和限度的判据

电化学势在理论及实践上都有广泛的应用,其中之一就是用以判断带电粒子在相间传质的方向和限度。

设溶液 α 的电位为 $\Phi(\alpha)$ 其中离子 B 的电化学势为 $\tilde{\mu}_B(\alpha)$, 化学势为 $\mu_B(\alpha)$, 则

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) = \mu_B(\alpha) + z_B F \Phi(\alpha)$$

若另一溶液 β 中也有离子 B, 则

$$\tilde{\mu}_B(\beta) = \mu_B(\beta) + z_B F \Phi(\beta)$$

以上两式相减得

$$\tilde{\mu}_B(\beta) - \tilde{\mu}_B(\alpha) = \mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha) + z_B F [\Phi(\beta) - \Phi(\alpha)]$$

$$\text{即} \quad \Delta \tilde{\mu}_B = \Delta \mu_B + z_B F \Delta \Phi \quad (8-113)^*$$

式中符号“ Δ ”是指过程 $\alpha \rightarrow \beta$ 的性质变化。其中

$$\Delta \Phi = \Delta \psi + \Delta \chi$$

若 α 相和 β 相的成分相同, 例如都是 NaCl 水溶液, 则 $\chi(\alpha) = \chi(\beta)$, 即 $\Delta \chi = 0$, 所以 $\Delta \Phi = \Delta \psi$ 。由此可见, 虽然 $\Phi(\alpha)$ 和 $\Phi(\beta)$ 本身不可测量, 但它们的差值 $\Delta \Phi$ 却是可以测量的, 所以式(8-113)中的 $\Delta \tilde{\mu}_B$ 值是可行的。

在本节开始我们曾谈到, 具体讨论离子在相间的传质方向时既要考虑化学推动力也要考虑电推动力。式(8-113)右端的第一项 $\Delta \mu_B$ 是化学推动力, 第二项 $z_B F \Delta \Phi$ 是电推力, 所以 $\Delta \tilde{\mu}_B$ 代表两个推动力的总结果, 即 $\Delta \tilde{\mu}_B$ 的符号决定着离子 B 的流动方向。例如, 在图 8-23 中, $\mu(\text{H}^+, \alpha) > \mu(\text{H}^+, \beta)$, 所以 $\Delta \mu(\text{H}^+) = \mu(\text{H}^+, \beta) - \mu(\text{H}^+, \alpha) < 0$ 。因为场强方向由 β 指向 α , $\Delta \Phi = \Phi(\beta) - \Phi(\alpha) > 0$, 所以 $z(\text{H}^+) F \Delta \Phi > 0$ 。可见 $\Delta \mu(\text{H}^+)$ 与 $z(\text{H}^+) F \Delta \Phi$ 的符号相反: ① 若 $\Delta \tilde{\mu}(\text{H}^+) < 0$, 说明 $z(\text{H}^+) F \Delta \Phi$ 不足以抵消 $\Delta \mu(\text{H}^+)$, H^+ 将由 α 相流向 β 相, 此时 $\tilde{\mu}(\text{H}^+, \alpha) > \tilde{\mu}(\text{H}^+, \beta)$; ② 若 $\Delta \tilde{\mu}(\text{H}^+) = 0$, 说明 $z(\text{H}^+) F \Delta \Phi$ 恰好抵消掉 $\Delta \mu(\text{H}^+)$, H^+ 在宏观上无相间传递, 此时 $\tilde{\mu}(\text{H}^+, \alpha) = \tilde{\mu}(\text{H}^+, \beta)$; ③ 若 $\Delta \tilde{\mu}(\text{H}^+) > 0$, 说明 $z(\text{H}^+) F \Delta \Phi$ 胜过 $\Delta \mu(\text{H}^+)$, H^+ 将由 β 相流入 α 相, 此时 $\tilde{\mu}(\text{H}^+, \beta) > \tilde{\mu}(\text{H}^+, \alpha)$ 。同理, 对于任意离子 B 在 α 相和 β 相之间传质方向总服从如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\mu}_B(\alpha) > \tilde{\mu}_B(\beta), & \quad \alpha \rightarrow \beta \\ \tilde{\mu}_B(\alpha) < \tilde{\mu}_B(\beta), & \quad \beta \rightarrow \alpha \\ \tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta), & \quad \alpha \rightleftharpoons \beta \end{aligned} \right\} \quad (8-114)^*$$

式(8-114)表明, 离子总是毫无例外地由电化学势较高的相流向电化学势较低的相; 相平衡的条件是同种离子在各相的电化学势相等:

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta) \quad (8-115)^*$$

对于非带电物质, 由于电化学势就是化学势, 所以上述判据就是化学势判据。由式(8-115)出发, 可以导出呈相平衡的离子或溶液的许多性质, 它对于处理平衡问题是十分有用的。

同样可以证明,在电化学系统中,反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的平衡条件是

$$\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B = 0 \quad (8-116)^*$$

习 题

1. $\text{AgNO}_3, \text{BiCl}_3, \text{Hg}_2\text{SO}_4$ 和 PbCl_2 四种溶液用适当的装置串联。今通入 9650C 的电量,求在各阴极上沉积出的金属的质量。

2. 以 1930C 的电量通入 CuSO_4 溶液,在阴极有 $0.018\text{mol} \frac{1}{2}\text{Cu}$ 沉积,求所释放出的 $\frac{1}{2}\text{H}_2$ 的物质的量。

3. 用 Pt 为电极,通于稀 CuSO_4 溶液。指出阴极区、中间区和阳极区中溶液的颜色如何变化?若改用 Cu 电极,颜色又如何变化?

4. 298K 时用 ($\text{Ag} + \text{AgCl}$) 作电极,电解 KCl 水溶液。通电前溶液含 KCl 为 0.14941% (质量分数); 通电后在重为 120.99g 的阴极区溶液中含 KCl 0.19404%, 串联在通路中的电量计上有 160.24mg Ag 沉积出来,试求该溶液中的 $t(\text{K}^+)$ 和 $t(\text{Cl}^-)$ 。

5. 298K 时在毛细管中先注入浓度为 $33.27\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 GdCl_3 水溶液,再在其上面小心地注入 $73\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 LiCl 水溶液,使其间有明显的分界面,然后通过 5.594mA 的电流。经 3976s 后界面向下移动的距离相当于 1.002mL 溶液在管中所占的长度,试求 $t(\text{Gd}^{3+})$ 和 $t(\text{Cl}^-)$ 。

6. 用界面移动法测定 H^+ 离子的电迁移率时,在 12.52min 内界面移动 4.0cm,迁移管两极间的距离为 9.6cm,电位差为 16.0V,计算 H^+ 的电迁移率。

7. 在 18°C 时,将 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液充入直径为 2cm 的迁移管中,管中两个电极(涂有 AgCl 的 Ag 片)的距离为 20cm,电位差为 50V。假定电位梯度稳定,并 18°C 时 Cl^- 和 Na^+ 的电迁移率分别为 $5.78 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3.73 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 试求通电 30min 后:

(1) 各离子迁移的距离;

(2) 各离子通过迁移管某一截面的物质的量;

(3) 各离子的迁移数。

8. 若 291K 时稀溶液中 H^+, K^+ 和 Cl^- 的摩尔电导率分别为 $278 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, 48 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $49 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 问在该温度下,电位梯度为 $1000 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电场中,每种离子平均以多大速度迁移?

9. 浓度为 $100\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液在 18°C 时放入直径为 4cm 的圆柱形电解管中,两端置有 Ag 电极,两电极间距离为 12cm,电位差为 20V,电流为 0.1976A,计算此溶液的 电导、电导率和摩尔电导率。

10. 在 25°C 时测得丙酸钠水溶液如下数据:

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	2178	4181	7871	14270	25900
$\Lambda_m/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	82.53×10^{-4}	81.27×10^{-4}	79.72×10^{-4}	77.88×10^{-4}	75.64×10^{-4}

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c})$$

(1) 求丙酸钠的极限摩尔电导率 Λ_m^∞ ;

(2) 若 25°C 时 $\Lambda_m^\infty(\text{HCl})$ 和 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 分别为 $426.2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $126.5 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求丙酸的极限摩尔电导率。

11. 25°C 时, NH_4Cl 溶液的极限摩尔电导率为 $149.9 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $t_{\text{NH}_4^+}$ 为 0.491, 试计算 NH_4^+ 和 Cl^- 的极限摩尔电导率和极限电迁移率。

12. 已知 25℃ 时水的离子积为 1.008×10^{-14} , NaOH, HCl 及 NaCl 的极限摩尔电导率分别等于 $0.02478 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $0.042616 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.012645 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 25℃ 时纯水的电导率。

13. 已知两个溶液的 b 和 γ_{\pm} 如下, 计算它们的平均质量摩尔浓度 b_{\pm} , 平均活度 a_{\pm} 以及盐的活度 a 。

	$b/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ_{\pm}
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.01	0.571
CdCl_2	0.1	0.219

14. 试用质量摩尔浓度 b 及单一离子活度系数 γ_+ 和 γ_- 表示 1-1 型、2-1 型、2-2 型及 3-1 型电解质 (如 NaCl, CaCl_2 , MgSO_4 及 AlCl_3) 的活度 a 。

15. 试计算 298K 时 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的平均活度系数, 并与实验值 0.808 进行比较。

16. 用银电极电解 AgNO_3 水溶液, 通电一定时间在阴极上有 0.078g 的 Ag 沉积出来。经分析知道阳极区含有 AgNO_3 0.236g, 水 23.14g, 已知原来所用溶液的浓度为 1g 水中溶有 0.00739g AgNO_3 , 试求 Ag^+ 和 NO_3^- 的迁移数。

17. 用银为电极通电于氰化银钾 ($\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$) 溶液时, 银在阴极上沉积。每通过 1 mol e 的电量, 阴极区失去 1.40mol Ag 和 0.80mol CN, 得到 0.6mol K, 试求络离子的组成和迁移数。

18. 已知 298K 时 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液中离子的电迁移率分别为 $u(\text{Na}^+) = 42.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 和 $u(\text{Cl}^-) = 68.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, 试求该溶液的摩尔电导率 Λ_m 和电导率 κ 。

19. 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液中, Na^+ 的迁移数为 0.4, $\lambda(\text{Cl}^-) = 75 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液充入某电导池后测得电阻为 7000Ω , 若将浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 混合溶液充入该电导池, 测得电阻 2600Ω 。假设以上各溶液中离子的迁移都是独立的, 试计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m(\text{KCl})$ 。

20. 在 291K 时, 不同浓度的 PbF_2 溶液的摩尔电导率如下:

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	0.314	0.626	1.245	2.480
$\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{PbF}_2\right)/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	100.5×10^{-4}	96.6×10^{-4}	90.8×10^{-4}	83.0×10^{-4}

在 291K 时 PbF_2 饱和溶液的电导率为 $4.309 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 求 291K 时 PbF_2 的溶解度与溶度积。

21. 在 291K 时 CaF_2 饱和水溶液的电导率为 $3.86 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 纯水的电导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在此温度下, 几种盐的极限摩尔电导率分别为如下所示, 求 CaF_2 的溶解度。

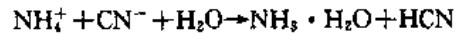
盐	$\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$	NaCl	NaF
$\Lambda_m^\infty/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	116.7×10^{-4}	108.9×10^{-4}	90.2×10^{-4}

22. 纯水离解为 H^+ 和 OH^- , 在 291K 时其电导率为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。已知 291K 时水的密度为 $0.9986 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算在 291K 时水中离子的浓度?

23. 298K 时 NaCl, NaOH, NH_4Cl 的 Λ_m^∞ 分别为 $108.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $217.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $129.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的摩尔电导率分别为 $3.09 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $9.62 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试根据以上数据计算 298K 时 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

和 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的高解常数。

24. 298K 时 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{CN}$ 溶液的电导率为 $0.136\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。该盐以下式水解：



由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCN 的电离度很小,当有盐存在时其对电导的贡献可忽略不计。已知 NH_4^+ 和 CN^- 的极限摩尔电导率分别为 $73.4 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $82.0 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假定:①未水解的 NH_4CN 的摩尔电导率随浓度而变化的比率与 NaCl 相同(NaCl 的摩尔电导率数据可以查表求得);②在同一 NH_4Cl 溶液中,离子电迁移率不随离子浓度而变化。试计算上述 NH_4CN 溶液中 NH_4Cl 的水解分数。

25. 某混合电解质溶液含 KCl $0.002\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 CaCl_2 $0.002\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,求 298.2K 时 KCl 的离子平均活度 $a_{\pm}(\text{KCl})$ 和 CaCl_2 的离子平均活度 $a_{\pm}(\text{CaCl}_2)$ 。

26. 25℃ 时 TlCl 在纯水中的溶解度是 $1.607 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,在 $0.1000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ 溶液中的溶解度是 $3.95 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, TlCl 的溶度积为 2.022×10^{-4} ,试求在不含 NaCl 和含有 $0.1000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ 的 TlCl 饱和溶液中离子的平均活度系数。

27. 今有含 $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.050\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶液(温度为 298.2K)。

(1) 不考虑各离子的活度系数。计算 OH^- 的浓度;

(2) 用 Debye-Huckel 极限公式,根据 NH_4Cl 存在下的离子强度估算 OH^- 的活度系数和活度;

(3) 若溶液中还有 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 ,问 OH^- 的活度应增加还是减少?(不必计算,估计一下, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的高解常数 $K^* = 1.8 \times 10^{-5}$)。

28. 291K 时 Ag_2CrO_4 的溶度积 $K^* = 4.05 \times 10^{-12}$,试求:

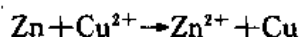
(1) 在 $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2CrO_4 溶液中 Ag_2CrO_4 的溶解度;

(2) 在 $2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KNO_3 溶液中 Ag_2CrO_4 的溶解度。

29. 某一元酸 HA 在 298K,浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的高解度为 0.0810,计算该一元酸真正的高解常数。

第九章 电化学平衡

以前所讨论的化学平衡,都是在没有非体积功的情况下的平衡。在化学反应进行过程中,反应系统的能量大部分以热的形式与环境交换。例如化学反应



在烧杯中进行时的情况是,将锌粒放入 Cu^{2+} 溶液,当有 Cu^{2+} 靠近 Zn 粒表面时,Zn 原子将两个电子 $2e^-$ 释放给 Cu^{2+} 。此反应过程中电子直接由 Zn 转移到 Cu^{2+} ,因而没有电功, $W' = 0$ 。在这种情况下产物与反应物达到平衡便是以前各章所说的化学平衡。

本章所讨论的化学反应都是在有电功的情况下进行的,例如上述化学反应,让其在如图 9-1 所示的电池中进行。电池的左半部由金属 Zn 棒插入 Zn^{2+} 溶液组成,右半部由金属 Cu 插入 Cu^{2+} 溶液组成,两金属棒通过导线与一个灯泡相连,两溶液用一根充满电解质溶液的“U”形玻璃管(称为盐桥)相连。在电池中由于金属 Zn 与 Cu^{2+} 不能直接接触,所以 Zn 原子失去的电子将通过导线到达 Cu 棒,在 Cu 棒与溶液的界面处转移给 Cu^{2+} ,结果 Zn 被氧化成 Zn^{2+} 进入溶液,而 Cu^{2+} 被还原成 Cu 沉积在 Cu 棒上。在此反应的过程中, e^- 流经灯泡而做电功,实验中会发现灯泡变亮。

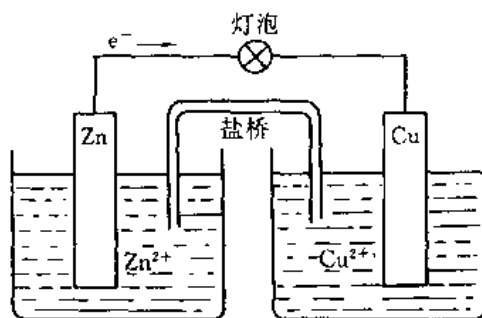


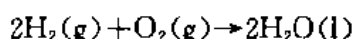
图 9-1 电池

同一个反应,在烧杯中进行与在电池中进行只是两种不同途径,状态函数的变化相同,功却不同,前者无电功而后者有电功。本章所关心的是有电功的情况,即所讨论的化学平衡是在有电功情况下的平衡,因此称作电化学平衡。

第一节 化学能与电能的相互转换

电化学系统是相间有电位差的系统,电化学系统中的化学反应总是与电现象相联系,所以这类反应也称电化学反应。电化学反应的反应器是电池(即原电池)或电解池。在电池中进行化学反应时,化学能转变成电能;在电解池中进行化学反应时,电能转变成化学能,因此电池和电解池实际上是实现化学能与电能相互转换的装置。

为了定量的研究化学能与电能的转换关系,首先应说明什么是一个化学反应的化学能。从热力学观点,化学反应的化学能应该用反应过程中系统所释放出的能量来度量。但是一个化学反应的方式是多种多样的,例如在 298K, 101325Pa 下氢和氧化合成水的反应



可以通过氢气燃烧来实现,此时可以通过量热方法得知化学反应放出的热量。如果在电池中实现上述反应,可以测出化学反应所做的电功,即环境所得到的电能。然而同是上述反应,以上两种进行方式中分别释放出的热和电能却是不一样的。即使在电池中进行,环境所得到的电能也与电池的设计、安装及使用情况有密切关系。如果电池中的整个变化能达到可逆,则所得的电能最大 W'_{\max} , 其他情况下的电能均小于此值。可见,环境所得电功也并非唯一的值。上面的实例表明,同样发生 1mol 上述反应,环境所得的能量是不一样的。那么“化学能”究竟是指哪一种能量呢? 这里所说的“化学能”是指在等温等压下化学反应可以全部变作非体积功的那部分能量,即化学反应做非体积功的最大本领。根据热力学的观点,它应该是反应过程中系统 Gibbs 函数的减少,即 $-\Delta G$,

$$-\Delta G = W'_{\max}$$

如果在电池中进行化学反应,则 W'_{\max} 是指最大电功,若令电池的电动势为 E , 则 $W'_{\max} = zFE$ 。此处 z 是电池反应的电荷数,其值为正,它是氧化或还原反应方程式中电子的计量数的绝对值, F 是 Faraday 常数。于是上式可写作

$$\Delta_r G_m = -zFE \quad (9-1)^*$$

显然式(9-1)成立的条件是等温、等压、可逆,即式中 E 是指可逆电池的电动势, zFE 是指可逆电池所做的电功。对于同一个电池反应 $0 = \sum \nu_B B$, 任何不可逆电池的电功必小于 zFE 。因此式(9-1)表明了化学能与电能的转换关系:只有在可逆电池中化学能才全部变为电能;在不可逆电池中,化学能只是部分变为电能,其余部分以热的方式放出。

式(9-1)将电现象与热力学定量的联系起来,是电化学平衡中一个十分重要的公式。本章所讨论的问题限于平衡范围,平衡就意味着可逆,因此是以式(9-1)为基础研究问题的。为此首先应了解有关可逆电池及其电极(可逆电极)的知识。

第二节 可逆电池及可逆电极的一般知识

一、电池的习惯表示方法

构成电池的主要部件是电极。这里所说的“电极”,也叫半电池,与以前的意义不同。例如在图 9-1 中,电池的阳极是指金属 Zn 以及 Zn^{2+} 溶液,电池的阴极则是指金属 Cu 以及 Cu^{2+} 溶液。这是由于在研究电极时,最关心的是电极上的化学反应,因此要将与化学反应有关的所有物质包括在电极中,可以这样说:阳极加上阴极便构成电池。

如果象图 9-1 那样用示意图表示电池,不仅麻烦,而且很不直观,难于看清哪个是阳极哪个是阴极。为此,人们习惯用符号表示电池,这样不仅表示起来快速、方便,而且看起来一目了然。用符号表示电池要按照下列规定:

(1) 阳极写在左边,阴极写在右边。

(2) 构成电池的物质都要注明状态。除了注明聚集状态、温度、压力(温度和压力如不

注明,均是指 298K 和 101325Pa)以外,溶液中的物质要注明活度。

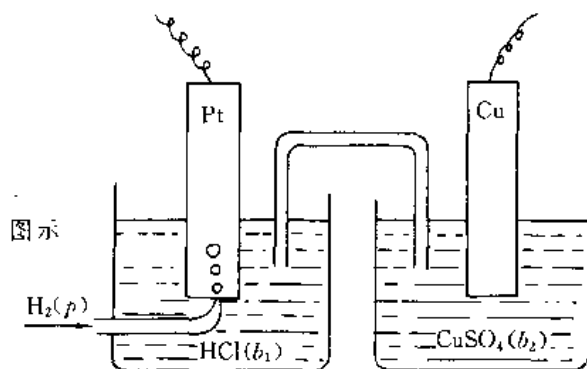
(3) 相界面用符号“|”表示,盐桥用“||”表示。

应该指出,要求写明各物质的状态是为了便于进行定量计算,在不致引起误解的情况下,也可简化不写。例如 $\text{H}_2(\text{g}, 202650\text{Pa})$ 和 $\text{Cu}(\text{s})$, 由于在通常条件下氢总是气态、铜总是固态,所以可简写作 $\text{H}_2(202650\text{Pa})$ 和 Cu 也不致造成误解。同样 $\text{H}^+(\text{aq}, a=0.1)$ 可写作 $\text{H}^+(a=0.1)$, 因为一般电池中的溶液均是水溶液,所以符号“aq”也可以不写。但在有可能引起误解的情况下,物质的状态必须描述清楚。如果只是为了定性的写出电池而不进行任何定量计算,具体的活度和压力数据也可以不写。

根据以上规定,图 9-1 的电池用符号表示为

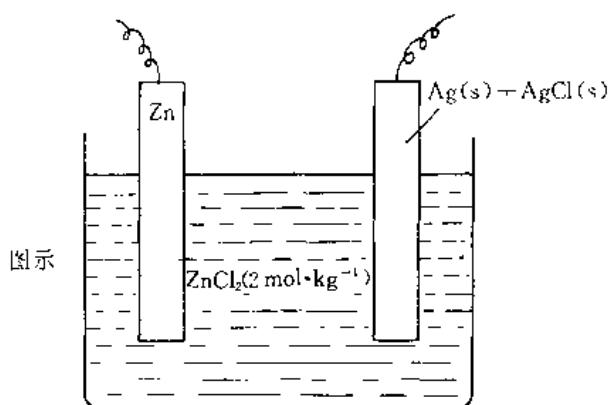


图 9-2 和图 9-3 分别表示出两个电池。其中图 9-3 的电池中只包含一种电解质溶液,这类



符号表示 $\text{Pt}|\text{H}_2(p)|\text{HCl}(b_1)||\text{CuSO}_4(b_2)|\text{Cu}$

图 9-2 电池



符号表示 $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(2\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{AgCl}|\text{Ag}$

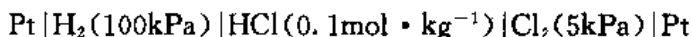
图 9-3 电池

电池称单液电池。图 9-2 电池的阳极部分 H_2 与 Pt 之间以及图 9-3 电池的阴极部分 Ag 与 AgCl 之间都有相界面,应该用“|”。

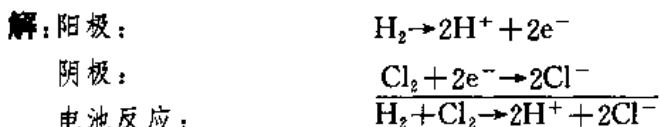
二、电极反应和电池反应

这里所说的电极反应和电池反应是指可逆电池在放电时电极上发生的化学变化和电池中的总变化。一般情况下,只需正确地写出阳极上的氧化反应和阴极上的还原反应,然后把两者相加就是电池反应,以下通过具体实例予以说明。

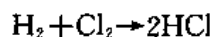
例 9-1 写出电池



放电时的电极反应和电池反应。

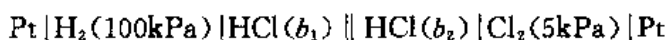


生成物中的 H^+ 和 Cl^- 是 $0.1mol \cdot kg^{-1}$ 的 HCl 溶液中的离子,因此 $(H^+ + Cl^-)$ 与 HCl 等价,只是写法不同而已。可见该电池反应也可写作

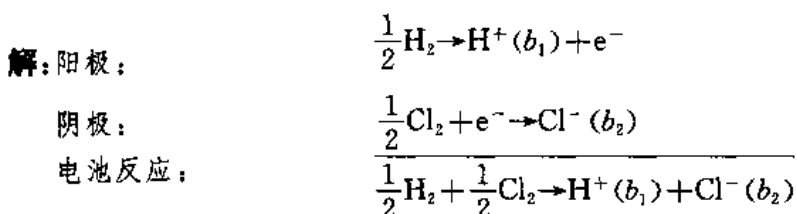


由于该反应的电荷数等于 2,即 $z=2$,所以发生 1mol 该反应的同时,电池放出 2 mol e 的电量。

例 9-2 写出电池

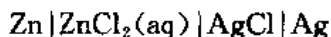


的电极反应和电池反应。

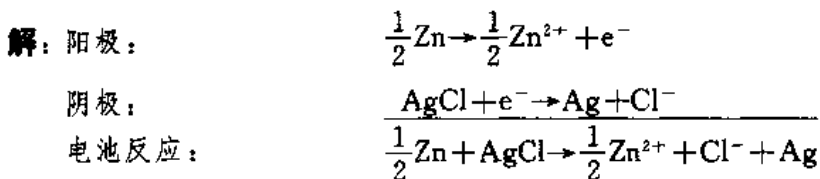


生成物中的 $H^+(b_1)$ 是阳极盐酸溶液中的氢离子,而 $Cl^-(b_2)$ 是阴极盐酸溶液中的氯离子。因此 $(H^+(b_1) + Cl^-(b_2))$ 与 HCl 不等价,不可将生成物中的 H^+ 和 Cl^- 合并。显然发生 1mol 该反应时电池放出 1 mol e 的电量。

例 9-3 写出电池



放电 96500C 时的电池反应。



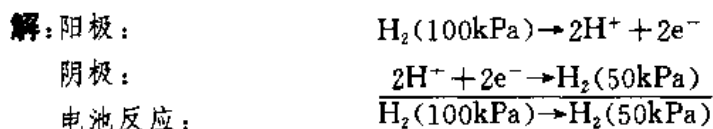
电池反应表明,当放电 96500C 后,电池中减少了 1mol $\frac{1}{2}Zn$ 和 1mol AgCl,同时增加了

1mol $\frac{1}{2}$ ZnCl₂ 和 1mol Ag。

例 9-4 写出电池



放电时的电池反应。

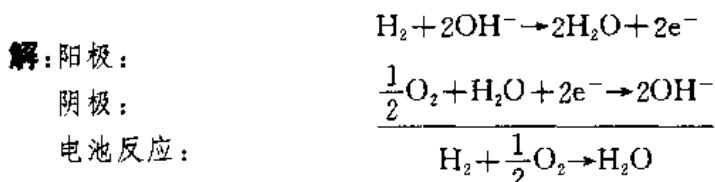


在将以上两个电极反应相加的时候,消去了两端的 2H^+ ,而 H_2 却没有消去。这是由于阳极反应生成的 H^+ 与阴极反应消耗的 H^+ 是同一溶液中的,其状态相同,而消耗的 H_2 与生成的 H_2 状态不同。此电池反应表明,电池内发生的净变化实际上是氢气由高压(100kPa)流向低压(50kPa)的自发过程。根据第二定律,自发过程都有做功本领,该电池是一个使该自发过程做电功的装置。

例 9-5 写出电池



电池反应。



该电池反应是 H_2 与 O_2 化合成水的反应。

以上所写出的电极反应和电池反应,只代表电池放电时电极和电池中宏观上发生的物质变化,它并不说明这些变化在微观上是如何实现的。例如例 9-5 中的阳极反应只表明阳极上减少了 1mol H_2 和 2mol OH^- ,同时生产了 2mol H_2O 和 2mol 电子 e^- 。

写电池反应的关键是写电极反应,因为组成可逆电池的电极必须是可逆电极,因此阳极反应和阴极反应都一定是可逆的电化学反应。即阳极上的氧化反应与阴极上的还原反应都是在平衡情况下进行的,虽然写的是单向反应,实际上是物质平衡和电荷平衡,完成这些变化需要无限长的时间。

正确写出电池反应是本章要求的基本功之一。只有正确写出电池反应,才有可能对电池进行正确的理论计算,从而为解决具体问题打下良好的基础。

三、可逆电池的条件

可逆电池是指在热力学上可逆,必须满足“双复原”条件。具体来说,一个电池必须具备下述两个条件才是可逆的:

(1) 内部条件 (可逆反应)

在放电过程中电池内所发生的一切变化,在充电时能够完全复原。将电池(其电动势为 E)与一个外加反电动势 $E_{\text{外}}$ 并联,当电池的电动势大于 $E_{\text{外}}$ 时,电池放电。当 $E_{\text{外}}$ 大于电动势时,电池变为电解池,电池获得电能被充电。电池的阳极是电解池的阴极,电池的阴

极是电解池的阳极,在放电时每个电极发生的变化当充电时应该恰好逆转。此外,还要求电池内不含有不同电解质溶液的接触界面(简称液体接界),因为这种液体接界使得电池不能复原。

(2) 使用条件 (热力学)

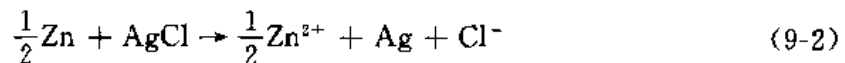
电池必须在电流趋近于零的情况下工作。换言之,电池是在 $E > E_{\text{外}}$ 且 $E = E_{\text{外}} + \delta E$ 的条件下放电的;而充电条件是 $E_{\text{外}} > E$ 且 $E_{\text{外}} = E + \delta E$ 。这样就保证了放电时电池做最大电功,充电时环境所消耗的电能最少。即如果能够把电池放电时所放出的能量全部贮存起来,则用这些能量充电,就恰好能使电池回到原来状态,从而能量的转移是可逆的。

满足条件(1)和(2)的电池称为可逆电池。条件(1)是电池可逆的内因,是决定因素;而条件(2)是可逆的外因。从热力学观点分析,条件(1)说的是系统复原,(2)说的是在系统复原的同时环境复原。总的说来,可逆电池一方面要求电池内的变化必须是可逆的,另一方面要求所有变化都必须在平衡情况下进行。

例如电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$,若用导线连接两极,则将电子自 Zn 极经导线流向 Ag-AgCl 电极。若在导线上连接一个反电动势 $E_{\text{外}}$,并设 $E > E_{\text{外}}$ 且 $E - E_{\text{外}} = \delta E$ 。此时虽然电流很小,但电子仍可自 Zn 极经过 $E_{\text{外}}$ 流向 Ag-AgCl 极。若有 1 mol e 的电量通过,则电极反应为



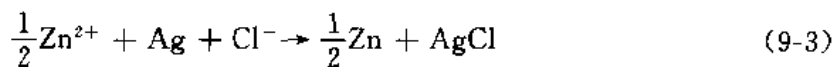
所以电池内的净变化为



如果使外加反电动势 $E_{\text{外}}$ 稍大,即 $E_{\text{外}} > E$ 且 $E_{\text{外}} - E = \delta E$,此时电池变为电解池,以上的阴、阳极互换,Ag-AgCl 极成为阳极,Zn 极成为阴极,电极反应为

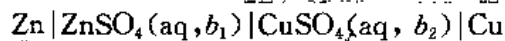


所以净变化为:



由式(9-2)和(9-3)可知,两个净变化恰恰相反,而且充电和放电时均电流无限小, $I \rightarrow 0$,所以上述电池是一个可逆电池。

再如,在电化史上曾起过重要作用的 Daniell(丹尼尔)电池



其中存在不同电解质 $\text{ZnSO}_4(b_1)$ 和 $\text{CuSO}_4(b_2)$ 的液体接界,不满足条件(1),是不可逆电池。当放电时电极反应为



而在两溶液的界面处同时发生如图 9-4(a)所示的离子扩散,即 ZnSO_4 溶液中的部分 Zn^{2+}

向右流到 CuSO_4 溶液中,而 CuSO_4 溶液中的部分 SO_4^{2-} 向左流到 ZnSO_4 溶液中。如果给电池充电,电极反应为



可见,此二反应恰是放电时电极反应的逆反应,即充电后两个电极上的情况完全恢复到放电前的情况。在界面处离子的扩散情况如图 9-4(b)所示,并非(a)中过程的逆过程,可见在界面处发生的变化不能复原,所以, Daniell 电池不是可逆电池。严格地说,凡是具有两个不同电解质的溶液接界的电池,充电后都不可能使电池复原,因而都是热力学上不可逆的。遇到这种情况,将液体接界换成盐桥,则可近似地当作可逆电池来处理,其理由将于本章第五节中讨论。

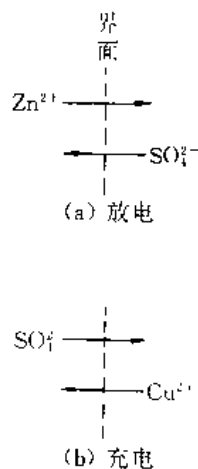


图 9-4 界面处的离子扩散

四、可逆电极的分类

可逆电池要求它的各个相界面上发生的变化都是可逆的,因此电极的金属/溶液界面上的电极反应同样应该是可逆的,这就是可逆电极。

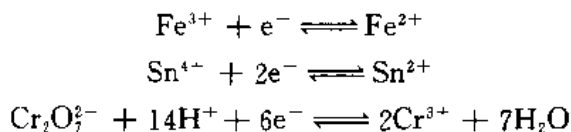
如果电极的相界面上只可能发生单一的电极反应,这种电极称为单一电极;否则,就称为多重电极。因为多重电极上可能发生多个电极反应,就很难保证该电极作阳极时所产生的效应在作阴极时完全被对消掉,因此只有单一电极才可能成为可逆电极。其次,电极上的正、逆向反应都必须足够快,这样容易建立并保持物质平衡和电荷平衡。

至今,人们对可逆电极的分类方法不尽一致,但一般情况下可逆电极主要包括以下几类:

(1) 第一类电极包括金属电极和气体电极。金属电极是将金属浸在含有该金属离子的溶液中所构成的。例如 $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 和 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 等。气体电极是利用气体在溶液中的离子化倾向安排成的电极,例如 $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$, $\text{Pt}|\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ 和 $\text{Pt}|\text{O}_2|\text{OH}^-$ 等。气体电极中的惰性金属 Pt 并不参与电极反应,主要起导电作用。在这类电极中,参与电极反应的物质存在于两个相,即电极只有一个相界面。

(2) 第二类电极是指参与电极反应的物质存在于三个相中,电极有两个相界面。例如银-氯化银电极 $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ 和甘汞电极 $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ 等。这类电极上的平衡不是单纯的金属与其离子平衡,还牵涉到第三个相。这类电极比较容易制备,一些不能形成第一类电极的负离子如 SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等常制备成这种电极。

(3) 第三类电极也叫氧化还原电极,参与电极反应的各种物质均在溶液相中,例如电极 $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 和电极 $\text{Au}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ 以及电极 $\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+$ 等,其中惰性金属 Pt 和 Au 主要起导电作用。这三个电极反应分别为



通常的可逆电极主要是指以上三种类型。知道哪些电极是可逆电极,对于设计和安装可逆电池是有好处的。

第三节 可逆电池电动势的测量与计算

电动势是电池最重要的参数,是电池做功本领的标志。其值是由电池的本性所决定的。电动势可以用仪器测量,如果知道电池中所有物质的精确状态,也可以从理论上计算电动势的值。

一、电动势的测量

可逆电池必须满足的使用条件是 $I \rightarrow 0$, 否则它就不是可逆电池。另外,在有实际电流通过时,因电池内阻要消耗电位降等原因造成电池的端电压小于电池的电动势,因此必须在没有电流通过电池时测量电动势。鉴于这种原因,我们不能用电压表来测量一个可逆电池的电动势,因为使用电压表时必须使有限的电流通过才能驱动指针偏转,所得结果必然不是可逆电池的电动势,而是不可逆电池的端电压。

为此,需用电位差计,利用对消法来测量可逆电池的电动势。对消法原理如图 9-5 所示。AB 为均匀滑线电阻,通过可调电阻 R 与工作电源 E_w 构成通路,在 AB 上有均匀的电位降产生,自 A 到 B,标以不同的电位降值。 E_x 和 E_s 分别是待测电池和已精确得知其电动势的标准电池。K 为双向电开关,换向时可选 E_x 或 E_s 之一与 AC 相通,C 为与 K 相连的可在 AB 上移动的触点。KC 间有一可测量 10^{-9} A 电流的高灵敏度的检流计 G。

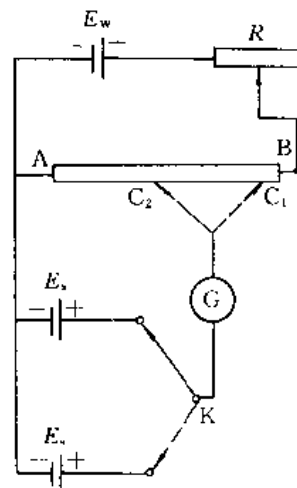
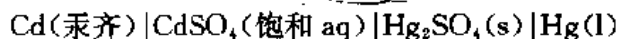
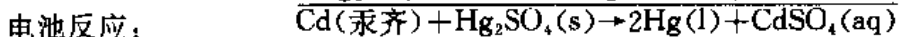
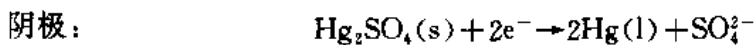


图 9-5 对消法原理

电动势的测量分以下两步进行:① 首先利用标准电池校准 AB 上的电位降刻度。如果在实验温度时标准电池 E_s 的电动势是 1.01865V,则将 C 点移到 AB 滑线上标记 1.01865V 的 C_1 处,把 K 扳向下使 E_s 与 AC 相通,迅速调节 R 至使 G 中无电流通过。此时电动势 E_s 与 AC_1 的电位降等值反向而对消。② 测定 E_x 。 R 固定在上面已调好的位置上,将 K 扳向上使 E_x 与 AC 连通,迅速移动 C 到 AB 上的 C_2 点致使 G 中无电流通过,此时电动势 E_x 与 AC_2 的电位降等值反向而对消, C_2 点所标记的电位降值即为 E_x 的大小。对消法测电动势是在没有电流通过的情况下进行的,所以电池是可逆的。测量电池电动势时,常用的标准电池是 Weston 电池:



其电极反应为



电池反应是可逆的,并且电势很稳定。在 20°C 时 $E_s = 1.01845\text{V}$,其他温度时可由下式求得:

$$E_s/\text{V} = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(t/^\circ\text{C} - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t/^\circ\text{C} - 20)^2 + 1 \times 10^{-8}(t/^\circ\text{C} - 20)^3$$

从上式可知,Weston 标准电池的电动势受温度的影响很小。此外,还有一种不饱和的 Weston 电池,其电动势的温度系数更小。

二、电动势的符号

一个电池的电动势是电池本身的重要特征,其值可由电位差计测出,本来不存在符号问题。但是为保证关系式 $\Delta_r G_m = -zFE$ 总能成立,由于 $\Delta_r G_m$ 是电池反应的摩尔 Gibbs 函数变,可正可负,所以必须为电动势 E 规定一套相应的符号:

如果在等温等压下,某反应能自发进行, $\Delta_r G_m < 0$,则该反应所对应的电池的电动势 $E > 0$ 。

如果反应平衡, $\Delta_r G_m = 0$,则 $E = 0$ 。这说明,在烧杯或反应器中已达化学平衡的反应系统已无做功本领,这是显而易见的。

如果反应不自发, $\Delta_r G_m > 0$,则 $E < 0$ 。若一个电池的电动势为负,它只表明用符号表示的电池与实际情况不符,实际电池的阳极和阴极恰与所表示的情况相反,或者说只有在电解池中才发生上述反应。遇到这种情况,不必重新表示电池,只要给实验测量的电动势值加上负号(即 $E < 0$)即可。

例如 298K 时电池 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(a=1) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$

阳极: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + e^-$

阴极: $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$

电池反应: $\text{Ag}(s) + \text{H}^+(a=1) + \text{Cl}^-(a=1) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) + \text{AgCl}(s)$

从电位差计上读出该电池的电动势为 0.2224V,但由于该反应的 $\Delta_r G_m > 0$,根据 $\Delta_r G_m = -zFE$,我们将电动势 E 记作 $E = -0.2224\text{V}$ 。

三、电动势与电池中各物质状态的关系——Nernst 公式

在等温等压下,一个巨大可逆电池放出 $z \text{ mol } e$ 的电量时,电池内发生 1mol 化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 。由化学反应等温式知,该反应的摩尔 Gibbs 函数变为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

其中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是参与反应的所有物质均处于各自的标准状态时上述反应的摩尔 Gibbs 函数变, J 是各物质实际的活度积,即

$$J = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

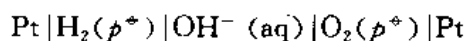
显然,化学反应的 $\Delta_r G_m$ 就是放电过程中电池的 Gibbs 函数变。所谓巨大电池,是指放电之后,电池中各物质的浓度等状态变化可以忽略。由于

$$\Delta_r G_m = -zFE, \quad \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

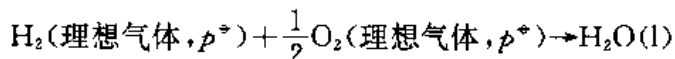
代入等温式并整理,得:

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln J \quad (9-4)'$$

此式称为 Nernst(能斯特)公式,其中 z 是电池反应的电荷数; E^* 称为电池的标准电动势,代表参与电池反应的所有物质均处于各自的标准状态时电池的电动势。即如果用各种标准态的物质来制作电池,则电池的电动势为 E^* 。例如电池



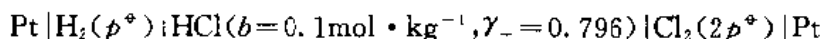
若 H_2 和 O_2 均视为理想气体, OH^- 溶液的浓度很稀以致可将其中的溶剂水近似当作纯水,则上述电池反应可写作



其中各物质均处在标准状态,所以 $E = E^*$ 。由 E^* 的意义可知,一个电池的温度 T 以及各物质的标准状态一旦指定, E^* 就被指定, E^* 与电池中各物质的实际状态无关。各种物质的标准状态一般都按习惯方法选取,因此 E^* 只是温度 T 的函数,记作 $E^* = f(T)$, 在 298.15K 时,一个电池的 E^* 有定值。

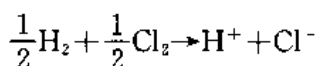
Nernst 公式表明,一个电池的电动势决定于 J , 即参与电池反应的各种物质的活度(严格说是状态)决定电池电动势的大小。从本质上讲,要想改变一个电池的电动势,就需要改变制做电池的物质的状态。

例 9-6 已知电池



在 298.15K 时的 $E^* = 1.360\text{V}$, 试求其电动势 E 。

解: 为了能正确地写出 J , 首先应写出电池反应。放出 1 mol e 的电量时电池反应为



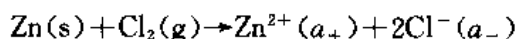
据 Nernst 公式

$$\begin{aligned} E &= E^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a^{1/2}(\text{H}_2) \cdot a^{1/2}(\text{Cl}_2)} \\ &= E^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(b_+ \gamma_{\pm} / b^+) (b_- \gamma_{\pm} / b^*)}{[\rho(\text{H}_2) / p^*]^{1/2} [\rho(\text{Cl}_2) / p^*]^{1/2}} \\ &= 1.360\text{V} - \left\{ \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500} \ln \frac{(0.1 \times 0.796)^2}{1^{1/2} \cdot 2^{1/2}} \right\} \text{V} \\ &= 1.500\text{V} \end{aligned}$$

* 四、Nernst 公式的理论推导

以上我们利用化学反应等温式直接导出 Nernst 公式。下面通过一个具体实例说明 Nernst 公式还可以由电化学平衡的基本理论出发严格导出。

电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$ 放电时的电池反应为

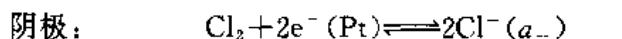
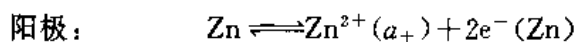


所以
$$E = E^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+ a_-^2}{a(\text{Cl}_2)} \quad (9-5)$$

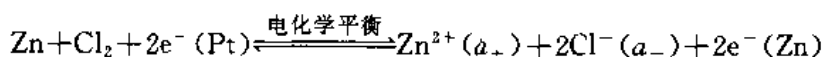
电化学系统是有相间电位差的系统,设上述电池中 Zn 相的电位为 $\Phi(\text{Zn})$ 、Pt 上的电位为 $\Phi(\text{Pt})$ 、溶液相的电位为 $\Phi(\text{aq})$,则在电位差计上测量的电动势实际上是 $\Phi(\text{Pt})$ 与 $\Phi(\text{Zn})$ 的差值,即

$$E = \Phi(\text{Pt}) - \Phi(\text{Zn}) \quad (9-6)$$

可逆电池内发生的一切变化都是在无限接近平衡的条件下进行的:



其中 $e^-(\text{Zn})$ 代表处在 $\text{Zn}(\text{s})$ 中的电子,而 $e^-(\text{Pt})$ 代表处在 $\text{Pt}(\text{s})$ 中的电子,显然两种电子所处的状态不同,因此在电池总变化中不应将两者抵消。总变化为



根据平衡条件(8-116)

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \tilde{\mu}_{\text{B}} = 0$$

$$\text{即 } [\tilde{\mu}(\text{Zn}^{2+}) + 2\tilde{\mu}(\text{Cl}^-) + 2\tilde{\mu}(e^-, \text{Zn})] - [\tilde{\mu}(\text{Zn}) + \tilde{\mu}(\text{Cl}_2) + 2\tilde{\mu}(e^-, \text{Pt})] = 0 \quad (9-7)$$

$$\text{因为 } \tilde{\mu}(\text{Zn}^{2+}) = \mu(\text{Zn}^{2+}) + 2F\Phi(\text{aq}) \quad (9-8)$$

$$\tilde{\mu}(\text{Cl}^-) = \mu(\text{Cl}^-) - F\Phi(\text{aq}) \quad (9-9)$$

$$\tilde{\mu}(e^-, \text{Zn}) = \mu(e^-, \text{Zn}) - F\Phi(\text{Zn}) \quad (9-10)$$

$$\tilde{\mu}(\text{Zn}) = \mu(\text{Zn}) \quad (9-11)$$

$$\tilde{\mu}(\text{Cl}_2) = \mu(\text{Cl}_2) \quad (9-12)$$

$$\tilde{\mu}(e^-, \text{Pt}) = \mu(e^-, \text{Pt}) - F\Phi(\text{Pt}) \quad (9-13)$$

将式(9-8)~(9-13)代入式(9-7)并整理得

$$2F[\Phi(\text{Pt}) - \Phi(\text{Zn})] = \mu(\text{Zn}) + \mu(\text{Cl}_2) - \mu(\text{Zn}^{2+}) - 2\mu(\text{Cl}^-) + 2\mu(e^-, \text{Pt}) - 2\mu(e^-, \text{Zn}) \quad (9-14)$$

由化学势表示式知

$$\mu(\text{Zn}) = \mu^*(\text{Zn})$$

$$\mu(\text{Cl}_2) = \mu^*(\text{Cl}_2) + RT \ln a(\text{Cl}_2)$$

$$\mu(\text{Zn}^{2+}) = \mu^*(\text{Zn}^{2+}) + RT \ln a_+$$

$$\mu(\text{Cl}^-) = \mu^*(\text{Cl}^-) + RT \ln a_-$$

将此四式代入式(9-14)并整理得

$$\begin{aligned} \Phi(\text{Pt}) - \Phi(\text{Zn}) &= \frac{1}{2F} [\mu^*(\text{Zn}) + \mu^*(\text{Cl}_2) - \mu^*(\text{Zn}^{2+}) - 2\mu^*(\text{Cl}^-) \\ &\quad + 2\mu(e^-, \text{Pt}) - 2\mu(e^-, \text{Zn})] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+ a_-^2}{a(\text{Cl}_2)} \end{aligned} \quad (9-15)$$

由于 $\Phi(\text{Pt}) - \Phi(\text{Zn}) = E$, 并且

$$\frac{1}{2F}[\mu^*(\text{Zn}) + \mu^*(\text{Cl}_2) - \mu^*(\text{Zn}^{2+}) - 2\mu^*(\text{Cl}^-) + 2\mu(e^-, \text{Pt}) - 2\mu(e^-, \text{Zn})]$$

只是 T 的函数, 令

$$E^* = \frac{1}{2F}[\mu^*(\text{Zn}) + \mu^*(\text{Cl}_2) - \mu^*(\text{Zn}^{2+}) - 2\mu^*(\text{Cl}^-) + 2\mu(e^-, \text{Pt}) - 2\mu(e^-, \text{Zn})]$$

于是式(9-15)可写作

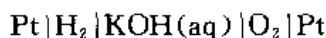
$$E = E^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+ a_-^2}{a(\text{Cl}_2)}$$

这便是 Nernst 公式(9-5)。

从上例中 Nernst 公式的推导可以看出, 电化学势作为一个基本概念, 在处理平衡问题时是很有用的。

第四节 可逆电极电势

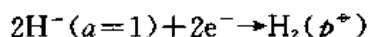
以上重点讨论了电池电动势及其决定因素。为了进行更深入的研究, 除了把电池作为整体考虑外, 也经常需要把注意力集中于电池的某个相界面上, 了解某个界面上发生的具体变化。一个电池中至少有两个相界面, 电池的电动势等于组成电池的各相界面上所产生的电位差的代数和。例如电池



只要我们能知道阴极上 Pt 与溶液的相间电位差和阳极上 Pt 与溶液间的相间电位差, 两者的代数和就构成了电池的电动势。但是迄今为止, 人们还没有办法测量单个电极上的相间电位差。从应用角度而言, 如果我们能够列出所有电极上相间电位差的相对值, 对于考虑和计算问题将会增加很多便利。这样列出的电极上相间电位差的相对值, 叫做电极电势, 通常用符号 φ 表示。为此, 对所有电极必须选用一个统一的比较标准, 习惯上选用标准氢电极作为参考点。

一、标准氢电极

标准氢电极为 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{理想气体 } p^*) | \text{H}^+(a=1)$ 。图 9-6 为它的示意图。其中参与电极反应的 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}^+(\text{aq})$ 均应处于标准状态, 即氢是 101325Pa 下的理想气体, 氢离子的活度等于 1。在该电极上进行的反应为:



为了方便, 将任何温度下标准氢电极的电极电势均规定为零, 即

$$\varphi^*(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0 \quad (9-16)^*$$

严格讲, 标准氢电极是一个根本无法制备的电极, 比如标准状态的 H_2 本身就是一种假想的状态, 另外也无法配制 $a(\text{H}^+) = 1$ 的溶液。按照式(9-16)的规定, 标准氢电极只是一个各类电极相互比较的标准, 尽管它本身并不存在, 但与它相比, 使得所有电极的电势

都有了唯一确定的值,为解决问题提供了方便。

二、任意电极的电极电势

单个的相间电位差是无法测量的,但电动势可以测量。为此,对于任意指定的电极 x ,按照如下规定来定义它的电极电势 φ :以标准氢电极作阳极,以指定电极 x 为阴极组成一个电池,该电池的电动势定义为电极 x 的电极电势。即电池

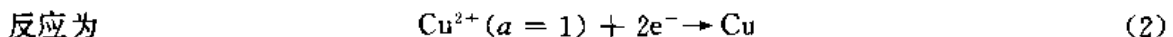
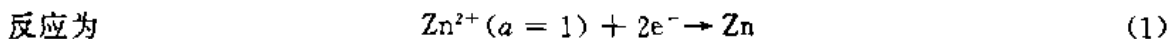


的电动势为 E ,则

$$\varphi = E \quad (9-18)$$

显然,按照这种定义给出的电极电势 φ 并不等于电极 x 中的金属与溶液的相间电位差,而是此电位差对于标准氢电极中相间电位差的相对值。

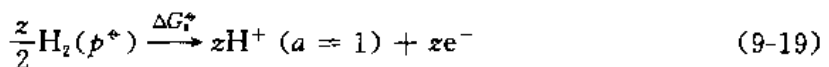
在上述定义的电池中,电极 x 应发生还原反应。若该电极实际上确实发生还原反应,则 $\varphi > 0$,而且其值越正表明该还原反应的趋势越大。相反,若电极 x 上实际发生的是氧化反应,则 $\varphi < 0$,而且其值越负表明该氧化反应的趋势越大,即进行还原反应的可能性越小。因此可得出如下结论:任意电极的电势可正可负,相对而言,其值越大,说明该还原反应越容易进行,所以按上述规定所定义的电极电势也称为还原电极电势。例如



由于 $\varphi_2 > \varphi_1$,说明反应(2)比反应(1)更容易进行,即 Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 更容易被还原。因此,电极电势实际中是物质被还原的难易程度的一种表征。

式(9-17)所示电池的电动势决定于其中各物质的状态,其中标准氢电极中物质的状态总是标准状态,因此, E 只决定于电极 x 上物质的状态。换言之,电极电势 φ 的值是由构成电极的那些物质的状态决定的。当电极上的所有物质(严格说应是参与电极反应的所有物质)都处在各自的标准状态时的电极电势叫做标准电极电势,用符号 φ° 表示。当标准状态选定之后, φ° 只与温度有关,即 $\varphi^\circ = f(T)$ 。表 9-1 列出了部分常用电极在 298.15K 时的标准电极电势。

当式(9-17)所规定的电池放出 $z \text{ mol } e^-$ 的电量时,标准氢电极(阳极)反应为



设其摩尔 Gibbs 函数变为 ΔG_1° 。任意给定电极 x 作为阴极,其电极反应可以写成如下的

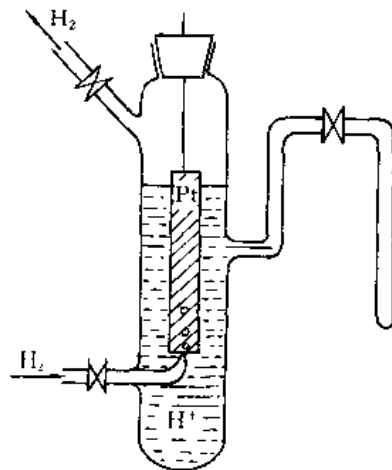


图 9-6 标准氢电极

通式:



设其摩尔 Gibbs 函数变为 $\Delta_r G_m$, 则整个电池反应的摩尔 Gibbs 函数变为 $\Delta G_s^{\ominus} + \Delta_r G_m$, 于是

$$\Delta G_s^{\ominus} + \Delta_r G_m = -zFE$$

即

$$\Delta G_s^{\ominus} + \Delta_r G_m = -zF\varphi$$

由第八章第八节中的规定知 $\Delta G_s^{\ominus} = 0$, 所以上式可写作

$$\Delta_r G_m = -zF\varphi \quad (9-21)^*$$

其中 φ 是任意电极 x 的电极电势, $\Delta_r G_m$ 是反应式(9-20)的摩尔 Gibbs 函数变, 即该电极上还原反应的摩尔 Gibbs 函数变; z 是反应的电荷数。式(9-21)表明, 任意电极的电极电势可以通过该电极上还原反应的摩尔 Gibbs 函数变求取。对于标准电极 x, 则上式为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zF\varphi^{\ominus} \quad (9-22)^*$$

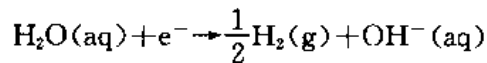
此处 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是反应式(9-20)的标准摩尔 Gibbs 函数变。因为电子 e^{-} 的标准生成 Gibbs 函数等于零, 所以

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \nu_{\text{还原态}} \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{还原态}) - \nu_{\text{氧化态}} \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{氧化态})$$

其中 $\nu_{\text{还原态}}$ 和 $\nu_{\text{氧化态}}$ 分别代表式(9-20)中还原态和氧化态的计量数的绝对值。

例 9-7 试由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 数据计算电极 $\text{OH}^{-}|\text{H}_2|\text{Pt}$ 在 298K 时的标准电极电势 φ^{\ominus} 。

解: 电极 $\text{OH}^{-}|\text{H}_2|\text{Pt}$ 上的还原反应为



该反应的标准摩尔 Gibbs 函数变

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \frac{1}{2}\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2) + \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{OH}^{-}) - \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

由热力学手册查得

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2) = 0$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{OH}^{-}) = -157.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = (-157.27 + 237.19) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 79.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zF\varphi^{\ominus}$$

得

$$\begin{aligned} \varphi^{\ominus} &= -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} \\ &= -\frac{79.92 \times 10^3}{1 \times 96500} \text{ V} = -0.828 \text{ V} \end{aligned}$$

对于任意电极 x 上的还原反应(9-20), 其摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m$ 与标准摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的关系应服从等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \frac{(a^{\nu})_{\text{还原态}}}{(a^{\nu})_{\text{氧化态}}}$$

将式(9-21)和(9-22)代入并整理, 得

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a')_{\text{还原态}}}{(a')_{\text{氧化态}}} \quad (9-23)^*$$

此式叫做电极电势的 Nernst 公式，它具体表明构成电极的物质的活度对于电极电势的影响。应该注意，公式中的 $(a')_{\text{还原态}}$ 和 $(a')_{\text{氧化态}}$ 并非专指氧化数有变化的组分，而是包括了参与电极反应的全部物质。

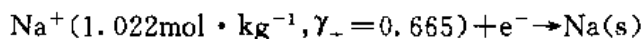
为了便于比较，我们将上面关于电极电势的计算与电池电动势的计算总结如下：

电动势	电极电势
$\Delta_r G_m = -zFE$	$\Delta_r G_m = -zF\varphi$
$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus = -zF\varphi^\ominus$
$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$	$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a')_{\text{还原态}}}{(a')_{\text{氧化态}}}$

表中 J 是参与电池反应各物质的活度积，而 $(a')_{\text{还原态}} / (a')_{\text{氧化态}}$ 则是参与电极还原反应各物质的活度积。通过以上比较不难发现，电极电势的计算方法与电池电动势的计算方法是相同的，两者的区别在于：计算电动势时所对应的反应是电池反应，而计算电极电势时所对应的是电极还原反应。

例 9-8 由于碱金属与水发生激烈的化学反应，电极 $\text{NaCl}(1.022 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.665) | \text{Na}(s)$ 是无法进行实验测定的，由手册上查知 298.15K 时其 $\varphi^\ominus = -2.714 \text{ V}$ ，试计算上述电极的 φ 。

解：电极反应为



据 Nernst 公式

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Na})}{a(\text{Na}^+)} \\ &= -2.714 \text{ V} - \left(\frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500} \ln \frac{1}{1.022 \times 0.665} \right) \text{ V} \\ &= -2.724 \text{ V} \end{aligned}$$

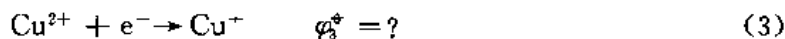
例 9-9 由手册查得 298.15K 时的如下数据：

电极(1)： $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \quad \varphi^\ominus = 0.337 \text{ V}$

电极(2)： $\text{Cu}^+ | \text{Cu} \quad \varphi^\ominus = 0.521 \text{ V}$

试求电极 $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Au}$ 的标准电极电势。

解：设待求电极为(3)，则其电极反应为



而电极(1)和(2)的反应分别为



显然方程式(3)=(1)-(2)，于是

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} &= \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} - \Delta_r G_{m,2}^{\ominus} \\ \text{即 } -F\varphi_3^{\ominus} &= -2F\varphi_1^{\ominus} - (-F\varphi_2^{\ominus}) \\ \varphi_3^{\ominus} &= 2\varphi_1^{\ominus} - \varphi_2^{\ominus} \\ &= (2 \times 0.337 - 0.521)\text{V} = 0.153\text{V}\end{aligned}$$

由此例题可以看出,那些电极反应相互关联的电极,它们的电极电势必相互关联,有时可利用这种关系进行电极电势的相互换算。

最后应该指出以下两点:第一,以上所讨论的电极电势均是指电极中的物质呈电化学平衡情况下的电势,所以称平衡电极电势或可逆电极电势。当有限的电流通过电极时,电极上的变化将是不可逆的,此时的电极电势将与可逆电极电势不同,两者不应混为一谈;另外,以上所谈的关于电极电势的规定,即式(9-18),只是一种惯例,称为还原电极电势。在查阅电化学文献时,有时还可能遇到与上述情况完全相反的另一规定,称为氧化电极电势。氧化电极电势在数值上与还原电极电势相等但符号相反,当然计算公式也不相同,关于这方面的细节本书不予介绍。

表 9-1 298.15K 时一些电极的标准电极电势

电 极	电 极 反 应	$\varphi^{\ominus}/\text{V}$
$\text{Na}^+ \text{Na}(\text{s})$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{I}^- \text{PbI}_2 \text{Pb}$	$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4 \text{Pt}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
$\text{Cl}^- \text{PbCl}_2 \text{Pb}$	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.268
$\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{Pt}$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.22
$\text{I}^- \text{AgI} \text{Ag}$	$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.151
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{Cl}^- \text{HgCl}_2 \text{Hg}$	$\text{HgCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.268
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.337
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{I}_2(\text{s}) \text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.536
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771

续表

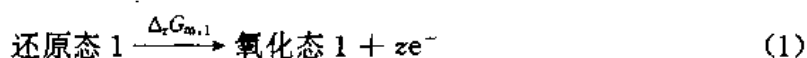
电 极	电 极 反 应	φ^*/V
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.799
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}_2^{+} \text{Pt}$	$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{+}$	0.920
$\text{Pt} \text{Br}_2(l) \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{Pt} \text{O}_2 \text{H}^+$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+, \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Pt} \text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1.360
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2.01
$\text{OH}^- \text{Zn}(\text{OH})_2 \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245
$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- \text{Pt}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
$\text{OH}^- \text{H}_2 \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{OH}^- \text{Cu}_2\text{O} \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.358
$\text{OH}^- \text{HgO} \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0984
$\text{OH}^- \text{Hg}_2\text{O} \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.123
$\text{OH}^- \text{Ag}_2\text{O} \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.344
$\text{OH}^- \text{O}_2 \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{OH}^- \text{NiO}_2 \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49

三、由电极电势计算可逆电池的电动势

一个可逆电池由阳极和阴极组成,下面讨论可逆电池的电动势与其电极电势的关系。设任意电极 1 和任意电极 2 分别作为阳极和阴极组成如下电池:



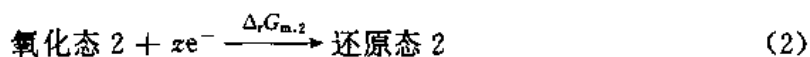
当电池放出 $z \text{ mol } e^-$ 的电量时,阳极(电极 1)反应为



由于该反应为氧化反应,所以其 $\Delta_r G_{m,1}$ 与电极电势 φ_1 的关系应为

$$-\Delta_r G_{m,1} = -zF\varphi_1 \quad (9-24)$$

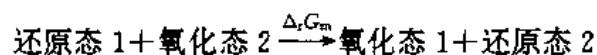
阴极(电极 2)反应为



$\Delta_r G_{m,2}$ 与电极电势 φ_2 的关系为

$$\Delta_r G_{m,2} = -zF\varphi_2 \quad (9-25)$$

反应(1)和(2)相加就是电池反应



则

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

因为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_{m,1} + \Delta_r G_{m,2}$$

所以

$$-zFE = \Delta_r G_{m,1} + \Delta_r G_{m,2}$$

将式(9-24)和(9-25)代入上式,整理后得

$$E = \varphi_2 - \varphi_1$$

φ_2 是任意电池的阴极电势, φ_1 是阳极电势,所以上式可写作

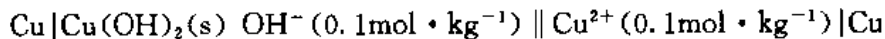
$$E = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}} \quad (9-26)^*$$

此式描述电池的电动势与两个电极的电极电势的关系。它表明,只要分别计算出阴极和阳极的电极电势,两者之差即是电池的电动势。同样,电池的标准电动势与标准电极电势有如下关系:

$$E^* = \varphi_{\text{阴}}^* - \varphi_{\text{阳}}^* \quad (9-27)^*$$

298.15K 时的标准电动势可通过查阅手册中的 φ^* 数据利用式(9-27)求得。

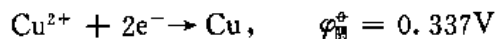
例 9-10 试计算 298.15K 时电池



的电动势,并判断电池内反应的方向。

解: 由于电解质溶液 $\text{OH}^- (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $\text{Cu}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 均未给出活度系数值,所以只能假设 $\gamma_{\pm} = 1$,进行近似估算。

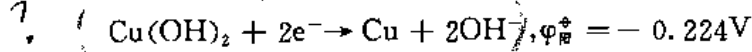
自标准电极电势表查得



所以

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{阴}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} \\ &= 0.337\text{V} - \left(\frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{0.1} \right) \text{V} = 0.307\text{V} \end{aligned}$$

又查得



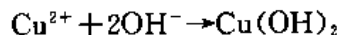
所以

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{阳}} &= \varphi_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})a^2(\text{OH}^-)}{a[\text{Cu}(\text{OH})_2]} \\ &= -0.224\text{V} - \left(\frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.1^2 \right) \text{V} = -0.165\text{V} \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}} \\ &= 0.307\text{V} + 0.165\text{V} = 0.472\text{V} \end{aligned}$$

由于 $E > 0$,所以上述电池反应的方向与实际情况相符,即电池反应为



以上谈到,电动势 E 可以通过电池反应的 $\Delta_r G_m$ 或 Nernst 公式直接进行计算,也可通过电极上还原反应的 $\Delta_r G_m$ 或 Nernst 公式先算出 φ ,然后再利用式(9-26)进行间接计算。两种方法实际上并无区别,是完全一致的。

四、甘汞电极

以标准氢电极作标准,规定了任意电极电势的值,对于进一步讨论和解决问题是十分

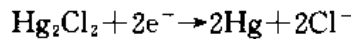
条件

有益的。但是应该指出,真正的标准氢电极并不存在,它根本无法制备。在实验室里,若要尽可能精确地制备它就必须克服不少困难。比如它所需要的高纯氢必须事先进行严格而复杂的净化操作。同时使用起来要求的条件也十分苛刻,外界条件稍有变化,它就会波动不定。另外,气体的运输、电极的移动也非常不便。因此在具体实验工作中人们多采用简单、稳定、制备方便的电极来代替氢电极进行实验操作。其中甘汞电极就是最常用的参比电极之一。

甘汞电极表示为



其构造示意图见图 9-7,其电极反应为



电极电势

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-)$$

在一定温度下 φ 决定于 Cl^- 的活度。

甘汞电极克服了氢电极的上述种种弊端,电势稳定可靠,使用方便且容易制备。至今它已变成商品在市场上出售。用甘汞电极作为参比电极与其他电极构成电池,测量操作准确方便,因此甘汞电极在科学研究及生产过程中的应用十分广泛。

根据 KCl 溶液的浓度不同,常用的甘汞电极分为三种,表 9-2 列出它们的电极电势及其与温度的关系。

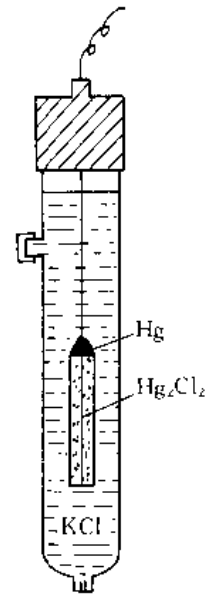


图 9-7 甘汞电极

表 9-2 甘汞电极的电极电势

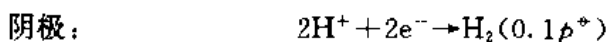
$c(\text{KCl})$	电极电势与温度的关系	$\varphi(298.15\text{K})$
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\varphi/\text{V} = 0.3337$ $-8.75 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298.15)$ $-3 \times 10^{-8}(T/\text{K} - 298.15)^2$	0.3337V
$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\varphi/\text{V} = 0.2801$ $-2.75 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298.15)$ $-2.50 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298.15)^2$ $-4 \times 10^{-9}(T/\text{K} - 298.15)^3$	0.2801V
饱和	$\varphi/\text{V} = 0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298.15)$ $-1.75 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298.15)^2$ $-9.16 \times 10^{-10}(T/\text{K} - 298.15)^3$	0.2412V

第五节 浓差电池及液接电势

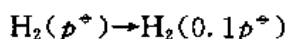
一、浓差电池

前面几节中所讨论的电池在放电时发生的净变化是化学反应,因此也称为化学电池。例如电池 $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}(\text{aq})|\text{Cl}_2|\text{Pt}$, 放电时的净变化是 H_2 与 Cl_2 合成盐酸的化学反应。另外还有一类电池,放电时电池内发生的净变化不是化学反应而是物质由高浓度向低浓度的扩散过程,这类电池称作浓差电池。不论是自发的化学反应还是自发的物理扩散过程,都具有做功本领,而电池只不过是这种做功本领转化为电功的装置。从这一角度来说,浓差电池与化学电池并无本质上的区别,它们都反映了自发过程的共同特征。

电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(p^*)|\text{HCl}(a)|\text{H}_2(0.1p^*)|\text{Pt}$ 放电时的变化为



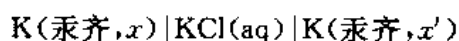
所以电池内的净变化为



这是氢气由高压向低压扩散(即流动)的自发物理过程,由此方程写出 Nernst 公式

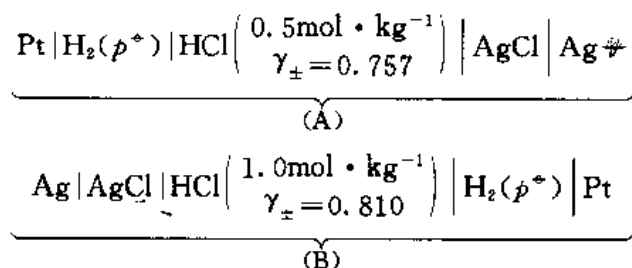
$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{0.1}{1} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln 10 \end{aligned}$$

在 $T=298\text{K}$ 时, $E=0.0296\text{V} > 0$, 这又反过来说明了上述净变化是自发过程。该电池中只有一种溶液,不存在溶液浓差,但两个电极材料的浓度不同(即两个电极上 H_2 的压力不同),这类浓差电池也称电极浓差电池。例如浓差电池

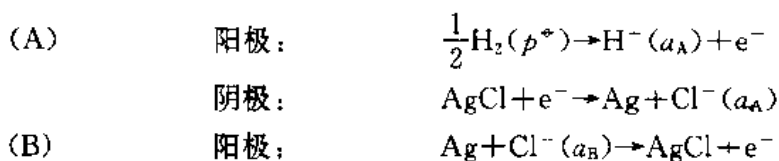


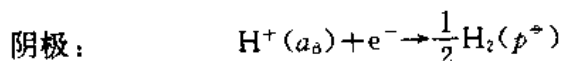
也属于电极浓差电池。

下面请看电池

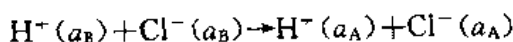


该电池实际上是电池(A)和电池(B)串联,即电学中的 $\text{---} | \text{---} | \text{---} | \text{---}$ 电池组。该电池放电时,四个电极反应分别为





此处 a 的下标“A”和“B”不代表物质而代表电池(A)和电池(B),所以电池内的净变化为四个电极反应相加,即



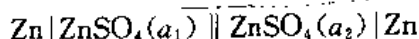
或



这是 HCl 由高浓度($1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)向低浓度($0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)扩散的自发物理过程,由此方程写出 Nernst 公式

$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_A}{a_B} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,B}^2}{a_{\pm,A}^2} \\ &= \frac{2RT}{F} \ln \frac{1.0 \times 0.810}{0.5 \times 0.757} \end{aligned}$$

当 $T=298\text{K}$ 时, $E=0.039\text{V}$ 。在这个浓差电池中,电极材料的浓度相同,但两个电解质溶液的浓度不同,因此这类浓差电池也称作电解质浓差电池。例如电池

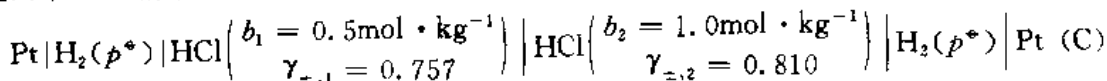


也属于电解质浓差电池。

电极材料或电解质溶液的浓度差异是浓差电池的原推动力,当物质都处于标准态时,浓差已不存在。所以浓差电池的标准电动势必等于零。

二、液接电势的产生与计算

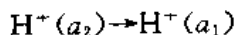
将上述(A)+(B)构成的串联电池组进行改造,去掉中间(Ag|AgCl)的重叠部分,直接让两个 HCl 溶液相连,得到如下浓差电池



电池(C)放电时的电极反应为



所以两个电极反应相加,得



此方程表示 H^+ 由高浓区($1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)扩散到低浓区($0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$),若根据此方程计算的电动势用 $E_{\#}$ 表示,则

$$\begin{aligned} E_{\#} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{1.0 \times 0.810}{0.5 \times 0.757} \end{aligned} \quad (9-28)$$

实验测量结果表明,电池(C)虽由(A)+(B)“简化”而得,但两者的电动势并不相同,这主要是由于两个电池内发生的变化不同;进一步的实验结果发现,式(9-28)的计算结果与电池(C)电动势的实验测量值 $E_{\#}$ 也不相同,即

$$E_{\text{计}} \neq E_{\text{测}}$$

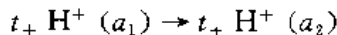
这是由于电池(C)中存在 $\text{HCl}(a_1) | \text{HCl}(a_2)$ 的液体接界, 通电时在界面处也发生变化, 然而上述计算时没有考虑这个变化, 所以过程 $\text{H}^+(a_2) \rightarrow \text{H}^+(a_1)$ 并非电池内的净变化, 依据它计算出的结果必然是错误的。这个意思也可以这样理解: 电池(A)+(B)中不存在液体接界, 而(C)中存在, 因此两者不应该用相同的方法(即 $E = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$)进行计算, 因为这种计算方法只能适用于没有液体接界的电池。总之, 电池(C)中由于存在液体接界, 在此界面处有一个额外的相间电位差, 称作液体接界电势, 简称液接电势。以上计算中没考虑液接电势, 是导致计算结果与事实不符的原因。

下面讨论液接电势是如何形成的。图 9-8 中的虚线表示电池(C)中两个 HCl 溶液间的相界面。由于 $b_2 > b_1$, H^+ 和 Cl^- 将自动地由溶液 2 向溶液 1 扩散。因为 H^+ 的扩散速度大于 Cl^- 的速度, 使得界面处溶液 1 一侧出现过剩的 H^+ 而带正电; 溶液 2 一侧由于过剩的 Cl^- 而带负电。于是在界面处产生了电位差。电位差的产生使 H^+ 的扩散速度减慢, 同时加快了 Cl^- 的扩散速度, 最后形成稳定的双电层, 达到稳定状态。此时 H^+ 和 Cl^- 以相同的速度通过界面, 电位差保持恒定, 这就是液接电势, 用符号 E_l 表示。可见液接电势产生的原因是由于离子扩散速度不同而引起的。若正、负离子的扩散速度完全相等, 将不产生液接电势。因此, 电池(C)的实际电动势应等于式(9-28)的计算值与液接电势的代数和, 即

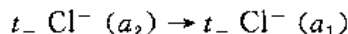
$$E_{\text{测}} = E_{\text{计}} + E_l \quad (9-29)^*$$

液接电势 E_l 是不同液体界面处形成稳定双电层时的相间电位差。只要存在液体接界就必然存在液接电势, 而与有无电池存在无关, 也无所谓正负。但上式中 $E_{\text{计}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$ 存在符号, 所以必须为 E_l 规定相应的符号才能保证式(9-29)有意义。根据 $E_{\text{计}}$ 的符号, 规定 E_l 等于界面右侧的电位减去界面左侧的电位。因此, 在电池中的液接电势是一个有符号的量。

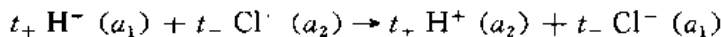
在图 9-8 中, 设界面处 H^+ 和 Cl^- 的迁移数分别为 t_+ 和 t_- , 当电池在 $I \rightarrow 0$ 的情况下放出 1 mol e 的电量时, 在界面处发生如下两个变化: t_+ mol H^+ 由溶液 1 迁移到溶液 2 中, 即



同时有 t_- mol Cl^- 自溶液 2 迁移到溶液 1 中, 即



所以界面处的净变化为



此过程的 ΔG_m 为

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= t_+ \mu_{+,2} + t_- \mu_{-,1} - t_+ \mu_{+,1} - t_- \mu_{-,2} \\ &= RT \left(t_+ \ln \frac{a_{+,2}}{a_{+,1}} - t_- \ln \frac{a_{-,2}}{a_{-,1}} \right) \end{aligned}$$

对于 1-1 价型电解质 $a_+ = b\gamma_{\pm}/b^*$, $a_- = b\gamma_{\pm}/b^*$, 所以上式为

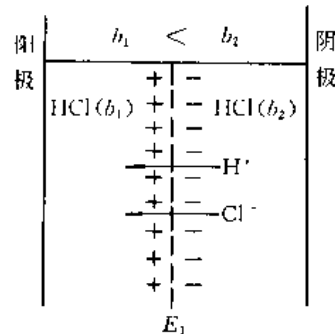


图 9-8 液接电势的产生

$$\Delta G_m = RT(t_+ - t_-) \ln \frac{(b\gamma_+)_2}{(b\gamma_+)_1}$$

其中下标“1”表示阳极区溶液，“2”表示阴极区溶液，因此将上式改写成

$$\Delta G_m = RT(t_+ - t_-) \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{阴}}{(b\gamma_{\pm})_{阳}} \quad (9-30)$$

这是电池放出 1 mol e 的电量时，在液体接界面处由于离子的转移过程所引起 Gibbs 函数变化，而离子通过界面时需克服液接电势而做电功 FE_1 ，所以

$$\Delta G_m = -FE_1$$

代入前式，整理后得

$$E_1 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{阳}}{(b\gamma_{\pm})_{阴}} \quad (9-31)$$

此式用于计算浓差电池中的液接电势，其中 $(b\gamma_{\pm})_{阳}$ 是阳极区溶液的浓度与平均活度系数之积，而 $(b\gamma_{\pm})_{阴}$ 则是阴极区溶液的浓度与平均活度系数之积。显然此式只适用于 1-1 价型的同一种电解质的不同溶液，例如 $\text{HCl}(a_1) | \text{HCl}(a_2)$ ， $\text{NaNO}_3(a_1) | \text{NaNO}_3(a_2)$ 等。

式(9-31)表明，正负离子的迁移数相差越大，即两种离子的迁移速度差异越悬殊，则 E_1 的绝对值就越大。虽然在电场作用下离子的迁移速度与在浓差作用下的扩散速度不是一回事，但两者有密切关系。理论推导表明，离子的扩散速度与其电迁移率成正比，所以式(9-31)也定量地说明了离子的扩散速度差是产生液接电势的原因。严格说，同一种电解质的不同溶液，其离子的迁移数不同，而式(9-31)中的 t_+ 和 t_- 则是两溶液界面处的迁移数，它是两溶液中离子迁移数的平均值，即

$$t_+ = \frac{1}{2}(t_{+,阳} + t_{+,阴})$$

$$t_- = \frac{1}{2}(t_{-,阳} + t_{-,阴})$$

对于非 1-1 价型的同一种电解质的不同溶液，例如 $M_{v_+}A_{v_-}(a_1) | M_{v_+}A_{v_-}(a_2)$ ，同样可以证明，其液接电势为

$$E_1 = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{阳}}{(b\gamma_{\pm})_{阴}} \quad (9-32)$$

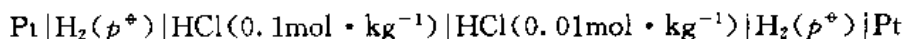
其中 z_+ 和 z_- 分别是正离子和负离子的价数。

至于两种不同电解质的溶液间的液接电势，情况较为复杂，本书不拟讨论。

例 9-11 -298.15K 时由实验测得 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl 溶液中离子的迁移数和活度系数如下：

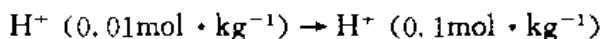
$b/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	t_+	γ_{\pm}
0.1	0.831	0.796
0.01	0.825	0.904

试计算电池



的电动势

解：当放出 1 mol e 的电量时，由两电极反应相加求得如下电池反应



$$\begin{aligned} E_{\text{H}} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+, 0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{a(\text{H}^+, 0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})} \\ &= -\left(\frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln \frac{0.1 \times 0.796}{0.01 \times 0.904} \right) \text{V} = -0.0559\text{V} \end{aligned}$$

即，如果没有液接电势的话，电池电动势应为 -0.0559V 。

以下再计算液接电势，据式(9-31)

$$\begin{aligned} E_1 &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{\text{II}}}{(b\gamma_{\pm})_{\text{I}}} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{\text{II}}}{(b\gamma_{\pm})_{\text{I}}} \\ &= \left(2 \times \frac{0.831 + 0.825}{2} - 1 \right) \times \left(\frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln \frac{0.1 \times 0.796}{0.01 \times 0.904} \right) \text{V} \\ &= 0.0364\text{V} \end{aligned}$$

电池电动势等于 E_{H} 与 E_1 的代数和，即

$$E = E_{\text{H}} + E_1 = -0.0559\text{V} + 0.0364\text{V} = -0.0193\text{V}$$

由此可见，由于液接电势的存在，使电池的电动势由 -55.9mV 变为 -19.3mV ，因此，在含有液体接界的电池中，计算电动势时不应忽略液接电势的影响，否则计算结果将没有价值。

三、盐桥的作用

液接电势是由于正负离子具有不同的扩散速度而产生的，而扩散过程本身是不可逆的，所以如果电池中包含有液接电势，实验测定时就难以得出稳定的数据。实践发现，即使对指定的两种溶液，在相同的条件下进行实验，液接电势数据的重现性也很差。电动势的测定在科学研究中常用于确定许多物理参量，因此在准确的工作中总是避免使用含有液体接界的电池。另外，在纯粹的电极研究中，为了排除干扰，使电极电势有相互对比的价值，也必须设法消除液接电势。消除液接电势的通用方法是在两个电极溶液之间插入盐桥。

在实验工作中，只有具备以下条件的电解质溶液才可以用作盐桥：

(1) 正负离子的迁移数大致相等。由式(9-31)知，若 $t_+ = t_-$ ，则 $E_1 = 0$ ，但迁移数恰好满足 $t_+ = t_- = 50\%$ 的电解质是找不到的，所以二者大致相等即可。

(2) 高浓度，一般用饱和溶液。

(3) 作为盐桥的物质不应与两侧溶液中的任何一方起化学反应。显然，若有化学反应发生，将使情况变得复杂甚至根本无法进行操作。

在具体实验中，能作为盐桥的电解质并不多，通常用得最多的是饱和的 KCl 溶液。由表 8-2 可以看出， $t(\text{K}^+)$ 与 $t(\text{Cl}^-)$ 的值较为接近，因此 KCl 用作盐桥消除液接电势的效果较好。

粗看起来，在两个溶液间插入盐桥似乎去掉了原有的液体接界，其实不然。设溶液 1 和溶液 2 间插入盐桥前有一界面，液接电势为 E_1 ，如图 9-9(a) 所示。若以饱和 KCl 溶液作

盐桥插入两溶液之间,则 KCl 溶液与两侧溶液之间各存在一个界面。因此插入盐桥后实际上是以两个新的界面取代了原来的一个界面。设两个新界面处的液接电势分别为 $E_{l,1}$

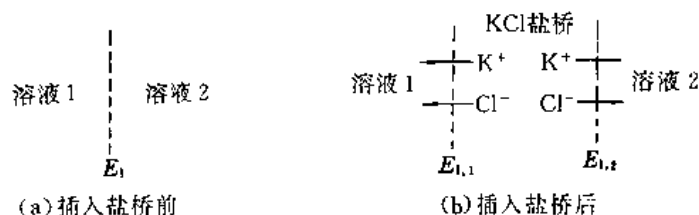


图 9-9 盐桥的作用

和 $E_{l,2}$,如图 9-9(b)所示。由于盐桥中的 KCl 是饱和的,在 298K 时浓度高达 $4.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,一般说来要比两侧溶液的浓度高得多,因此在界面处的离子扩散占主导地位的是盐桥中的 K^+ 和 Cl^- 向两侧溶液扩散。由于 K^+ 与 Cl^- 的扩散速度只有微弱差异,致使在界面处产生极小的液接电势,即 $E_{l,1}$ 和 $E_{l,2}$ 的值都很小。进一步分析将会发现,在两个界面处所形成的双电层情况恰好相反,因此 $E_{l,1}$ 和 $E_{l,2}$ 的符号相反。即若 $E_{l,1}$ 是一个数值十分接近于零的小负数,则 $E_{l,2}$ 是一个数值十分接近于零的小正数,于是两个界面的总结果为 $E_{l,1} + E_{l,2} \approx 0$ 。由此看来,尽管插入盐桥实际上是以两个界面代替原来的一个界面,但结果近似消除了液接电势,这就相当于消除了液体接界。

当电池中的液体接界用盐桥取代之后,在计算电动势时就可当作无液体接界的电池。例如将本节所讨论的电池(C)中的界面 $\text{HCl}(b_1, \gamma_{\pm,1}) | \text{HCl}(b_2, \gamma_{\pm,2})$ 换成盐桥之后,式(9-28)的计算结果 E_{if} 与实际测量结果基本相等。利用 Nernst 公式或 $E = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$ 计算电动势时,均是以电极反应为依据的,并不考虑电池中的其他变化。实际上,当电池放电时,盐桥的两个界面上都伴随有相应的变化发生,但是由于 E_l 已被消除,使得这种变化对于电池的电动势不产生影响,因此在计算电动势时就不必考虑盐桥处的变化了。

需要指出,盐桥并不能完全消除液接电势,只是将其大大削弱。一般情况下,使用盐桥之后,可将液接电势减小到 $1 \sim 2\text{mV}$ 以下,对于一般的测量工作,这是允许的。一般用盐桥时电动势的测量精度不会超过 $\pm 1\text{mV}$,因此在要求精确的电化学测量中,应尽量避免采用有液体接界的电池。

第六节 根据反应设计电池

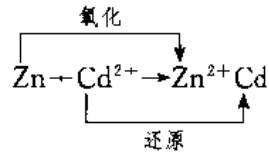
在以上各节,我们重点讨论了如何正确地写出电极反应和电池反应,以及根据这些反应计算电极电势和电动势,这只是问题的一个方面。在实际工作中,还时常需要以电极电势或电动势作手段来解决许多化学反应的热力学问题。这就需要首先把化学反应设计成电池。本节中并不讨论制做电池的具体技术问题,而主要介绍如何根据反应设计电池,即如何设计电池才能使其放电时的电池反应恰是某个指定的化学反应。

解决这类问题的关键是由给定的化学反应出发,设法找出其中所包含的氧化反应和还原反应,从而确定出阳极和阴极,将确定的阳极和阴极组合在一起就构成了电池。为了

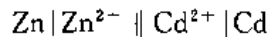
检验按上述方法所设计的电池是否合理,一般需对电池进行复核。即首先写出电极反应,然后再写出电池反应,若电池反应恰是指定的反应,说明该电池是合理的;否则,说明电池不合理,应该重新设计电池。以下通过具体实例予以说明。

例 9-12 将反应 $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ 设计成电池。

解: 由方程式很容易看出, Zn 变成 Zn^{2+} 是氧化反应, Cd^{2+} 变成 Cd 是还原反应,即



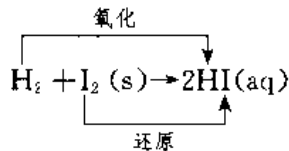
可见锌电极 $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ 是阳极,镉电极 $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ 是阴极。所以电池为



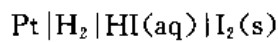
若对该电池进行复核,写出的电池反应恰好是上述反应,因此该电池合理。

例 9-13 根据反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{aq})$ 设计一个电池。

解

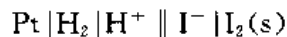


可见电极 $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$ 是阳极,电极 $\text{I}_2(\text{s}) | \text{I}^-$ 是阴极,由于反应产物是 $\text{HI}(\text{aq})$,说明阳极溶液 $\text{H}^+(\text{aq})$ 和阴极溶液 $\text{I}^-(\text{aq})$ 是同一个溶液,因此组成如下单液电池



若写出该电池反应,恰是上述反应,所以该电池是合理的。

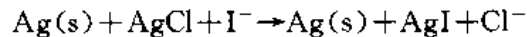
在本例中,初步确定了阳极 $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$ 和阴极 $\text{I}_2(\text{s}) | \text{I}^-$ 之后,若不加分析地将两个电极简单地组合在一起,便会设计出电池



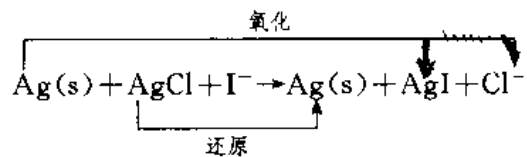
复核时发现该电池反应为 $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$,而其中的 $2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$ 不可合并成 2HI ,即该电池反应并非指定的化学反应,说明这个电池是不合理的。

例 9-14 写出化学反应 $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{Cl}^-$ 所对应的电池。

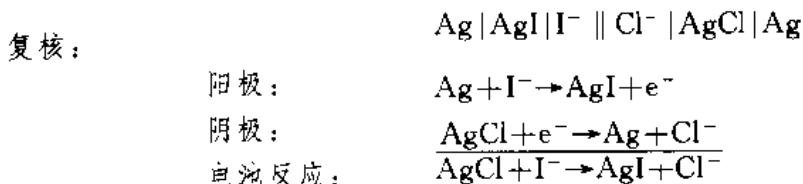
解: 由方程式可以看出,各种元素的价数均未发生变化,说明该反应并非氧化还原反应,难于直接确定阳极和阴极。为此,在上述方程两端同时加上等量的且状态完全相同的金属银,即



则此方程的 $\Delta_r G_m$ 及任何其他热力学量均与原反应相同,所以它与原反应等价。对于这个反应很容易找到氧化过程和还原过程如下:



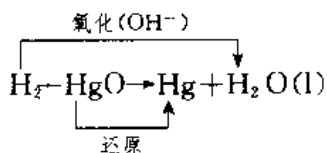
可见 $\text{I}^- | \text{AgI} | \text{Ag}$ 是阳极, $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ 是阴极,所以电池为



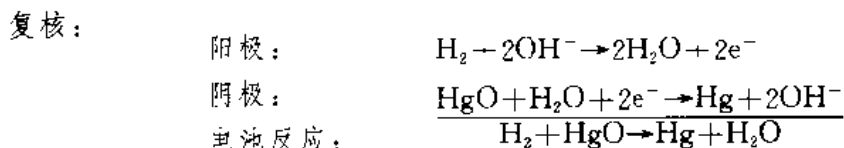
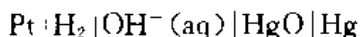
因此,上述电池是合理的。

例 9-15 写出反应 $\text{H}_2 + \text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 所对应的电池。

解: H_2 在碱性条件下被氧化成水,而 HgO 被还原成 Hg ,图示如下:



可见 $\text{OH}^-|\text{H}_2|\text{Pt}$ 为阳极, $\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}$ 为阴极。由于方程式中没有出现 OH^- ,所以设计成如下单液电池:



与给定反应一致,因此该电池是合理的。

总之,设计电池时首先从化学反应本身寻找氧化反应和还原反应。对于非氧化还原反应,通过两端添加物质的办法制造氧化过程和还原过程。另外,若设计的电池中有液体交界,应注意使用盐桥消除液接电势。

一个指定的化学反应方程式,只表明物质的转换关系以及反应物和产物的状态,而设计的电池只不过是完成这个反应的一个具体途径,同一个状态变化是可能通过多种途径来实现的,所以根据同一个化学反应有可能设计出多个电池,但是这种情况并不多见。

在利用电动势的知识来解决许多化学反应的热力学问题时,设计电池是重要的基础工作,也是本章要求的基本功之一,研究电化学平衡的主要任务是探讨化学能与电能相互转换的规律,完成这个任务是以化学反应与电池的相互转换(也称化学反应与电池的互译)为基础的,这一点务必引起读者的高度重视。

第七节 电动势法的应用

利用电动势数据及其测量来解决科研、生产以及其他实际问题称为电动势法。电动势法是重要的电化学方法之一,具有广泛的应用。电动势的测量有高精度的优点,所以许多重要的基础数据往往用电动势法求取。另外,电动势法也用作重要的分析手段,制做成各式各样的仪器(例如 pH 计等),进行各种专门的测量。

化学工作者常希望用电动势法求取化学反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, K^\ominus 等量的精确值。解决这类问题的一般程序如下:首先将指定的化学反应设计成电池;然后制做电池,测量电池的电动势;最后根据电动势值计算欲求的诸量。由此可见,只有那些可能变成电池的

化学反应才可应用电动势法。这就是电动势法的局限性。

一、求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数

由重要关系式 $\Delta_r G_m = -zFE$ 可知,欲求某反应的 $\Delta_r G_m$,只需测量它所对应的电池的电动势即可。

由热力学知道,反应的标准 Gibbs 函数变和平衡常数有如下关系:

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{-zFE^\ominus} = \frac{-RT \ln K^\ominus}{-RT \ln K^\ominus}$$

所以

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

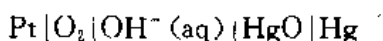
或

$$K^\ominus = \exp \frac{zFE^\ominus}{RT} \quad (9-33)$$

这个公式提供了计算化学反应标准平衡常数的电化学方法。

例 9-16 试计算 298.15K 时 $\text{HgO}(\text{s})$ 的分解压。

解: 反应 $\text{HgO}(\text{s}) \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 所对应的电池为



该电池放出 2 mol e 的电量时的电池反应即为上述反应。由标准电极电势表查得, 298.15K 时的下列数据:

$$\varphi^\ominus (\text{OH}^- | \text{HgO} | \text{Hg}) = 0.0984\text{V}$$

$$\varphi^\ominus (\text{O}_2 | \text{OH}^-) = 0.4010\text{V}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus (\text{OH}^- | \text{HgO} | \text{Hg}) - \varphi^\ominus (\text{O}_2 | \text{OH}^-)$$

所以

$$= 0.0984\text{V} - 0.4010\text{V} = -0.3026\text{V}$$

代入式(9-33),即求得反应的平衡常数

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \exp \frac{2FE^\ominus}{RT} \\ &= \exp \frac{2 \times 96500 \times (-0.3026)}{8.314 \times 298.15} = 5.883 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

因为上述反应的平衡常数与 HgO 的分解压 $p(\text{O}_2)$ 间有如下关系:

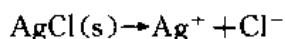
$$K^\ominus = (p(\text{O}_2)/p^\ominus)^{1/2}$$

所以

$$\begin{aligned} p(\text{O}_2) &= (K^\ominus)^2 p^\ominus \\ &= (5.883 \times 10^{-11})^2 \times 101325\text{Pa} = 3.507 \times 10^{-16}\text{Pa} \end{aligned}$$

例 9-17 用电动势法求 298.15K 时 AgCl 的溶度积。

解: AgCl 的溶度积是如下反应的平衡常数:



将此反应设计成如下电池



由手册查得 298.15K 时的标准电极电势为

$$\varphi^\ominus (\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.2224\text{V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$$

所以

$$\begin{aligned} E^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) \\ &= 0.2224\text{V} - 0.7991\text{V} = -0.5767\text{V} \end{aligned}$$

因此,据式(9-33)求得溶度积

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \exp \frac{zFE^\ominus}{RT} \\ &= \exp \frac{1 \times 96500 \times (-0.5767)}{8.314 \times 298.15} = 1.78 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

二、测定化学反应的熵变

由热力学公式

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m$$

即

$$\left(\frac{\partial (-zFE)}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (9-34)'$$

此式表明,要用电动势法测定化学反应的熵变,需要测定电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p$ 。即将电池做好以后,在不同温度下多次测定其电动势,根据实验数据画出曲线 $E-T$,曲线上任意一点处切线的斜率与常数 zF 之积就等于该点所对应温度下化学反应的熵变。

由此看来,测定化学反应的 $\Delta_r S_m$,不仅实验手续烦琐,而且数据处理也容易引起误差。一般说来,用电动势法解决的问题,多数不涉及气体电极。因为气体电极制备困难且稳定性差,因而具体实验中尽量避免使用气体电极。换言之,人们用电动势法测定的化学反应大多是无气体参与的反应。由热力学知道,这类反应的熵变都很小,一般只有几 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 到几十 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$,至于 $(\partial E/\partial T)_p$ 就更小了,通常只有 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,因此可以近似认为这类反应的 $\Delta_r S_m$ 是不随温度而变化的常数。于是将式(9-34)积分得

$$E = \int \frac{\Delta_r S_m}{zF} dT$$

即

$$E = \frac{\Delta_r S_m}{zF} T + C$$

此处 C 是积分常数。上式虽然是近似得来的,但它表明,一般电池的电动势与温度近似成直线关系。实验结果表明,多数电池皆是如此,因此,对多数电池来说,只要精确测定各温度下的电动势,用斜率法处理数据不致对 $\Delta_r S_m$ 造成太大误差。

三、测定化学反应的焓变

化学反应一般均在等温下进行,所以

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

于是

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

将 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 与电动势的关系代入上式,得

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (9-35)$$

其中 $\Delta_r H_m$ 是电池反应 $0 = \sum \nu_B B$ 的摩尔焓变,也是电池放电后的焓变。式(9-35)表明,可以通过测定电池电动势求出化学反应的焓变。与量热法测定 $\Delta_r H_m$ 相比,电动势法得到的结果要精确可靠得多。表 9-3 列出了用电动势法测得的一些反应的 $\Delta_r H_m$,并与量热法所得的结果进行比较。

表 9-3 用电动势法测定的 $\Delta_r H_m(298.15K)$ 与量热法所得结果的比较

反 应	E/V	$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ V · K ⁻¹	$\Delta_r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
			电动势法	量热法
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl} + \text{Hg}$	0.0455	0.000338	5.335	7.950
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$	0.4900	-0.000186	-105.3	-101.1
$\text{Pb} + 2\text{AgI} \rightarrow \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$	0.2135	-0.000173	-51.17	-51.05
$\text{Pb} + \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	0.5356	-0.000145	-95.06	-84.10
$\text{Tl} + \text{AgCl} \rightarrow \text{TlCl} + \text{Ag}$	0.7790	-0.00047	-76.57	-76.20

$\Delta_r H_m$ 是状态函数的变化,同一个化学反应,不管其以什么方式进行, $\Delta_r H_m$ 是唯一的。若在普通反应器中进行,无非体积功, $\Delta_r H_m$ 就是反应热;如果在可逆电池中进行,则做电功,所以 $\Delta_r H_m$ 并不等于电池中化学反应的热效应。由热力学知道,电池反应的热效应,即可逆电池的热效应,应按以下方法求算:

$$Q_r = T \Delta_r S_m$$

而

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

所以

$$Q_r = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (9-36)$$

其中 Q_r 中下标“r”代表“可逆电池”,可见电池反应的热效应与 $(\partial E / \partial T)_p$ 有关。当在不同温度下测定一个电池的电动势时,若温度越高电动势越大,则 $Q_r > 0$,表明该电池吸热;反之,电池放热。式(9-36)只能用于计算可逆电池的热效应,不可逆电池的热效应与此不同。本章所说的电池均系指可逆电池。

同一个化学反应以不同方式进行,则热效应不同。在电池内进行,热效应为 $T \Delta_r S_m$,称电池热效应;在普通反应器中进行,热效应为 $\Delta_r H_m$,称反应热。由热力学公式

$$T \Delta_r S_m - \Delta_r H_m = -\Delta_r G_m$$

可知,电池热效应与反应热之差恰是化学反应的化学能 $(-\Delta_r G_m)$ 。对于能够自发进行的化学反应, $-\Delta_r G_m > 0$,所以电池热效应总是大于反应热,其中包括以下三种情况:

(1) $T \Delta_r S_m > 0$,同时 $\Delta_r H_m > 0$ 。即化学反应不论在电池中进行还是在普通反应器中进行均为吸热过程,两者相比,电池吸热更多些。

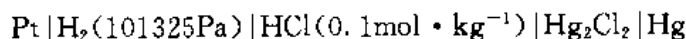
(2) $T \Delta_r S_m < 0$,同时 $\Delta_r H_m < 0$ 。即化学反应不论在电池内进行还是在普通反应器中

进行均为放热过程,两者相比, $|T\Delta_r S_m| < |\Delta_r H_m|$, 即电池放的热量少些。大部分化学反应属于这种情况。

(3) $T\Delta_r S_m > 0$, 而 $\Delta_r H_m < 0$ 。这种情况表明, 一个在普通反应器中进行的放热反应, 当在电池内进行时却变成吸热。

通过以上分析可知, 若将化学反应变成电池, 功和热均会发生变化。与在普通反应器中进行相比, 环境可以从电池中获得电功; 但从热量角度来讲, 环境却得到的较少。

例 9-18 已知电池



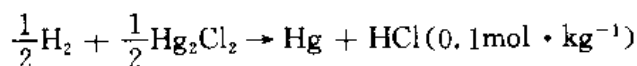
的电动势 E 与温度的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2$$

(1) 写出电池放电 96500C 时的电池反应, 并计算该反应在 18°C 时的 $\Delta_r S_m$ 。如果在电池中等温等压可逆地完成该反应, 则电池的热效应为多少?

(2) 18°C 时 Hg_2Cl_2 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -261.92\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 18°C 时由 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)$ 和 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}, p^\ominus)$ 生成 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液时的生成焓(注: 此处并非标准生成焓)以及(1)中反应的反应热各为多少?

解: (1) 电池反应为



因为 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1.881 \times 10^{-3}(\text{V} \cdot \text{K}^{-1}) - 5.8 \times 10^{-6}T(\text{V} \cdot \text{K}^{-2})$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta_r S_m &= zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \\ &= 1 \times 96500 \times (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 291.15)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 18.64\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可逆电池的热效应为

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 291.15 \times 18.64\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5424 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

单位中的“mol”表示电池中发生 1mol 上述反应。

(2) 18°C 时此电池的电动势为

$$E = (0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 291.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times 291.15^2)\text{V} = 0.371\text{V}$$

则上述反应的摩尔 Gibbs 函数变为

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE \\ &= -1 \times 96500 \times 0.371\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.580 \times 10^4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m \\ &= (-3.580 \times 10^4 + 291.15 \times 18.64)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -30.38 \times 10^3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(1) 中反应的反应热是指在等温等压且没有非体积功的情况下完成 1mol 上述反应时的热效应 Q_p , 显然

$$Q_p = \Delta_r H_m = -30.38 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由以上 Q_p 和 Q_r 的数值可以看出,该反应在普通反应器中进行时可放出热量 30.38KJ,而在电池中进行却吸收 5.42kJ 的热量。

若用热化学中的生成焓法计算上述反应的 $\Delta_r H_m$,则

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_f H_m(\text{HCl}, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \Delta_f H_m^*(\text{Hg}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \Delta_f H_m^*(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H_m^*(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \\ &= \Delta_f H_m(\text{HCl}, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) - \frac{1}{2} \Delta_f H_m^*(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \end{aligned}$$

所以

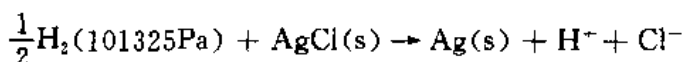
$$\begin{aligned} \Delta_f H_m(\text{HCl}, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) &= \Delta_r H_m + \frac{1}{2} \Delta_f H_m^*(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \\ &= -30.38 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad + \frac{1}{2} (-261.92 \times 10^3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -161.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

四、电解质溶液中平均活度系数的测定

电解质溶液中离子的平均活度系数主要依靠实验测定,电动势法是常用的实验方法之一。例如要测定一个质量摩尔浓度为 b 的盐酸溶液 $\text{HCl}(b)$ 中的平均活度系数 γ_{\pm} ,为此需要利用该溶液设计出一个电池,使得其电动势的表达式中除基本常数及已知量以外只含 γ_{\pm} ,比如我们设计如下电池:



该电池反应为



由 Nernst 公式,上述电池的电动势为

$$\begin{aligned} E &= E^* - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)] \\ &= E^* - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 \\ &= E^* - \frac{2RT}{F} \ln(b_{\pm} \gamma_{\pm} / b^*) \end{aligned}$$

对于 1-1 价型电解质 $b_{\pm} = b$,所以上式为

$$E = E^* - \frac{2RT}{F} \left(\ln \gamma_{\pm} + \ln \frac{b}{b^*} \right) \quad (9-37)$$

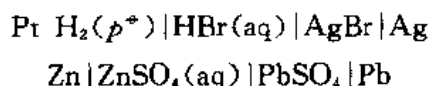
整理后得

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{(E^* - E)F}{2RT} - \ln \frac{b}{b^*} \quad (9-38)$$

此式右端的 T 和 b 为已知量, E^* , F 和 b^* 均为常数,因此只需由实验测定电池(A)的电动势 E 便可利用此式求出溶液 $\text{HCl}(b)$ 中的 γ_{\pm} 。

其他电解质溶液的 γ_{\pm} 可用类似的方法测定。即先找出对电解质溶液中正、负离子都

可逆的电极, 装配成电池(最好是无液体接界的), 测定电池的电动势, 从而求出 γ_{\pm} 。例如 HBr(aq) 和 ZnSO₄(aq) 的 γ_{\pm} 可以分别利用下列电池进行测量:



五、标准电动势及标准电极电势的测定

通常电池的标准电动势可通过查找标准电极电势数据然后利用关系 $E^* = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}}$ 求得, 也可以利用 $\Delta_r G_m^*$ 数据通过公式 $\Delta_r G_m^* = -zFE^*$ 求得。但是如果你面前的电池是个新系统, 还没有你所需要的数据, 或者你手边没有手册可查, 则可通过实验测定 E^* 。

例如, 在上面利用电池(A)测定溶液 HCl(*b*) 的 γ_{\pm} 时, 如果不知道 E^* 便无法用式(9-38)计算 γ_{\pm} 。此时, 我们可以将实验数据外推而求得 E^* , 方法如下:

将式(9-37)改写为

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} = E^* - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (9-39)$$

此式右端的 E^* 和 γ_{\pm} 都是未知数。但是在无限稀薄条件下 ($b \rightarrow 0$) 任何溶液都是理想的, 即 $\gamma_{\pm} = 1$ 。因此上式两端取极限可得

$$E^* = \lim_{b \rightarrow 0} \left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} \right) \quad (9-40)$$

此式表明, 在实验温度下, 依次改变电池(A)中 HCl 溶液的浓度 *b*, 分别测定电动势 *E*, 然后将实验数据 $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} \right)$ 对 *b* 作图, 将曲线 $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} \right) - b$ 外推到 $b = 0$ 处的 $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} \right)$ 值就是 E^* 。但这样处理数据时发现, 在稀溶液区间内总是线性不好, 不能通过外推得到确切的 E^* 值。

为了改善外推法的效果, 必须改变数据处理方法。为方便起见, 设实验温度为 298K (其他温度同类), 则式(9-39)为

$$E + \left(\frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{b}{b^*} \right) \text{V} = E^* - \left(\frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \gamma_{\pm} \right) \text{V} \quad (9-41)$$

在稀溶液范围内, $\ln \gamma_{\pm}$ 近似服从 Debye-Huckel 极限公式

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_+ z_-| \sqrt{\{I\}}$$

对于 1-1 价型电解质 $z_+ = 1, z_- = -1, \sqrt{\{I\}} = \sqrt{\{b\}}$

所以

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 \sqrt{\{b\}}$$

代入式(9-41)并整理, 得

$$E + \left(0.05135 \ln \frac{b}{b^*} \right) \text{V} = E^* + (0.06013 \sqrt{\{b\}}) \text{V} \quad (9-42)$$

此式表明, 在稀溶液范围内, $E + \left(0.05135 \ln \frac{b}{b^*} \right) \text{V}$ 与 $\sqrt{\{b\}}$ 成直线关系。即对于任意指定温度 *T*, 在稀溶液范围内 $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*} \right)$ 与 \sqrt{b} 成直线。因此, 用外推法处理数据时, 横

坐标用 \sqrt{b} 而不用 b , 如图 9-10 所示。实践证明, 曲线 $\left(E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^*}\right) - \sqrt{b}$ 在低浓度区间内线性较好, 通过外推可以得到准确的 E^* 值。在 298K 时, 外推求得电池(A)的 $E^* = 0.2223\text{V}$ 。

以上所介绍的用电动势法测定标准电动势, 也是测定标准电极电势的方法。如果所测电池中一个电极的 φ^* 已知, 则实际上测定的是另一个电极的标准电极电势。由此可见, 测定每一个标准电极电势值都需要进行大量的实验工作。

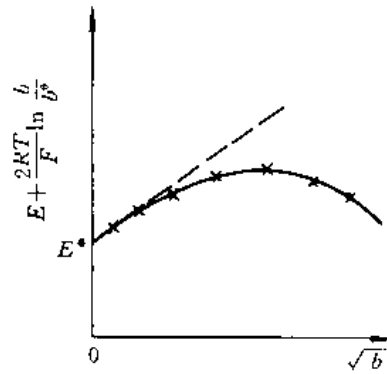


图 9-10 外推法求 E^*

六、pH 的测定

pH 是表示溶液酸碱度的一种标度, 其定义为

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \quad (9-43)^*$$

实际工作中, 经常需要测定溶液的 pH 值, 鉴于不同的指示剂在不同的 pH 范围内有不同的颜色, 所以一般可用比色法测定 pH。比色法只适用于粗略的分析, 比较精确的 pH 测量可以用电化学方法。具体做法如下: 选择一个对 H^+ 可逆的电极 (例如氢电极), 并将待测溶液作为该电极的液相部分, 则电极电势与待测溶液的 $a(\text{H}^+)$ 有关。再拿一个参比电极与它组成电池, 便可通过测定电池的电动势计算出待测溶液中氢离子的活度或 pH。

若以氢电极作氢离子指示电极 (即能够反映 H^+ 活度的电极), 以甘汞电极为参比电极组成如下电池



则电动势为

$$E = \varphi_{\text{H}} - \varphi(\text{H}^+ | \text{H}_2)$$

因为其中

$$\varphi(\text{H}^+ | \text{H}_2) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} = -\frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

所以

$$E = \varphi_{\text{H}} + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (9-44)$$

即

$$\text{pH} = \frac{(E - \varphi_{\text{H}})F}{2.303RT} \quad (9-45)^*$$

其中 φ_{H} 和 T 已知, 于是只需精确测定电动势 E 便可由式(9-45)计算出 pH。

进一步深入分析会发现, 在具体运用上式时会遇到一些不确定因素, 这就是 φ_{H} 的值怎样确定的问题。因为上述电池中的饱和甘汞电极是包括盐桥部分的, 而盐桥并不能完全消除液接电势 E_1 , 用了盐桥后残余的 E_1 仍可达 $1 \sim 2\text{mV}$, 并且当待测溶液的 pH 变化范围很大时也不能指望 E_1 有相同的值。设温度 $T = 298.15\text{K}$, 根据式(9-45), E_1 值 1mV 的误差将引起约 0.02pH 单位的偏差, 这就使测量 pH 的精确值成为问题。事实上, pH 的定义本身 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg [b(\text{H}^+) \gamma(\text{H}^+) / b^*]$ 就包括单个离子的活度系数, 这是个不可测量的量。由于 pH 定义本身所存在的问题, 使得任何用于测量 pH 的电池都会存在不确定因素。

为了解决上述困难,采取如下做法。选择一套制备容易、性能稳定、缓冲能力强的缓冲溶液作为标准。把这套标准缓冲溶液预先在电池中标定。标定工作由国家计量单位进行,尽可能地排除各种因素的干扰,并颁发 pH 的标准数值 pH_s ,其中下标“S”代表“标准缓冲溶液”。现在国内所用六个标准缓冲溶液的 pH_s 值列于表 9-4,可以认为它们比较合理地代表了真正的 $-\lg a(H^+)$ 。

表 9-4 298.15K 时标准缓冲溶液的 pH 值

标准缓冲溶液	pH_s
0.05mol · dm ⁻³ 四草酸钾盐	1.679
饱和的酒石酸钾	3.555
0.05mol · dm ⁻³ 邻苯二酸氢钾	4.005
0.025mol · dm ⁻³ KH ₂ PO ₄ + 0.025mol · dm ⁻³ Na ₂ HPO ₄	6.859
0.01mol · dm ⁻³ 硼砂	9.177
饱和的石灰水, Ca(OH) ₂ (~0.02mol · dm ⁻³)	12.547

若欲用上述电池进行精确的 pH 测量,应先把待测溶液放入电池,测其电动势 E ,则据式(9-45)可算出 pH 的粗略值,

$$pH = \frac{(E - \varphi_H)F}{2.303RT}$$

然后选择 pH_s 最接近上值的标准缓冲溶液放入电池,测其电动势 E_s 则

$$pH_s = \frac{(E_s - \varphi_H)F}{2.303RT}$$

以上两式相减, φ_H 抵消了,我们得到

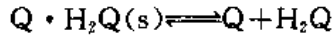
$$pH = pH_s + \frac{(E - E_s)F}{2.303RT} \quad (9-46)$$

由于每次测量的 pH 都是与 pH_s 最接近的标准缓冲溶液进行对比的, φ_H 中的液接电势 E_L 能够基本对消掉,所以根据式(9-46)测得的 pH 应该比较接近于 $-\lg a(H^+)$ 的确切意义。

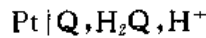
以上介绍了在精确的 pH 测量时,每次都应该用标准缓冲溶液进行标定。但是在通常工作中,我们并不在乎 pH 的真实意义是什么,而所关心的往往是把 pH 控制在某个值附近,这只不过是个相对数值。此时,就不必用标准缓冲溶液进行标定,用式(9-45)直接测定即可。

氢电极是所有氢离子指示电极中精密度最高的一种,结果准确,而且适用于 $pH=0\sim 14$ 的整个范围。但是氢电极制备复杂,使用不便,故在实际工作中常用其他的氢离子指示电极,醌·氢醌电极就是其中之一。以下介绍用醌·氢醌电极测定 pH 的方法。

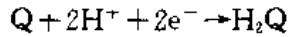
醌的分子式为 $C_6H_4O_2$, 结构式为 $O = \text{C}_6\text{H}_4 = O$, 常用符号 Q 代表; 氢醌 $C_6H_4(OH)_2$ 的结构式为 $HO - \text{C}_6\text{H}_4 - OH$, 常用符号 H_2Q 代表。醌·氢醌(Q· H_2Q)是醌与氢醌的等分子化合物。它在水中的溶解度很小,常温下只有 $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,且溶于水后全部离解成醌和氢醌,



$Q \cdot H_2Q$ 电极是氧化还原电极, 十分容易制备。取一些待测溶液, 其中 H^+ 的活度为 $a(H^+)$, 将少许 $Q \cdot H_2Q$ 溶入其中便成饱和溶液, 插入惰性金属 Pt, 就构成电极



电极反应为



据 Nernst 公式, 其电极电势为

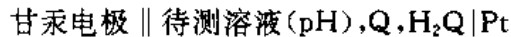
$$\varphi(Pt | Q, H_2Q) = \varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(H_2Q)}{a(Q)a^2(H^+)}$$

因为溶液中 Q 和 H_2Q 的含量很少且浓度相等, 即 $\gamma=1, a(H_2Q)=b(H_2Q)/b^\circ, a(Q)=b(Q)/b^\circ$, 且 $b(H_2Q)=b(Q)$, 所以上式为

$$\varphi(Pt | Q, H_2Q) = \varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q) - \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{1}{a(H^+)}$$

$$\text{即} \quad \varphi(Pt | Q, H_2Q) = \varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q) - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (9-47)$$

可见 $\varphi(Pt | Q, H_2Q)$ 与溶液的 pH 有关, 即 $Q \cdot H_2Q$ 电极是氢离子指示电极。若以甘汞电极作参比电极构成电池



则电动势 E 为

$$\begin{aligned} E &= \varphi(Pt | Q, H_2Q) - \varphi_H \\ &= \varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q) - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} - \varphi_H \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad \text{pH} = \frac{[\varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q) - E - \varphi_H]F}{2.303RT} \quad (9-48)$$

在一般测量中, $\varphi^\circ(Pt | Q, H_2Q)$ 和 φ_H 可由手册中查出, 只需测出电动势 E , 就可由上式求出溶液的 pH 值。

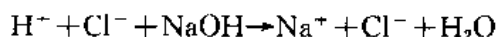
$Q \cdot H_2Q$ 电极制备简单, 使用方便, 是日常工作中常用的 H^+ 指示电极, 但 H_2Q 有微弱的酸式电离且容易被氧化, 因此它不适用于碱性溶液和含有强氧化剂的溶液。这是 $Q \cdot H_2Q$ 电极的不足之处。另外, $Q \cdot H_2Q$ 电极只能对溶液进行取样分析, 因为直接在存放溶液的容器中进行测定, 定会由于 $Q \cdot H_2Q$ 的加入而污染溶液, 因此, 在科学研究和生产过程中, 人们更希望能够直接且连续的测定原料或产品的 pH, 将测量仪器化, 这就是大家熟悉的 pH 计(叫酸度计)。pH 计上所用的氢离子指示电极是玻璃电极, 它专门用于测量 H^+ 的浓度, 因此叫氢离子选择电极。至于它的测量原理将在本章第九节中介绍。

* 七、电势滴定

在滴定分析中, 常用指示剂确定滴定终点。对于有色或混浊的系统以及没有适当指示剂的场合, 应用这种办法比较困难。在酸碱滴定、氧化还原滴定、络合滴定和沉淀滴定中, 被滴定溶液中某离子的浓度随滴定液的加入而变化且在终点前后变化剧烈。如果在溶液中加入一个对该种离子可逆的指示电极, 再放一个参比电极配成电池, 则只要测定电动势

随滴定液加入量的变化,就可以知道离子浓度的变化而定出滴定终点,这种方法称为电势滴定。在滴定终点前后溶液中离子的浓度往往连续变化几个数量级,致使电动势产生突跃,所以电势滴定是确定滴定终点的好办法。另外,电势滴定将离子浓度的变化转变为电信号,使滴定操作自动化成为可能。以下以酸碱滴定为例予以说明。

以标准 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液,在被滴定的盐酸溶液中发生如下变化



溶液中 H^+ 的浓度或 pH 随加入 NaOH 的体积 $V(\text{NaOH})$ 而变化。若选氢电极作 H^+ 指示电极,与甘汞电极配成电池



在滴定过程中,溶液中 H^+ 逐渐减小,即 pH 逐渐增大,据式(9-44)可知,电动势将逐渐升高。以 E 对 $V(\text{NaOH})$ 作图,得到图 9-11(a)中的滴定曲线。滴定曲线上的斜率最大处就是溶液的 pH 变化最剧烈处,即滴定终点。为了更准确地确定终点,常常将图 9-11(a)中的斜率 dE/dV 对 $V(\text{NaOH})$ 作图,见图 9-11(b),曲线出现峰点,此即滴定终点。

电势滴定与第八章介绍的电导滴定是滴定分析中常用的两种电化学方法,是将滴定操作变为仪器分析的重要手段。

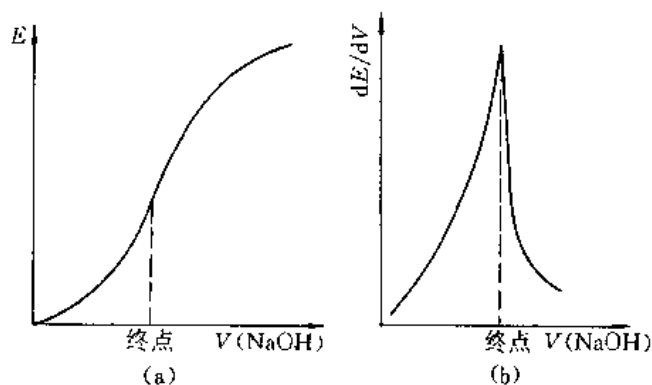


图 9-11 电势滴定曲线

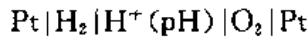
* 八、电势-pH 图及其应用

在水溶液中, H^+ 往往参与电极反应,因此电解质溶液的 pH 直接影响电极的反应和平衡。换言之,对于电极反应中有 H^+ 出现的电极,溶液的 pH 影响电极电势 φ 。若将各电极的 φ -pH 关系汇总成图,就是电势-pH 图,对于解决许多实际问题很有帮助。 φ -pH 图首先由比利时学者 Pourbaix 等人在 30 年代用于金属腐蚀问题,极见成效,以后在电化学、无机、分析、地质科学等方面都有广泛应用。 φ -pH 图是一种电化学的平衡图,它相当于研究相平衡时所用的相图。最简单的 φ -pH 图仅涉及某一元素(及其含氧和含氢化合物)与水构成的系统。现在已有 90 种元素与水构成的系统的 φ -pH 图列入电化学手册,便于查用。

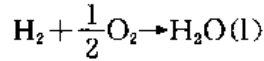
由电极电势的知识得知,对于有 H^+ 参与的电极,除 pH 外,温度和其他物质的浓度也

影响电极电势。由于 φ -pH 图主要反映 pH 对 φ 的影响,所以图中的每一条线都是在定温定浓(气体即为定压)下画出的,因而除温度外,每一条线都应表明浓度值。

例如电池



的电池反应为



可见,电动势 E 与溶液的 pH 无关。但是两个电极电势却均与 pH 有关。

对于氢电极,还原反应为



$$\begin{aligned} \varphi &= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2)/p^*}{a^2(\text{H}^+)} \\ &= -\frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{p(\text{H}_2)}{p^*} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

设 $T=298.15\text{K}$, 则

$$\varphi = \left[-0.02958 \lg \frac{p(\text{H}_2)}{p^*} - 0.05916\text{pH} \right] \text{V} \quad (9-49)$$

在通常情况下, $p(\text{H}_2) = p^*$, 则

$$\varphi = (-0.05916\text{pH})\text{V} \quad (9-50)$$

在图 9-12 中,将此 φ -pH 正比关系表示成直线 a,称做反应(A)的基线;当与水溶液平衡的氢分压 $p(\text{H}_2) < p^*$ 时,例如 $p(\text{H}_2) = 0.1p^*$, 据式(9-49)得

$$\varphi = (0.02958 - 0.05916\text{pH})\text{V}$$

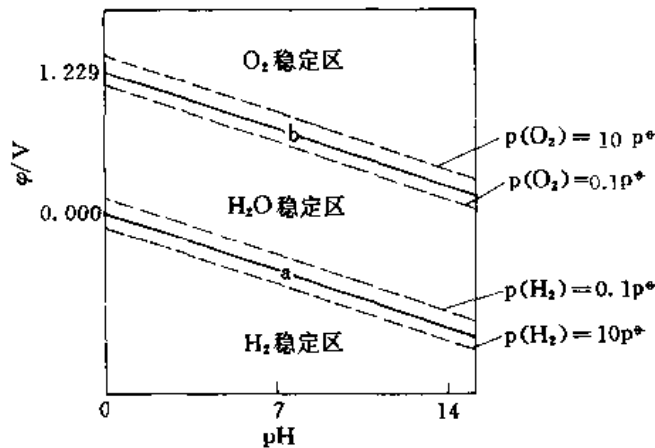


图 9-12 H_2O 的电势-pH 图(298.15K)

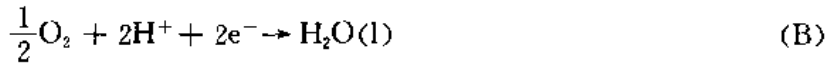
根据此式在基线 a 之上画出了一条平行虚线。这表明当某水溶液中氢电极的电极电势高于基线时,该溶液的平衡氢分压有小于 p^* 的趋势,即反应(A)的平衡左移。换言之,在基线以上,氧化态(即 H^+)较稳定;当与水溶液平衡的氢分压 $p(\text{H}_2) > p^*$ 时,例如 $p(\text{H}_2) = 10p^*$, 则

$$\varphi = (-0.02958 - 0.05916\text{pH})\text{V}$$

根据此式在基线之下画出了一条平行虚线,这表明当水溶液中氢电极的电极电势低于基线时,氢气的平衡分压有大于 p^* 的趋势,即反应(A)的平衡右移。换言之,在基线以下,还原态(H_2)较稳定。

通过以上对氢电极的讨论我们可得出如下结论:当在 p^* 的环境压力下,维持电极电势高于基线,则水溶液不能分解出氢;相反,当电极电势低于基线时,水溶液可能分解出氢。即基线以上的区域为 H_2O 的稳定区,基线以下的区域为 H_2 的稳定区。

对于氧电极,还原反应为



$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[p(O_2)/p^*]^{1/2} \cdot a^2(H^+)} \\ &= \varphi^* + \frac{2.303RT}{4F} \lg \frac{p(O_2)}{p^*} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

设 $T=298.15\text{K}$, 则 $\varphi^*=1.229\text{V}$, 于是

$$\varphi = \left[1.229 + 0.01479 \lg \frac{p(O_2)}{p^*} - 0.5916\text{pH} \right] \text{V} \quad (9-51)$$

当 $p(O_2)=p^*$ 时, 则

$$\varphi = (1.229 - 0.05916\text{pH})\text{V} \quad (9-52)$$

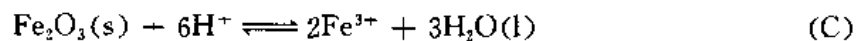
式(9-52)在图 9-12 中用直线 b 表示,称做反应(B)的基线。同理,当与水溶液平衡的氧分压 $p(O_2) > p^*$ [例如 $p(O_2)=10p^*$] 时,平衡电极电势在基线之上;当与水溶液平衡的氧分压 $p(O_2) < p^*$ [例如 $p(O_2)=0.1p^*$] 时,平衡电极电势在基线之下。据此可以判断:在基线 b 以上,氧化态(O_2)较稳定;在基线 b 以下,还原态(H_2O)较稳定。

因此,在 p^* 下,不论氢电极还是氧电极,如果电极电势维持在 a 与 b 之间,水能够稳定存在,这一区域称为水的稳定区。a 之下为 H_2 稳定区, b 之上为 O_2 稳定区。

由于式(9-50)和(9-52)分别是 a 线和 b 线的方程,由此可以看出氢电极和氧电极的 φ -pH 图是两条平行直线,所以氢氧电池的电动势与溶液的 pH 无关,总是等于 1.229 伏。 H_2O 的 φ -pH 图(即 a 线和 b 线)是水溶液中最基本的电势-pH 图。为此,任何元素- H_2O 系统的 φ -pH 图中都同时画出 a 和 b 两条直线,这样有利于综合考虑水溶液中的化学反应和电化学反应。

除了 a 和 b 线之外,根据化学反应和电化学反应系统中反应物和生成物的种类不同, φ -pH 图经常由下列三种类型的直线构成:

(1) 没有氧化还原的反应,在 φ -pH 图上表现为垂直线。例如没有电子得失的反应



平衡常数
$$K^* = \frac{a^2(Fe^{3+})}{a^6(H^+)}$$

取对数后得
$$\lg K^* = 2\lg a(Fe^{3+}) + 6\text{pH} \quad (9-53)$$

因为
$$\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^* = -2.303RT \lg K^*$$

所以
$$\lg K^* = \frac{-\Delta_r G_m^*}{2.303RT}$$

代入式(9-53)得

$$-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{2.303RT} = 2\lg a(\text{Fe}^{3+}) + 6\text{pH}$$

设 $T=298.15\text{K}$,由手册中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 数据计算出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值,故得

$$\lg a(\text{Fe}^{3+}) = -0.723 + 3\text{pH}$$

此式与 φ 无关,当 $a(\text{Fe}^{3+})$ 有定值时, pH 也有定值,故在 φ - pH 图中是一条垂直的直线。设 $a(\text{Fe}^{3+})=10^{-6}$,则代入上式后得 $\text{pH}=1.76$,在图 9-13 中就是垂直线 c 。在垂线左方 $\text{pH}<1.76$,酸性增强,上述反应(C)将向右移动,即 Fe^{3+} 较稳定;在垂线之右, Fe_2O_3 较稳定。

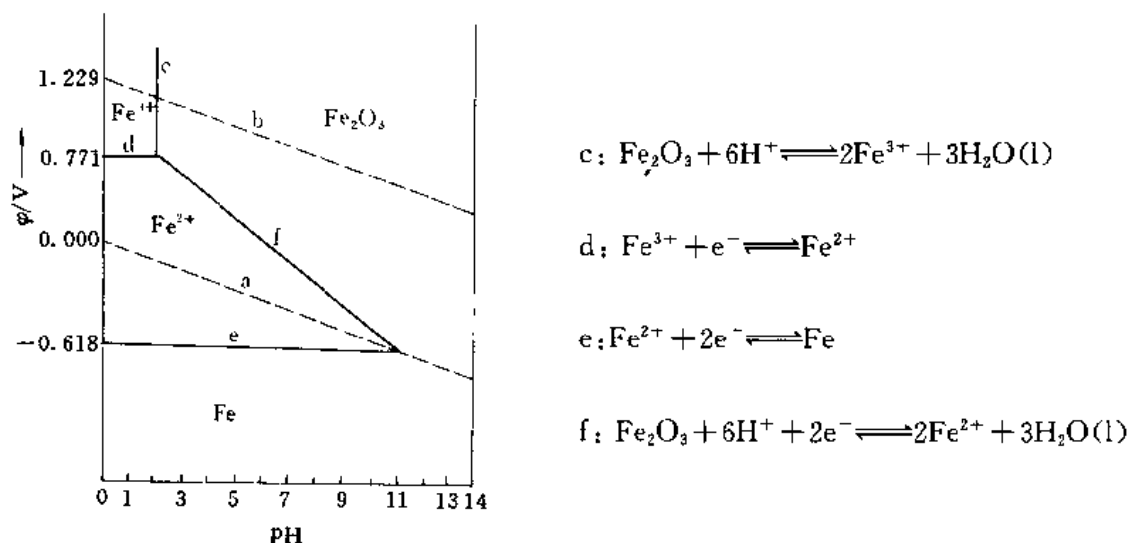


图 9-13 298.15K, $a(\text{Fe}^{3+})=a(\text{Fe}^{2+})=10^{-6}$ 时 Fe-H₂O 的部分 φ - pH 图

(2) 有氧化还原的反应,但反应与 pH 无关,在 φ - pH 图上表现为与 pH 轴平行的直线。例如反应



298.15K 时对应的电极电势为

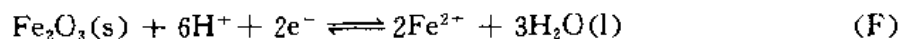
$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus - 0.05916 \lg \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})} \text{V} \\ &= \left[0.771 - 0.05916 \lg \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})} \right] \text{V} \end{aligned} \quad (9-54)$$

可见 φ 与 pH 无关。若取 $a(\text{Fe}^{2+})=a(\text{Fe}^{3+})=10^{-6}$,则 $\varphi=0.771\text{V}$,即图 9-13 中的水平直线 d 。在 d 线之上, $\varphi > 0.771\text{V}$,据(9-54)式,应 $a(\text{Fe}^{3+})$ 占优势,即氧化态 Fe^{3+} 较稳定;在 d 线之下, $\varphi < 0.771\text{V}$,则还原态 Fe^{2+} 较稳定。再如反应



同样可得水平线 e ,在 e 线之上氧化态 Fe^{2+} 稳定,在 e 线之下还原态 Fe 稳定。

(3) 有氧化还原的反应,反应与 pH 有关,在 φ - pH 图上表现为斜线(图 9-12 中的 a 和 b 就属于这种情况)。例如反应:



当 $T=298.15\text{K}$, $a(\text{Fe}^{2+})=10^{-6}$ 时, 对应的电极电势为

$$\varphi = (1.083 - 0.1773\text{pH})\text{V}$$

在图 9-13 中表现为斜线 f , 在 f 线上方氧化态 Fe_2O_3 较稳定, 在 f 线下方还原态 Fe^{2+} 较稳定。

以上通过具体实例讨论了 φ -pH 图的基本概念, 简单总结如下

① φ -pH 图中的每一条线都是等温等浓(气体为等压)条件下的平衡线。它既代表平衡电极电势与 pH 的关系, 也代表在上述条件下的化学平衡或电化学平衡, 例如图 9-13 中的 f 线既代表在 298.15K 及 $a(\text{Fe}^{2+})=10^{-6}$ 条件下 $\varphi(\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{Fe}^{2+}, \text{H}^+)$ 与 pH 的关系, 同时又代表反应式(F)所表示的电化学平衡。

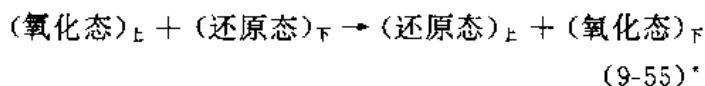
② φ -pH 图中的每条线(垂直线除外)以上的区域表现为氧化态稳定, 线以下则还原态稳定, 线本身则为氧化态与还原态平衡共存。

③ 许多平衡线将 φ -pH 平面划分成若干个区, 每一个区域代表某个组分的稳定区。例如图 9-13 中处于中间的梯形区域代表在 298.15K 及 $a(\text{Fe}^{2+})=a(\text{Fe}^{3+})=10^{-6}$ 条件下 Fe^{2+} 较稳定。

某种元素- H_2O 的 φ -pH 图是一种电化学平衡图。它虽然并不增加新的知识, 但提供了水溶液中各有关物质稳定存在的条件, 把各种有关平衡数据集中地表现出来。所以根据 φ -pH 图能大致判断在水溶液中发生某些反应的可能性。设在 φ -pH 图中找出上下两条线。上边一条的电极电势为 $\varphi_{\text{上}}$, 下边一条的为 $\varphi_{\text{下}}$ 。因为 $\varphi_{\text{上}} > \varphi_{\text{下}}$, 所以相比之下, 上边的一条更容易发生还原反应, 而下边的一条更容易发生氧化反应, 即



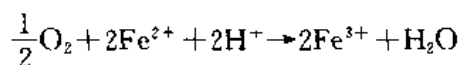
因此净的反应为:



由于每条线上方是它的氧化态, 而下方是它的还原态, 所以式(9-55)的意义如图 9-14 所示。上方高电势线之上的氧化态能与低电势线之下的还原态自发地发生化学反应。

例 9-19 在 298.15K 时, 某 $\text{pH} < 1.74$ 的酸性溶液中溶有亚铁盐, 其中 $a(\text{Fe}^{2+}) \approx 10^{-6}$ 。今在向该溶液通入 101325Pa 氧气的同时不断滴加浓的 NaOH 。试从热力学角度说明系统将发生什么变化。

解: 由图 9-13 知, c 线的 $\text{pH}=1.76$ 。滴加 NaOH 之前 $\text{pH} < 1.76$, b 线在 d 线之上, 所以 b 线上方的氧化态 O_2 可与 d 线下方的还原态 Fe^{2+} 发生如下反应



即通入的氧气将溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。随 NaOH 的加入, 溶液的 pH 逐渐增大, 当

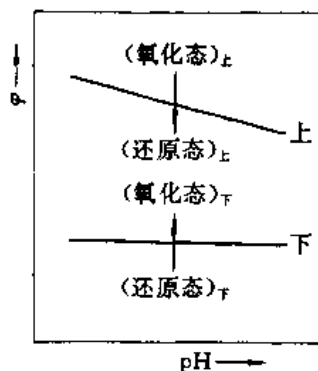
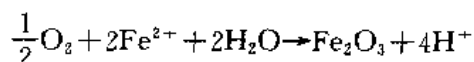


图 9-14 反应方向的说明

pH > 1.76 以后, f 线在 b 线之下, 而 f 线上方的氧化态是 Fe_2O_3 , 此时 O_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe_2O_3 , 溶液中发生的反应为



φ -pH 图只能提供平衡条件和发生反应的倾向性或可能性, 而无法预示反应的实际快慢。除此之外, φ -pH 图还有广泛的应用, 例如金属防腐领域已经利用 φ -pH 图解决了许多实际问题。时至今日, φ -pH 图的应用已远远超出了电化学本身。

* 第八节 膜 平 衡

有许多天然膜或人造膜, 对于离子的透过具有高选择性, 即只允许一种或少数几种离子透过, 而对其他离子来说它却像一块不可穿透的刚性壁。这种性能的机理至今尚未彻底弄清, 这种膜称为半透膜。例如人体内的细胞膜就是 K^+ 的半透膜。

如图 9-15 所示, 有一张 K^+ 的半透膜, 膜两侧分别是两种浓度不同的 KCl 溶液, 若 $b_1 > b_2$, 则 K^+ 倾向于由 b_1 溶液向 b_2 溶液扩散, 使得膜的 b_2 一侧产生净正电荷, 而膜的 b_1 一侧产生净负电荷, 即在膜中产生电场。膜中电场的产生减慢了 K^+ 离子的扩散过程, 最终达到平衡, 宏观上的扩散过程即告停止, 称为膜平衡。如果半透膜只允许一种或几种离子透过而不允许溶剂透过, 则称为非渗透膜平衡。如果膜对溶剂及一种或几种离子是可透过的, 则称为渗透膜平衡, 也称 Donnan 膜平衡。以下所讨论的膜平衡是指非渗透膜平衡。在一定条件下, 膜平衡时在膜两侧形成稳定的双电层, 此双电层的电位差叫做膜电势, 用符号 E_m 表示。事实上, 我们可以将金属-溶液界面看作一张膜, 例如一根 Cu 棒浸入 CuSO_4 溶液, $\text{Cu}-\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 界面对 Cu^{2+} 是可透过的, 而对 SO_4^{2-} , e^- 和 H_2O 却是不可透过的。所以金属电极与溶液间的接触平衡可以当作膜平衡看待。

应该指出, 图 9-15 中膜平衡的建立并不需要大量的 K^+ 由 b_1 一侧流向 b_2 一侧。一般, 这种流动不致影响两侧溶液中 K^+ 的浓度。

膜电势是由于离子有选择性地穿透膜而产生的, 它是指膜两侧的平衡电位差, 所以 E_m 本身无所谓正负。但是为了便于同其他形式的电位差(例如液接电势和其他相间接触电势)进行叠加计算, 我们同样规定膜电势等于膜右侧的电位减去左侧电位, 即

$$E_m = \Phi_{\text{右}} - \Phi_{\text{左}} \quad (9-56)$$

设离子 B 的价数为 z_B , 今有一张 B 的半透膜将两个含 B 的水溶液分开, 左侧溶液中 B 的活度为 $a_{B, \text{左}}$; 右侧溶液中 B 的活度为 $a_{B, \text{右}}$ 。在任意温度 T 和压力 p^* 时建立膜平衡, 则离子 B 在两侧溶液中的电化学势相等, 即

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{B, \text{左}} &= \tilde{\mu}_{B, \text{右}} \\ \mu_{B, \text{左}} + z_B F \Phi_{\text{左}} &= \mu_{B, \text{右}} + z_B F \Phi_{\text{右}} \end{aligned}$$

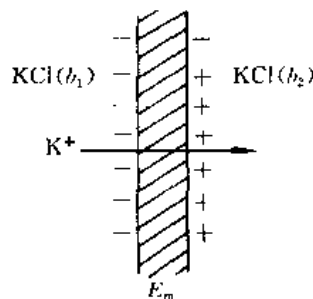


图 9-15 膜平衡和膜电势的概念

$$z_B F(\Phi_{右} - \Phi_{左}) = \mu_{B,左} - \mu_{B,右}$$

将化学势表示式代入上式右端,消去标准状态的化学势 μ_B^\ominus ,则上式为

$$z_B F(\Phi_{右} - \Phi_{左}) = RT \ln \frac{a_{B,左}}{a_{B,右}}$$

其中 $(\Phi_{右} - \Phi_{左})$ 是膜电势 E_m , 所以

$$E_m = \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{a_{B,左}}{a_{B,右}} \quad (9-57)'$$

此式表明,膜电势的大小与可透离子在膜两侧活度的相对值有关,可透离子在两侧的活度差异越大, $|E_m|$ 就越大;若两侧的活度相等, $|E_m|$ 值为零,即此时不存在膜电势。

如果膜允许多种离子穿透,式(9-57)对每一种可透离子都是适用的,但是膜电势 E_m 只有一个,式中的活度是指膜平衡时的活度。

例 9-20 人体的神经细胞膜为半透膜, K^+ 可以穿透,实验测得膜两侧电位差约 70mV。已知细胞内的体液中 K^+ 的质量摩尔浓度是细胞外的 35 倍。由于 Na^+ , Cl^- 及其他离子的存在,神经细胞内外离子强度大致相等。若人体温度为 37°C,试计算膜电势的大小并与实验值比较。

解:

$$E_m = \Phi_{外} - \Phi_{内} = \frac{RT}{z(K^+)F} \ln \frac{a(K^+, 内)}{a(K^+, 外)}$$

由于膜内外离子强度相等,据 Debye-Huckel 极限公式估计, $\gamma_{\pm,内} = \gamma_{\pm,外}$, 所以

$$\frac{a(K^+, 内)}{a(K^+, 外)} = \frac{b(K^+, 内)}{b(K^+, 外)} = 35$$

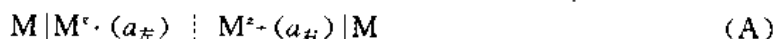
又

$$z(K^+) = +1$$

$$\text{因此 } E_m = \left(\frac{8.314 \times 310.15}{96500} \ln 35 \right) V = 0.095V = 95mV$$

此值与观察结果不符。这是由于计算时所用的式(9-57)是个平衡方程,而活机体中的细胞不处于平衡状态。如果人体处在平衡状态,就意味着人已经死亡。因此活细胞的膜电势不能仅仅从式(9-57)来说明。

人们曾用实验研究过如下电池:



其中 M 是某种金属, M^{z+} 是它的离子,中间虚线代表 M^{z+} 的半透膜。实验发现这类电池的电动势总是几乎为零,即

$$E = 0$$

若将上述电池中的半透膜换作盐桥,则成为电池



该电池反应为 $M^{z+} (a_{右}) \rightarrow M^{z+} (a_{左})$, 所以电动势为

$$E' = - \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{左}}{a_{右}}$$

显然,电池(A)的电动势应等于电池(B)的电动势与膜电势的代数和,即

$$E = E' + E_m$$

$$= -\frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{\pm}}{a_{H^+}} - \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{\pm}}{a_{H^+}} = 0$$

此结果与实验事实相符。它表明,膜电势的大小与电池(B)的电动势的大小相同(两者的符号相反),因此可以利用这一关系来测量膜电势。

* 第九节 离子选择性电极

人们在实践中发现,将许多特种玻璃制成很薄的膜,这种膜往往对某一种离子具有特殊的选择性。以这种薄膜作壳层制做出专门用来测量溶液中某种特定离子活度的电极,叫做离子选择性电极。最早发现的是一种只对溶液中的 H^+ 有响应的特殊玻璃膜,用它作外壳制成玻璃电极,专门用来测定溶液中 H^+ 的活度或 pH。玻璃电极的构造如图 9-16 下端的球形容器就是由特种玻璃膜制成的,内部装入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液,再插入一根 Ag-AgCl 电极。

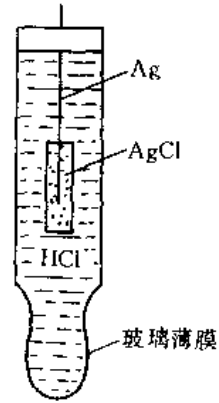
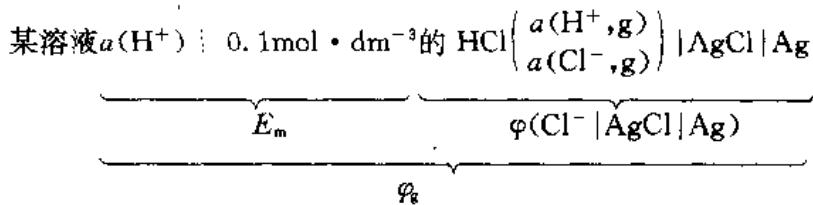


图 9-16 玻璃电极

设玻璃电极的电势为 φ_g ,其内部 H^+ 和 Cl^- 的活度分别为 $a(H^+, g)$ 和 $a(Cl^-, g)$,平均活度为 $a_{\pm}(g)$,其中符号“g”代表玻璃电极。若将它插入一个氢离子活度为 $a(H^+)$ 的某溶液,则玻璃膜两侧将产生电位差,称为膜电势。由于玻璃电极是 H^+ 选择性电极,所以在一定温度下 φ_g 只取决于 $a(H^+)$ 的大小。

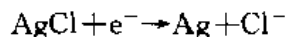
玻璃膜两侧的电位差是怎样形成的呢?有人认为此膜只允许 H^+ 自由透过而对其他离子一概拒绝,这种观点曾流行一时。最新的观点则认为当这种特种玻璃与溶液接触时,玻璃相中的 Na^+ 和 Ca^{2+} 便与溶液中的 H^+ 发生离子交换作用,膜电势的产生是由于这种离子交换的结果。尽管机理尚未彻底搞清楚,但这种玻璃膜只对 H^+ 有响应是个确定无疑的现象。玻璃电极用符号表示为:



其中虚线代表玻璃膜,可见玻璃电极的电极电势应等于电极 $Cl^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ 的电极电势与玻璃膜的膜电势之代数和,即

$$\varphi_g = \varphi(Cl^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}) + E_m \quad (9-58)$$

$Cl^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ 电极上的还原反应为



所以其电极电势为

$$\varphi(Cl^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}) = \varphi^\circ(Cl^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-, g) \quad (9-59)$$

对于玻璃膜,不管膜电势产生的机理如何,当电化学平衡时总会有下列关系:

$$\tilde{\mu}(\text{H}^+) = \tilde{\mu}(\text{H}^+, \text{g}) \quad (9-60)$$

即平衡之后玻璃膜两侧溶液中 H^+ 的电化学势相等,这正是膜电势公式(9-57)导出的理论依据,因此玻璃膜的膜电势也可利用式(9-57)计算,即

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{a(\text{H}^+, \text{g})} \quad (9-61)^*$$

将式(9-59)和(9-61)代入(9-58),得

$$\begin{aligned} \varphi_x &= \varphi^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-, \text{g}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{a(\text{H}^+, \text{g})} \\ &= \varphi^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{Cl}^-, \text{g}) a(\text{H}^+, \text{g})] + \frac{2 \cdot 303RT}{F} \lg a(\text{H}^+) \end{aligned}$$

$$\text{即 } \varphi_x = \left[\varphi^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}(\text{g}) \right] - \frac{2 \cdot 303RT}{F} \text{pH} \quad (9-62)$$

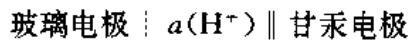
其中 $a_{\pm}(\text{g})$ 是玻璃电极内部所装 HCl 溶液的离子平均活度。对于一个制做好的玻璃电极,上式中的 $\varphi^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}(\text{g})$ 只与温度有关,若令

$$\varphi_x^\circ = \varphi^\circ(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}(\text{g})$$

则式(9-62)可写作

$$\varphi_x = \varphi_x^\circ - \frac{2 \cdot 303RT}{F} \text{pH} \quad (9-63)^*$$

因此,在 298.15K 时玻璃电极的电势只决定于它所插入的那个溶液的 pH。若它与参比电极(如甘汞电极)配成如下电池



则该电池的电动势即可反映出溶液 pH 的大小。这就是常用的 pH 计。

由于玻璃膜的电阻极大,一般为 $1 \sim 50 \text{M}\Omega$,因此 pH 计中用以测量电动势的部分不是普通的电位差计而是具有极高输入阻抗的测量系统。

受到玻璃膜选择特性的启发,10 余年来人们又用一些其他具有离子交换特性的材料制成了离子选择性电极。目前我国已有近 20 种,正离子有 Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 等,负离子有 Cl^- , F^- , Br^- , I^- , NO_3^- 等。由于离子选择性电极可以在不破坏溶液的条件下直接、连续地测定溶液中各种微量离子,具有简单、快速、便于自动测量和自动控制的优点,特别是可以对复杂的溶液系统(如海水、废液、体液等)进行不同离子的现场监测,不必进行取样、分离等传统的分析手续,因此在科研和生产实践中得到了广泛的应用,近几年来发展很快,表现出很强的生命力。

总的说来,离子选择性电极还处在发展阶段,也还有不少具有普遍性的问题有待解决。例如目前大多数离子选择性电极的选择性还不够高,具体使用时必须考虑干扰离子的影响,因而一般离子选择性电极只有在一定条件、一定浓度范围内方可使用。另外,还普遍存在使用寿命较短、稳定性不高等问题。总之,离子选择性电极还是一个新生事物,这方面的科研题目相当不少,既要致力于寻找新的离子选择性电极,也要注意对现有电极进行

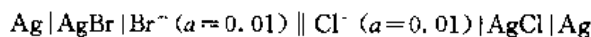
改进。

习 题

1. 写出下列可逆电池中各电极上的反应和电池反应,并写出电动势 E 的表示式:

- (1) $\text{Pb}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{SO}_4^{2-}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$
- (2) $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-||\text{I}^-|\text{AgI}|\text{Ag}$
- (3) $\text{Hg}|\text{HgO}(\text{s})|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}$
- (4) $\text{Pt}|\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{H}_2\text{SO}_4(0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{O}_2(101325\text{Pa})|\text{Pt}$
- (5) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$
- (6) $\text{Hg}|\text{HgO}(\text{s})|\text{KOH}(\text{aq})|\text{K}(\text{汞齐})$
- (7) $\text{Pt}|\text{Cl}_2(101325\text{Pa})|\text{HCl}(b_1)||\text{HCl}(b_2)|\text{Cl}_2(101325\text{Pa})|\text{Pt}$
- (8) $\text{Pb}|\text{PbSO}_4|\text{Na}_2\text{SO}_4(b_1)||\text{Na}_2\text{SO}_4(b_2)|\text{PbSO}_4|\text{Pb}$
- (9) $\text{Pt}|\text{O}_2(p^*)|\text{KOH}(1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{O}_2(10p^*)|\text{Pt}$

2. 计算 298K 时下列电池的 E , 该电池反应能否自发进行?



3. 已测得 298K 时下列电池的电动势, 写出放电 96500C 时的电池反应, 并计算电池反应的 $\Delta_r G_m$:

- (1) $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a=0.001)||\text{Ag}^+(a=10^{-8})|\text{Ag}$ $E = -0.119\text{V}$
- (2) $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a=10^{-8})||\text{Cu}^{2+}(a=1)|\text{Cu}$ $E = 0.012\text{V}$
- (3) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a=10^{-2})||\text{H}^+(a=10^{-7})|\text{H}_2(p)|\text{Pt}$ $E = 0.048\text{V}$

4. 298K 时电池 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ 的 $E = 0.0455\text{V}$, 温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.33 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 试求当 298K 电池产生 1 mol e 的电量时, 电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$.

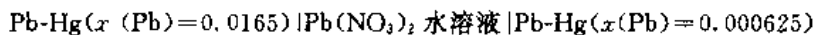
5. 在 298K 时各物质的标准摩尔熵如下:

物质	Ag	AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg
$S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	42.70	96.11	195.8	77.4

若反应 $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m = 7950\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求电池 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ 的电动势 E 及 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$.

6. 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{HCl}(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{AgCl}|\text{Ag}$ 在 25℃ 时的电动势 $E = 0.3524\text{V}$, 求 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液的平均活度 a_{\pm} 、平均活度系数 γ_{\pm} 以及溶液的 pH。

7. 电池



其中 x 代表 Pb 在汞齐中的物质的量分数。假设上述汞齐可视为理想溶液。

- (1) 计算该电池在 25℃ 时的电动势;
- (2) 设该电池在 25℃, 101325Pa 下可逆放出 2 mol e 的电量, 求电池反应的热效应;
- (3) 设 T, p 同上, 但使电池在两极短路的情况下放电, 求电池反应的热效应;
- (4) 若使电池在端电压为 $0.8E$ 的条件下放出 1 mol e 的电量, 求电池反应的热效应。

8. 298K 时在 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, Na^+ 的平均迁移数为 0.398。又 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 及 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液中 K^+ 的平均迁移数为 0.487, 试计算 298K 时下列各液

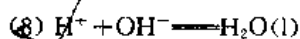
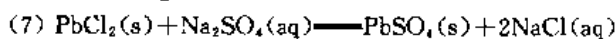
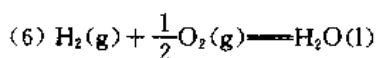
体间的液接电势:

- (1) NaCl(0.1mol · kg⁻¹) | NaCl(0.01mol · kg⁻¹)
 (2) K₂SO₄(0.1mol · kg⁻¹) | K₂SO₄(0.01mol · kg⁻¹)

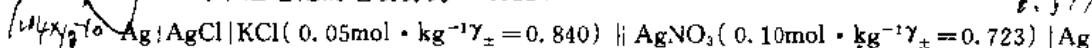
9. 已知 298K 时电池 Ag | AgCl | KCl(0.5mol · kg⁻¹) | KCl(0.05mol · kg⁻¹) | AgCl | Ag 的电动势为 0.0536V, 在 0.5mol · kg⁻¹ 和 0.05mol · kg⁻¹ 的 KCl 溶液中离子的平均活度系数分别为 0.649 和 0.812, 计算 K⁺ 的迁移数。

10. 将下列反应设计成电池:

- (1) 2AgBr(s) - H₂(g) = 2Ag(s) + 2HBr(aq)
 (2) H₂(g) + I₂(s) = 2HI(aq)
 (3) S₂O₈²⁻ + 2I⁻ = I₂(s) + 2SO₄²⁻
 (4) 2Fe³⁺ + CH₃CHO + H₂O = 2Fe²⁺ + CH₃COOH + 2H⁺
 (5) Ni + 2H₂O = Ni(OH)₂ + H₂ ↑



11. 291K 时下述电池的电动势为 0.4312V



试求 AgCl 的溶度积。

12. 试用 φ° 数据求 25°C 时 AgBr 的溶度积。

13. 298K 时测得电池 Pt | H₂(p*) | HBr(b) | AgBr | Ag 的电动势 E 与 HBr 浓度 b 的关系如下:

b/mol · kg ⁻¹	0.01	0.02	0.05	0.10
E/V	0.3127	0.2786	0.2340	0.2005

试计算,

- (1) 电极 Ag | AgBr | Br⁻ 的标准电极电势 φ°;
 (2) 0.10mol · kg⁻¹ 的 HBr 溶液的活度系数 γ_±。

14. 298K 时测定下述电池的电动势

玻璃电极 | 缓冲溶液 || 饱和甘汞电极

当所用缓冲溶液的 pH=4.00 时, 测得电池的电动势为 0.1120V,

- (1) 若换用另一缓冲溶液重测电动势, 得 E=0.3865V, 试求缓冲溶液的 pH;
 (2) 若缓冲溶液的 pH=2.50, 问电池的电动势为多少?

15. 电池 Pt | H₂(p₁) | H₂SO₄(aq) | H₂(p₂) | Pt, 假定氢气的状态方程为 pV_m = RT + ap,

- (1) 试写出电池电动势的表达式;
 (2) 25°C 时 a = 1.48 × 10⁻³ mol⁻¹, 试计算当 p₁ = 10p*, p₂ = p* 时电池的电动势。

16. 有一 Ag-Au 合金, 其中 x(Ag) = 0.400, 此合金用于电池 Ag | AgCl | Cl⁻ | AgCl | Ag-Au 中。在 200°C 时测得的电池电动势为 0.0864V, 求该合金中 Ag 的活度及活度系数。

17. 已知 298K 时反应 2H₂O(g) = 2H₂(g) + O₂(g) 的平衡常数为 9.7 × 10⁻⁸¹, 水的蒸气压为 3200Pa, 试求 298K 时电池 Pt | H₂(101325Pa) | H₂SO₄(0.01mol · kg⁻¹) | O₂(101325Pa) | Pt 的电动势。

18. 已知 298K 时 PbCl₂ 在水中的饱和浓度为 0.039mol · kg⁻¹, 试计算电池 Pt | H₂(0.01p*) | HCl(0.1mol · kg⁻¹) | PbCl₂ | Pb 的电动势。设活度系数均为 1。

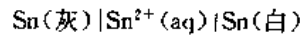
19. 已知 298K 时 $\varphi^*(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg})=0.789\text{V}$, Hg_2SO_4 的溶度积为 8.2×10^{-7} , 求电极 $\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ 的 φ^* 值。

20. 由下列 298K 时的数据计算 $\text{HgO}(\text{s})$ 在该温度下的离解压:

- ① 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{HgO}|\text{Hg}$ 的 $E=0.9265\text{V}$;
- ② 298K, 101325Pa 时, 1mol H_2 与 O_2 合成水, 放热 2885.85kJ;
- ③ 298K 时各物质的标准熵为:

物质	HgO	O_2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Hg}(\text{l})$	H_2
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

21. 已知 298K, 101325Pa 下电池:



从手册上查得反应 $\text{Sn}(\text{灰}) \rightarrow \text{Sn}(\text{白})$ 的 $\Delta H_m^\ominus = a\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_m^\ominus = b\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 上述电池在平均电压为 $c\text{V}$ 的情况下放电 96500C, 求此过程的 W' , Q , ΔU , ΔH , ΔS 和 ΔG 及电池的 E 和 E^* ;

(2) 若将上述电池短接(即短路)放电 96500C, 求此过程的 W' , Q , ΔH , ΔS 和 ΔG 。

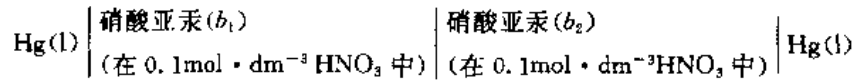
22. 列式表示下列两组电极中, 各标准电极电势 φ^* 之间的关系:

- (1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- (2) $\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$, $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$, $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

23. 从下列 25°C, 101325Pa 下的数据计算 25°C 时电极 $\text{H}^+|\text{ClO}_4^-|\text{H}_2\text{O}|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ 的标准电势。 KClO_4 在水中的饱和浓度为 $0.148\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, KCl 在水中的饱和浓度为 $4.80\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这两个溶液中的离子平均活度系数分别为 0.70 和 0.59。反应 $\text{KClO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{KCl}(\text{s}) + 2\text{O}_2$ 达平衡时 O_2 的压力为 $e^{14.13} p^*$ 。由稳定单质生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准 Gibbs 函数变为 -236.6kJ 。电极 $\text{Pt}|\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ 的标准电势为 1.359V。

24. 电池 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})||\text{溶液 S}|\text{CaC}_2\text{O}_4|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4|\text{Hg}$ 可用来测定溶液 S 中的 Ca^{2+} 浓度, 测定时用加入 NaNO_3 的方法, 使各测定液 S 中的离子强度 $I=0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这样各测定液中 Ca^{2+} 的活度系数 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 相等。当 S 代表含有 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液 1 时, 于 18°C 测得电池的电动势 E_1 为 0.3243V, 当 S 代表另一含 Ca^{2+} 的溶液 2 时, 于同一温度测得电动势 E_2 为 0.3111V, 试求溶液 2 中 Ca^{2+} 的浓度 $c(\text{Ca}^{2+})$ 。

25. 有人对下列电池



在 291K 维持 $b_2/b_1=10$ 的情况下, 进行了一系列测定, 求得电动势的平均值为 0.029V, 试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是 Hg_2^{2+} 还是 Hg^+ ?

26. 写出电池 $\text{Cd}(\text{汞齐}, c_1)|\text{CdSO}_4(0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})|\text{Cd}(\text{汞齐}, c_2)$ 电动势的 Nernst 公式, 并计算其电动势(设浓度为 c_1, c_2 的溶液均为理想稀薄溶液)。已知 $c_1=0.030\text{g}(\text{Cd})/150\text{g}(\text{Hg})$, $c_2=0.110\text{g}(\text{Cd})/150\text{g}(\text{Hg})$ 。将此电池放电 40C, 求电池重新达平衡后的电动势。这种电池能当蓄电池使用吗?

27. (1) 用 φ^* 求反应 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ 在 298K 时平衡常数;

(2) 若在 298K 将铜粉与 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液共摇动, 计算平衡后 Cu^+ 的浓度(假定 $\gamma_{\pm}=1$);

(3) 在碱性溶液中 O_2 能否使 Ag 氧化? 如果在溶液中加入大量的 CN^- 情况又怎样? 已知: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^- \quad \varphi^* = 0.31\text{V}$ 。

28. 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{NaOH}(b)|\text{HgO}|\text{Hg}$ 在 25°C 时 $E = 0.9255\text{V}$ 。若 $\varphi^\ominus(\text{HgO}|\text{Hg}) = 0.976\text{V}$ ，试求水的离子积。

29. (1) 由电极 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 和 $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$ 在 25°C 时的标准电极电势值求 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+|\text{Cu})$ ，并计算反应 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ 的平衡常数；

(2) 作出电极 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}|\text{Cu}^+$ 的 $\varphi\text{-lg}a$ 图，利用此图比较有金属铜存在时 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的稳定性。

30. 下表列出 25°C 下电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{HBr}|\text{AgBr}|\text{Ag}$ 的电动势实验数据：

$c(\text{HBr}) \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	4.042	8.444	13.55	18.50	23.96	37.19
E/V	0.4783	0.4364	0.4124	0.3967	0.3838	0.3617

(1) 用适当外推法求电池的标准电动势 E^\ominus ；

(2) 计算 $0.001850\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HBr 溶液的离子平均活度系数 γ_{\pm} ，并与 Debye-Huckel 极限公式计算结果对比；

(3) 计算 AgBr 的溶度积(所需数据自行查阅)。

31. 25°C 时电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101315\text{Pa})|\text{稀 H}_2\text{SO}_4|\text{Au}_2\text{O}_3|\text{Au}$ 的电动势 $E = 1.362\text{V}$ ；

(1) 已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{K}) = -237.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 25°C 时 Au_2O_3 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ；

(2) 问在该温度下 O_2 的逸度等于多少才能使 Au_2O_3 与 Au 呈平衡？

第十章 电极过程动力学

在第九章我们详细地讨论了可逆电池及可逆电极,这部分内容属于热力学范畴。它要求电路中 $I \rightarrow 0$,此时电极上的反应才是可逆的,因此以上所说的电极电势严格来说是可逆电极电势或平衡电极电势,用符号 φ 表示,此外下标“r”代表可逆以与本章所讨论的电极电势相区别。研究可逆电极的规律对于处理热力学问题以及解决许多实际生产和科研问题是十分有益的,关于这一点已在上一章中作了较详细的介绍。

然而在具体的电化学过程中,不论是把电能转变成化学能,还是把化学能转变成电能,即不论是电解池还是电池,都不可能在没有电流通过的情况下运行,因为 $I \rightarrow 0$ 意味着没有任何生产价值。因此,实际过程中的电极是有电流通过的,即实际的电极过程是不可逆电极过程,这种情况下的电极电势叫不可逆电极电势,用符号 φ_{ir} 表示,下标“ir”代表不可逆。

对于同一个电极,当有电流通过时的实际电势 φ_{ir} 与可逆电势 φ 有怎样的关系;当一个系统中有多电极(例如 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}, \text{Cd}^{2+}|\text{Cd}, \text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ 和 $\text{O}_2|\text{OH}^-$ 等)同时可能作为阴极或阳极时,究竟实际的阴极或阳极是哪个电极。这是本章所要解决的两个主要问题。这些问题都与电极上实际电流的大小、电极反应的阻力以及快慢有关,所以不再是热力学问题而主要是动力学问题。

第一节 电极的极化与超电势的产生

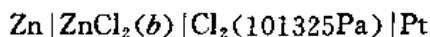
一、电极的极化

在不可逆电极过程中,有电流通过电极,此时的电极电势与可逆电极电势不同,这种电极电势偏离平衡值的现象称为电极的极化。

原则上讲,电极发生极化的原因是因为当有电流通过时,电极上必然发生一系列以一定速度进行的过程,这些过程都或多或少地存在着阻力,要克服这些阻力,相应地需要一定的推动力,表现在电极电势上就出现这种偏离。根据产生极化的具体原因不同,通常可将极化分为三类:浓差极化、电化学极化和电阻极化。其中电阻极化是指,有电流通过时在电极表面生成一层氧化物薄膜或其他物质,从而增大了电阻。这种情况并非每个电极都有,没有普遍意义,因此以下只讨论浓差极化和电化学极化。

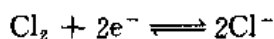
1. 浓差极化

当无电流通过时,电极处于平衡状态,电池中的溶液是均匀的,同一个溶液的浓度处处相等。如有一定的电流流过电极,电极反应不管是产生离子还是消耗离子,总会造成电极附近溶液的浓度与溶液本体(指离开电极较远、浓度均匀的溶液)的浓度不同。例如下述电池:



为了方便起见,假设 ZnCl_2 溶液中的活度系数 $\gamma_{\pm} \approx 1$ 。当是可逆电池时, $I \rightarrow 0$, 此时阴极和阳极均是可逆电极。

阴极:



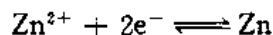
所以

$$\varphi_{\text{r,阴}} = \varphi_{\text{阴}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{b(\text{Cl}^-)}{b^{\ominus}} \right)^2$$

即

$$\varphi_{\text{r,阴}} = \varphi_{\text{阴}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{b(\text{Cl}^-)}{b^{\ominus}} \quad (10-1)$$

阳极:



所以

$$\varphi_{\text{r,阳}} = \varphi_{\text{阳}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{b(\text{Zn}^{2+})}{b^{\oplus}} \quad (10-2)$$

如果上述电池以一定的电流放电,在阴极上将以一定的速率产生 Cl^- , 不断产生的 Cl^- 不可能随时扩散到溶液本体中去,于是阴极附近的 Cl^- 浓度 $b'(\text{Cl}^-)$ 将大于溶液本体浓度,即 $b'(\text{Cl}^-) > b(\text{Cl}^-)$ 。这种情况相当于阴极上的金属 Pt 不是插在浓度为 $b(\text{Cl}^-)$ 的溶液中而是插在另外一个浓度为 $b'(\text{Cl}^-)$ 的溶液里,所以此时的电极电势应为

$$\varphi_{\text{i,阴}} = \varphi_{\text{阴}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{b'(\text{Cl}^-)}{b^{\ominus}}$$

与式(10-1)相比较可知 $\varphi_{\text{i,阴}} < \varphi_{\text{r,阴}}$ 。这种当有电流通过时,由于电极附近与溶液本体间的浓差而产生的极化就叫做浓差极化。

同样,当有电流通过时,阳极上产生的 Zn^{2+} 不能及时扩散出去,结果使得金属 Zn 附近溶液中的 Zn^{2+} 浓度高于溶液本体, $b'(\text{Zn}^{2+}) > b(\text{Zn}^{2+})$ 。于是

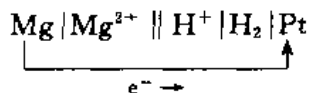
$$\varphi_{\text{i,阳}} = \varphi_{\text{阳}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{b'(\text{Zn}^{2+})}{b^{\oplus}}$$

与式(10-2)相比较得 $\varphi_{\text{i,阳}} > \varphi_{\text{r,阳}}$ 。

对于其他任意电极,同样可进行类似的讨论。由此可以看出,浓差极化的结果使阴极的电极电势降低而使阳极的电极电势升高。要想削弱这种极化,减小浓差极化的程度,就应设法减小电极附近的浓度与溶液本体浓度的差异,一般采用加强机械搅拌的办法。另外,升高温度也可减弱浓差极化。

2. 电化学极化

电化学极化也称为活化极化。一个电极在无电流通过的可逆情况下,在金属与溶液的界面处形成了稳定的双电层,此时电极上有一定的带电程度,建立了相应的电极电势 φ 。当有电流通过时,这种双电层结构被破坏,于是会改变电极上的带电程度,从而使 φ_{i} 偏离 φ 。例如电池



当以一定电流放电时,电子便经导线以一定速度流到 Pt 上,但在 Pt-溶液界面处的 H^+ 还原反应并不能以同样的速度及时消耗掉这些电子。于是,与平衡状况相比,Pt 金属上有了多余的电子,此时的电极电势便低于平衡值,即 $\varphi_{\text{i,阴}} < \varphi_{\text{r,阴}}$ 。在阳极上,电子以一定速度离开金属 Mg,但是 Mg 的氧化反应却不能以同样的速度及时补充流走的电子。于是,与平衡状况相比,Mg 金属上有了多余的正电荷,此时的电极电势便高于平衡值,即 $\varphi_{\text{i,阳}} >$

φ_{eq} 。这种极化就是电化学极化,由以上分析可知,它产生的原因是由于当有电流通过时,电极反应存在阻力,致使无法及时补充或消耗两电极上由于电流所造成的电荷变化。即电化学极化是由电极反应的动力学因素而引起的。要想减小电化学极化的程度,就必须设法减小电极反应的阻力,提高反应速率。例如在使用金属铂作惰性电极时,总是电镀上一层绒状的铂黑,就是为了加速电极反应的速率,以减小电化学极化。

由以上分析还可以看出,与浓差极化类似,电化学极化的结果使阴极的电极电势降低,使阳极的电极电势升高。应该指出,一般说来,除 Fe, Co, Ni 等少数金属的离子以外,通常金属离子在阴极上析出时电化学极化的程度都很小。相比之下,有气体参与电极反应时,电化学极化的程度都很大,因而气体电极的极化是不容忽略的。

当有电流通过一个电极时,浓差极化和电化学极化同时存在,兼而有之,此时的电极电势对其平衡值的偏离是两种极化的总结果。综上所述,可以得出如下结论:不论电极极化的产生原因如何,作为极化的结果,总是毫无例外地使阴极的电势降低,使阳极的电势升高。这个结论不仅适用于电池,也适用于电解池。根据电极电势的意义,阴极电势降低意味着阴极上发生还原反应的趋势减小,阳极电势升高意味着阳极发生氧化反应的趋势减小。因此,不论阴极或阳极,极化都是电极为了克服过程的阻力所付出的代价,结果使得电极过程更难于进行。即极化程度越大,阴极上的还原反应越难于进行,阳极上的氧化反应越难于进行。这就是极化的全部意义。

二、超电势

当有电流通过时,电极被极化,此时的电极电势与可逆电极电势相差越大,表明极化的程度越大。因此用 $|\varphi_r - \varphi|$ 来度量电极的极化程度,将其称为超电势,意思是“实际电势与平衡电势的差值”。超电势用符号 η 表示,即

$$\eta = |\varphi_r - \varphi| \quad (10-3)^*$$

由于阴极极化后电势降低,所以阴极的超电势可记作

$$\eta_{阴} = \varphi - \varphi_r \quad (10-4)$$

而阳极的超电势则记作

$$\eta_{阳} = \varphi_r - \varphi \quad (10-5)$$

式(10-3)~(10-5)中的超电势是指浓差极化与电化学极化共同作用的结果,即

$$\eta = \eta_{浓} + \eta_{电} \quad (10-6)$$

其中 $\eta_{浓}$ 和 $\eta_{电}$ 分别是浓差极化和电化学极化所引起的电势偏离,分别叫浓差超电势和电化学超电势。如果电极上还存在着电阻极化,上式中还应加上一项。除非进行专门电极研究之外,一般使用电极时只关心 η ,而不关心 $\eta_{浓}$ 和 $\eta_{电}$ 。

影响超电势的因素很多,如电极材料、电极的表面状态、电流密度、温度、电解质溶液的浓度等。对于一个指定的电极,在 298.15K 时其超电势决定于电流密度,即决定于电极的使用情况,电流越大,则超电势越高。

测量超电势实际上就是测量有电流通过时的电极电势 φ_r ,测量装置如图 10-1 所示。将待测电极 1 与辅助电极 2 组成电解池。当与外接电源接通时便有电流通过,电流值可从电流计 A 读出,电流大小可通过调节电阻 R 进行控制。当电流确定之后,电极 1 的电极电

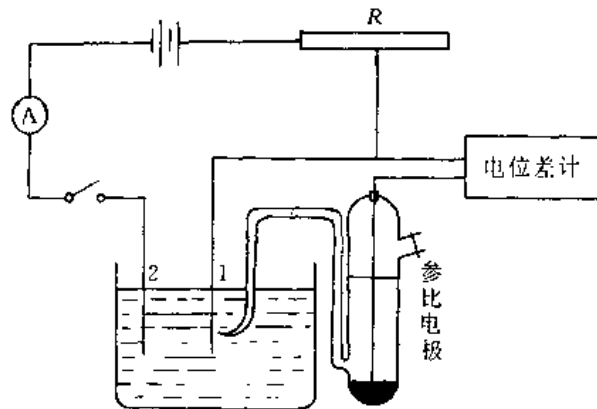


图 10-1 测定超电势的装置

势有定值。为了进行测定,选用一个参比电极(如甘汞电极)与待测电极 1 配成电池。利用电位差计测出该电池的电动势。由于参比电极的电势已知,由此即可算出待测电极 1 极化时的电势 φ_i ,该值与平衡值之差就是在此电流密度下的超电势。通过调节 R ,改变电流密度 j ,重复上述实验,便可得到一系列电流密度下的超电势。当待测电极作阴极时,以电流密度 j 为纵坐标,以电极电势 φ_i 为横坐标,将测量结果画成图 10-2(a)中的曲线;当待测电极作阳极时,测量结果如图 10-2(b)所示。这一实验测定结果与以上对极化进行分析所得

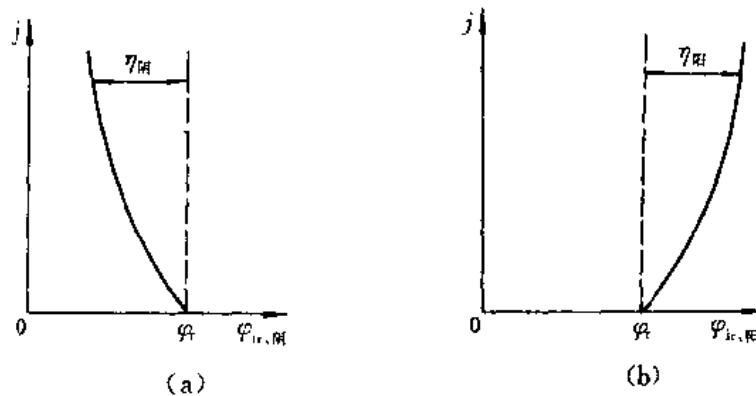


图 10-2 电极的极化曲线

出的结论是一致的。大量的测定结果表明,一般析出金属的超电势较小,而析出气体(特别是 H_2 和 O_2)的超电势较大。表 10-1 列出了 H_2 , O_2 和 Cl_2 在一些金属上的超电势值。由表中数据可以看出, O_2 析出时的超电势最大。一般情况下, O_2 较难从阳极上析出,超电势较高是重要原因之一。另外,在同样的电流密度下,同一种气体在不同金属上的超电势可能相差很大。例如当电流密度为 $1000 A \cdot m^{-2}$ 时 H_2 在 Zn 上的超电势是 1.06V,但在 Au 上却只有 0.1V,这说明在 Au 上出氢很容易,而在 Zn 上则很困难,需要很高的超电势才会

产生 H_2 。了解这些规律对于分析和解决许多实际问题是很有帮助的。

在气体超电势的研究中,以 H_2 的研究最为充分。早在 1905 年, Tafel(塔菲尔)就在实验基础上提出经验公式,表示氢超电势与电流密度的定量关系,称为 Tafel 公式,

$$\eta = a + b \lg(j) \quad (10-7)'$$

其中 (j) 是电流密度的数值, a 和 b 是常数。 a 代表在单位电流密度下超电势的大小,它与电极材料、电极表面状态、溶液浓度及温度有关; b 是直线 $\eta - \lg(j)$ 的斜率,代表超电势对于电流密度的敏感程度,对于大多数金属 b 值约为 $0.12V$ 。这就意味着电流每增加 10 倍,超电势约增加 $0.12V$ 。表 10-2 列出部分金属上氢超电势的 Tafel 常数。

表 10-1 298.15K 时 H_2 、 O_2 、 Cl_2 在不同金属上的超电势 η/V

电 极		电 流 密 度/ $A \cdot m^{-2}$			
		10	100	1000	10000
H_2 ($1mol \cdot dm^{-3}$) (H_2SO_4)	Ag	0.097	0.13	0.3	0.48
	Au	0.017	—	0.1	0.24
	石墨	0.002	—	0.32	0.60
	Ni	0.14	0.3	—	0.56
	Pt(光滑)	0.0000	0.16	0.29	0.68
	Pt(铂黑)	0.0000	0.030	0.041	0.048
	Zn	0.48	0.75	1.06	1.23
O_2 ($1mol \cdot dm^{-3}$) (KOH)	Ag	0.58	0.73	0.98	1.13
	Au	0.67	0.96	1.24	1.63
	Cu	0.42	0.58	0.66	0.79
	石墨	0.53	0.90	1.06	1.24
	Ni	0.36	0.52	0.73	0.85
	Pt(光滑)	0.72	0.85	1.28	1.49
	Pt(铂黑)	0.40	0.52	0.64	0.77
Cl_2 (饱和 NaCl)	石墨	—	—	0.25	0.53
	Pt(光滑)	0.008	0.03	0.054	0.236
	Pt(铂黑)	0.006	—	0.026	—

应该指出,当电流密度很小时, H_2 的超电势就不再服从 Tafel 公式。按照公式,当 $j \rightarrow 0$ 时, $\eta \rightarrow -\infty$,这是不可能的。实际上当 $j \rightarrow 0$ 时, $\eta \rightarrow 0$ 。例如,将 H_2 在 Fe 上的超电势实测数据如图 10-3 所示,曲线 ABC 与 η 轴交点的坐标即为常数 a 值。其中 AB 段为直线,服从 Tafel 公式。BC 段明显弯曲,表明当电流密度小于 B 点的电流密度时 Tafel 公式已不成立。直线 AB 的延长线交 $\lg(j)$ 轴于 j_0 ,此交点所对应的电流密度 $j_0 = 10^{-5.5} A \cdot cm^{-2}$,称为交换电流密度,也称交换电流。

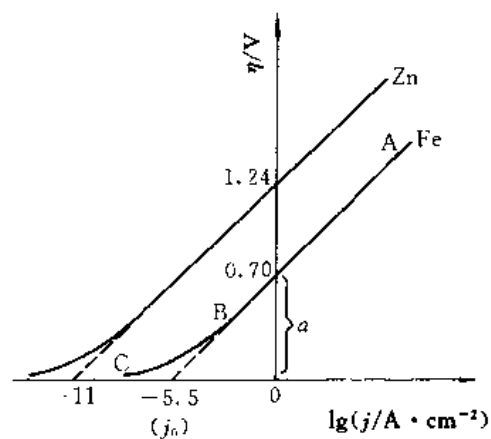
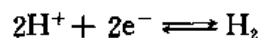


图 10-3 H_2 的超电势与电流密度的关系

表 10-2 一些金属上氢超电势的 Tafel 常数 ($T=293\text{K}$, j 的单位 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

金 属	酸 性 溶 液		碱 性 溶 液	
	a/V	b/V	a/V	b/V
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12
Al	1.00	0.10	0.64	0.14
Au	0.40	0.12	—	—
Ca	1.40	0.12	1.05	0.16
Co	0.62	0.14	0.60	0.14
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11
Hg	1.41	0.114	1.54	0.11
Mn	0.8	0.10	0.90	0.12
Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Pb	1.56	0.11	1.36	0.25
Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
W	0.43	0.10	—	—
Zn	1.24	0.12	1.20	0.12

表面看来,交换电流相当于 $\eta=0$ 时的电流密度。其实不然,因为当 $\eta=0$ 时,表观上无净的电流通过电极,电流密度为零。电极上的反应总是在正反两个方向上同时进行的,即



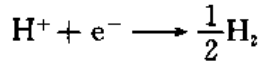
在极化的情况下,一个方向上的反应为主,另一个方向上的反应为次,即两个反应速率不同。此时电极上的电流实际上是两个方向的电流之差。当 $\eta=0$ 时,两个方向的反应达平衡,等速进行,此时的净电流为零,两个方向上的电流恰好相等但却不为零,这就是以上所说的交换电流 j_0 。由此可见,交换电流就是当电极处于平衡状态(即不被极化)时,发生在同一电极上的还原反应的绝对电流密度或氧化反应的绝对电流密度,因此 j_0 与电极反应的可逆性有关,它是当电极平衡时单向电极反应速率的一种标志。 j_0 很大,则表明在宏观上“静止不变”的电极,但它上面的氧化反应和还原反应却都以很高的速率进行。实验指出,在各种电极上氢析出反应的交换电流很不相同,例如在图 10-3 中利用外推法找到了 H_2 在 Zn 上析出的 j_0 为 $10^{-11}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。联系到 Tafel 公式, j_0 与常数 a 直接有关,即 j_0 越小,则 a 值越大,电极就越容易被极化。

借助于 Tafel 公式,人们对氢在阴极上析出的机理进行了研究,从本世纪 30 年代以来这项研究有了很大进展,提出了不同的理论,尽管至今看法尚不统一,但这项研究对于微观动力学的发展是有意义的。

例 10-1 298K 时用 Pb 作电极电解 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 ($\gamma_{\pm}=0.265$)。若在电解过程中把阴极与另一个摩尔甘汞电极相联系,测得电动势 $E=1.0685\text{V}$ 。已知甘汞电极的电极电势 $\varphi_{\text{Hg}}=0.280\text{V}$,试求 H_2 在 Pb 电极上的超电势。

解: 此题是用实验测定阴极的超电势。待测电极 $\text{H}^+(0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.265)|$

$\text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{Pb}$ 在电解池中作阴极,但我们并不知道在它与甘汞电极组成的电池中它是阴极还是阳极,这决定着 E 应该等于 $[\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb})-\varphi_{\text{Hg}}]$ 还是等于 $[\varphi_{\text{Hg}}-\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb})]$ 。为此我们先计算待测电极的平衡电势。



$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) &= -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a(\text{H}^+)} \\ &= \left(-\frac{8.314 \times 298}{96500}\ln\frac{1}{0.2 \times 0.265}\right)\text{V} = -0.0755\text{V}\end{aligned}$$

因为 $\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) < 0$, 极化后实际电势会更负, 而 $\varphi_{\text{Hg}} = 0.280\text{V}$ 。可见, 在直接测量的电池中甘汞电极是阴极, 而待测电极为阳极, 所以

$$\begin{aligned}E &= \varphi_{\text{Hg}} - \varphi_{\text{r}}(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) = 1.0685\text{V} \\ \varphi_{\text{r}}(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) &= \varphi_{\text{Hg}} - 1.0685\text{V} \\ &= 0.280\text{V} - 1.0685\text{V} = -0.789\text{V}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}\eta &= \varphi(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) - \varphi_{\text{r}}(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pb}) \\ &= -0.0755\text{V} - (-0.789\text{V}) = 0.714\text{V}\end{aligned}$$

即 H_2 在 Pb 上的超电势为 0.714V 。表明此时氢电极的实际电势比其平衡值降低了 0.714V 。与平衡值 (-0.0755V) 相比, η 是个很大的数字。这足以说明, 气体电极的极化会对电极电势产生严重影响。

在本例题中, 待测电极在电解池中作阴极, 而在与甘汞电极所组成的电池中它却应该是阳极。在这种情况下, 我们按照式(10-4)计算超电势, 这是因为在有电流通过时, 该电极上实际发生的是还原反应, 应该按阴极计算超电势。可见, 在计算超电势时, 只须指明电极实际上发生的是还原反应还是氧化反应, 不必管它是在电池中工作还是在电解池中工作。

例 10-2 计算在 Fe 电极上自 $a(\text{OH}^-) = 1$ 的 KOH 水溶液中每小时电解出 $100\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 H_2 应将电极电势维持在多大? 已知氢在 Fe 上的 Tafel 常数 $a = 0.76\text{V}$, $b = 0.11\text{V}$, 温度 $T = 293\text{K}$ 。

解: 据反应 $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(101325\text{Pa})$, 电极的平衡电势为

$$\begin{aligned}\varphi &= -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a(\text{H}^+)} \\ &= \frac{RT}{F}\ln\frac{10^{-14}}{a(\text{OH}^-)} \\ &= \left(\frac{8.314 \times 293}{96500}\ln 10^{-14}\right)\text{V} = -0.814\text{V}\end{aligned}$$

为了计算超电势, 应首先求电流密度。由已知的反应速率, 可以求出电流密度

$$j = \frac{I}{A} = \frac{Q/t}{A} = \frac{Q/A}{t}$$

其中 $Q/A = nF/A = \frac{100 \times 10^{-3}}{1} \times 96500\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} = 9650\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

所以 $j = \frac{9650}{3600}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} = 2.68\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

$$\begin{aligned} \eta &= a + b \lg(j/A \cdot \text{cm}^{-2}) \\ &= 0.76\text{V} + (0.11 \times \lg 2.68)\text{V} = 0.81\text{V} \\ \varphi_{\text{r}} &= \varphi - \eta \\ &= (-0.814 - 0.81)\text{V} = -1.62\text{V} \end{aligned}$$

即电极电势应维持在 -1.62V 。

第二节 不可逆情况下的电池和电解池

下面我们讨论实际工作的电池和电解池。在可逆情况下,电池与电解池中 $I \rightarrow 0$,电池的放电过程与电解池的充电过程完全互逆,不仅物质变化互逆而且能量变化也互逆。实际工作的电池和电解池则不然,两者的能量变化是不互逆的。为了搞清实际电池与可逆电池以及实际电解池与可逆电解池的区别,首先应了解几个常用的名词。

一、几个常用名词

1. 电池的电动势

电池也叫电源,其内部同时存在着静电力和非静电力两种作用。静电力是静电场对电荷的作用,在化学电池中非静电力来自化学作用。在电学中把单位正电荷绕闭合回路一周,非静电力对它所做的功定义为电池的电动势。电动势的大小只取决于电池本身的性质。一个指定的电池具有一定的电动势,而与外电路无关。由化学能与电能的转换关系可知

$$E = -\Delta_r G_m / zF$$

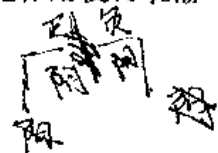
其中 $-\Delta_r G_m$ 是电池内化学反应的化学能,而 zF 是电池所释放的电量,所以电动势是电池释放 1C 电量时化学反应所产生的化学能。在可逆条件下,化学能全部转变成电能,所以电动势是电池放电 1C 时所能提供电能的上限,因此电动势是电池做功本领的标志。由第九章可知,电动势的值可表示为

$$E = \varphi_{\text{r,阴}} - \varphi_{\text{r,阳}}$$

其中 $\varphi_{\text{r,阴}}$ 和 $\varphi_{\text{r,阳}}$ 分别为电池的阴极和阳极的可逆电极电势。对于实际放电的电池,电极电势之差($\varphi_{\text{r,阴}} - \varphi_{\text{r,阳}}$)叫电池的电势。可见,在可逆情况下电池的电势才是电动势,所以人们也常把电动势称为电池的平衡电势。在不可逆情况下,由于极化作用使得 $\varphi_{\text{r,阴}} < \varphi_{\text{r,阴}}$, $\varphi_{\text{r,阳}} > \varphi_{\text{r,阳}}$,因而

$$\varphi_{\text{r,阴}} - \varphi_{\text{r,阳}} < E \quad (10-8)$$

即正常工作的电池的电势小于其电动势。



2. 电池的端电压

电池的端电压也称为工作电压,用符号 $U_{\text{端}}$ 表示,它是指两个电极金属端的电位降。具体说, $U_{\text{端}}$ 等于电池阴极金属端的电位减去阳极金属端的电位。端电压是单位正电荷在外电路中所释放的能量,因此它是从电池获得能量多少的标志。

3. 电解池的外加电压

电解池是耗电装置,外加电压是指为了使它正常进行电解,人们利用外电源在电解池

的两极上所加的电压,用符号 $U_{\text{外}}$ 表示。显然,外加电压不可小于电池的电动势,否则就不是电解而是放电。

4. 电解池的分解电压

为了使某电解质溶液连续不断地发生电解,所必需的最小外加电压叫做分解电压,用符号 $U_{\text{分}}$ 表示。显然, $U_{\text{外}} > U_{\text{分}}$ 是电解必须满足的条件。既然分解电压是最小的外加电压,从理论上讲, $U_{\text{分}}$ 应该等于电动势 E , 所以 E 也称作理论分解电压。实际上,由于极化作用,分解电压总是大于电动势。例如用光亮铂作电极电解 H_2SO_4 溶液的过程中,水的分解电压是 1.67V , 而依照可逆电动势计算仅为 1.23V 。

分解电压应该实验测定。例如用 Pt 作电极电解 HCl 溶液,装置如图 10-4 所示。其中 V 是电压计, A 是电流(单位是 mA)计。通过调节可变电阻 R , 逐渐增加电解池的外加电压,同时记录相应的电流,然后绘制 $I-U_{\text{外}}$ 曲线,如图 10-5。在开始时,外加电压很小,几乎没有电流通过电解池。此后电压增加,电流略有增加,但看不到有明显的电解现象发生。当电压增大到某值以后,电流随电压增加而急剧增加,同时在两电极上分别有 H_2 和 Cl_2 连续不断地析出。电压继续增大,电流直线上升,将此直线反向外推到与电压轴相交,此交点的电压即为分解电压。它是维持电解过程正常进行所需的最小外加电压。

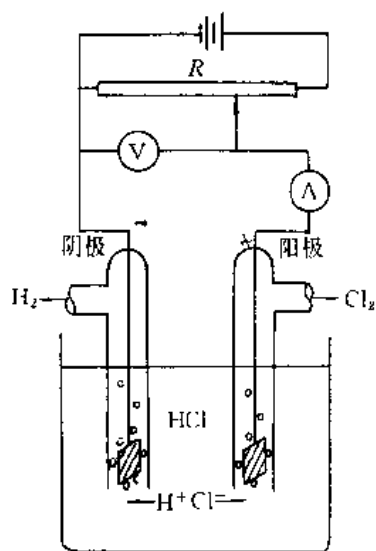


图 10-4 分解电压的测定

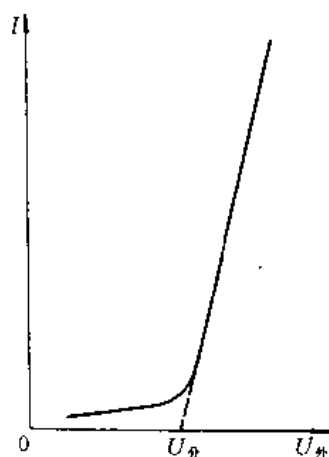


图 10-5 电解池的电流-电压曲线

在图 10-5 中,分解电压 $U_{\text{分}}$ 之前的微小电流叫做残余电流。当刚开始加电压时,电极表面产生了极少量的 H_2 和 Cl_2 , 于是构成了如下电池:



该电动势与外加电压的方向相反,且大小为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+) \cdot a^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)} \quad (10-9)$$

由于电极表面上刚生成的 H_2 和 Cl_2 的压力远远小于大气的压力。气体非但不能离开电极

自由逸出,反而能够溶解到溶液中。由于电极上的产物溶解掉了,需要通过极微小的电流使电极产物得以补充。继续增大电压,电极上继续产生 H_2 和 Cl_2 , $p(H_2)$ 和 $p(Cl_2)$ 不断增大。但此时 $p(H_2)$ 和 $p(Cl_2)$ 仍不足以抵抗外压,所以 H_2 和 Cl_2 仍不能以气泡逸出。据式(10-9)知,电动势 E 将同时不断增大,直到 $p(H_2)$ 和 $p(Cl_2)$ 增加到大气压力时,电极上开始有气泡逸出,电动势 E 达到最大值而不再增加。如果这时再继续增加外加电压就只增加溶液中的电位降,使电流急增。

以上介绍了四个常用的电学量。其中 $U_{\text{端}}$ 和 $U_{\text{外}}$ 是实际工作中人们所最关心的,因为它们直接反映人们从电池中得到多少能量和对电解池消耗多少能量。在可逆情况下,总有如下关系:

$$U_{\text{端}} = U_{\text{外}} = U_{\text{分}} = E \quad (10-10)$$

这是显而易见的,下面我们专门讨论不可逆情况。

二、不可逆情况下电池的端电压和电解池的外加电压

在不可逆情况下电极发生极化。如果只讨论单个电极的极化和超电势,只需指明这一电极实际上是阴极还是阳极,不必区分它是在电池中工作还是在电解池中工作,因为两种情况下的极化曲线均如图 10-2 所示,没有什么区别。但在研究由两个极化电极组成的电化学装置的两极电势差时,却必须区分是电池还是电解池。

对于电池,其电流为 I ,内阻为 R 。以闭合回路中的单位正电荷为对象,则电池的电势 ($\varphi_{\text{正,阴}} - \varphi_{\text{正,阳}}$) 是其总的能量来源, $U_{\text{端}}$ 是其中消耗在外电路上的那一部分,而 IR 是为克服电池内阻所消耗的电位降。据能量守恒原理

$$\varphi_{\text{正,阴}} - \varphi_{\text{正,阳}} = U_{\text{端}} + IR$$

所以
$$U_{\text{端}} = \varphi_{\text{正,阴}} - \varphi_{\text{正,阳}} - IR$$

当 IR 可以忽略不计时,上式可简化成

$$U_{\text{端}} = \varphi_{\text{正,阴}} - \varphi_{\text{正,阳}}$$

与式(10-8)联立可知

$$U_{\text{端}} = \varphi_{\text{正,阴}} - \varphi_{\text{正,阳}} < E \quad (10-11)$$

即,不可逆情况下电池的工作电压总是小于电动势。由于 $\varphi_{\text{正,阴}}$ 和 $\varphi_{\text{正,阳}}$ 均与电流密度有关,所以电池的 $U_{\text{端}}$ 也将随电流密度而改变。根据两极的极化曲线,很容易找到 $U_{\text{端}}-j$ 的具体关系,如图 10-6(a)。由图可以看出,电流密度越大,即电池放电的不可逆程度越高,端电压越小,所能获得的电功越少。

在电解池中,实际的阳极恰是它所对应的电池的阴极,实际的阴极却是电池的阳极,因而电池的电势应为 $\varphi_{\text{正,阳}} - \varphi_{\text{正,阴}}$,此处下标“阳”和“阴”代表电解池的阳极和阴极。对于电解池,外加电压是单位正电荷的总能量来源,其中一部分用于克服电池的电势,其余部分用于克服电解池的内阻 R ,所以

$$U_{\text{外}} = (\varphi_{\text{正,阳}} - \varphi_{\text{正,阴}}) + IR$$

若忽略电解池的内阻,则上式简化为

$$U_{\text{外}} = \varphi_{\text{正,阳}} - \varphi_{\text{正,阴}}$$

由于极化的结果总是使得阳极电势升高,阴极电势降低,所以上式右端的差值总是大于平

衡值的差值,即大于电动势,所以上式可写作

$$U_{\text{外}} = \varphi_{\text{正,用}} - \varphi_{\text{正,阴}} > E \quad (10-12)'$$

此式表明,在不可逆情况下,电解池的外加电压总是大于电池的电动势,并且 $U_{\text{外}}$ 的大小与电流密度有关,具体关系如图 10-6(b) 所示。由图可知,电解池在工作时,所通过的电流密度越大,即不可逆程度越高,两电极上所需要的外加电压越大,消耗掉的电功也越多。

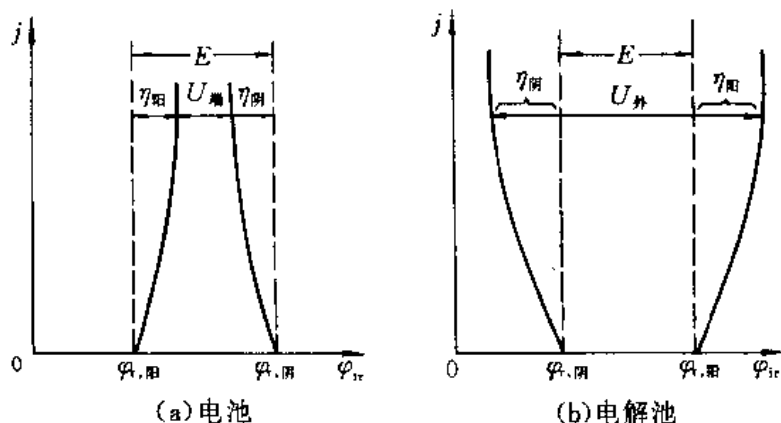


图 10-6 电池的端电压、电解池的外加电压与电流密度的关系

由以上讨论可以看出,在不可逆情况下,由于电极极化,使用电池时人们得到的电功减少,电解时所消耗的电功增多,因此,从能源角度来讲,超电势的存在是不利的。尽管如此,超电势也常给人类带来好处。人们可以利用各种电极的超电势不同,使得某些本来不能在阴极上进行的还原反应也能顺利地阴极上进行。例如,可在阴极上电镀 Zn, Cd, Ni 等而不会有氢气析出。在为铅蓄电池充电时,如果氢没有超电势,我们就无法使铅沉积到电极上,只会冒出氢气。另外,人们正是利用了浓差极化现象,提出了分析化学中常用的极谱分析方法。

第三节 电解池中的电极反应

在一个指定的电解池中,每一种离子从溶液中析出时都有它所对应的电极。 H^+ 在阴极上析出 H_2 时的电极是 $\text{H}^+ | \text{H}_2 (101325\text{Pa})$, OH^- 在阳极上析出 O_2 时的电极为 $\text{O}_2 (101325\text{Pa}) | \text{OH}^-$, Cu^{2+} 在阴极上析出 Cu 时的电极为 $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ 等,这些电极的电极电势称为相应物质的析出电势。例如对于 $a(\text{Cu}^{2+})=1$ 的 CuSO_4 溶液, $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ 的电极电势为 0.337V ,我们就说 Cu(或 Cu^{2+})的析出电势为 0.337V ,记作 $\varphi(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})=0.337\text{V}$ 。

某物质的析出电势是指它所对应的电极的实际电极电势。在一定温度下析出电势既与溶液的浓度有关,也与超电势有关。因而析出电势是我们在前而所提到的 $\varphi_{\text{正}}$,而不是 φ° 和 φ 。

一个溶液中通常含有许多种离子,各种物质的析出电势一般并不相同。根据式(10-12)可知外加电压与析出电势的关系为

$$U_{\text{外}} = \varphi_{\text{ir,阳}} - \varphi_{\text{ir,阴}}$$

所以,在阳极上析出电势越低、阴极上析出电势越高,则需要的外加电压越小。因此当电解池的外加电压从零开始逐渐增大时,在阳极上总是析出电势较低的物质先从电极上析出,即按照析出电势从小到大的顺序依次析出。若 A, B, C 三种物质的析出电势具有如下关系:

$$\varphi_{\text{ir,A}} < \varphi_{\text{ir,B}} < \varphi_{\text{ir,C}} \quad (10-13)^*$$

则随电压逐渐增大,首先析出 A, 然后析出 B, 最后析出 C。而在阴极上则是析出电势较高的物质先析出来,即按照析出电势从大到小的顺序依次析出。若 M, N, P 三种物质的析出电势具有如下关系:

$$\varphi_{\text{ir,M}} > \varphi_{\text{ir,N}} > \varphi_{\text{ir,P}} \quad (10-14)^*$$

则随电压逐渐增大,首先析出 M, 然后析出 N, 最后析出 P。当溶液中的 M^+ 开始在阴极上沉积以后, M^+ 的浓度逐渐减小,析出电势 $\varphi_{\text{ir,M}}$ 随之逐渐降低。当满足关系

$$\varphi_{\text{ir,M}} = \varphi_{\text{ir,N}} \quad (10-15)$$

时, N^+ 离子即开始在阴极上析出。

某溶液中,若两种金属的析出电势相差较大,当后一种离子开始在阴极上沉积时,先析出离子在溶液中的残留量已相当少,人们常利用这一原理将金属离子彼此分离。为了有效地将两种离子分开,两种金属的析出电势至少应相差 0.2V 左右。例如溶液中有 Cu^{2+} 及其他金属离子,设 Cu^{2+} 先析出。由 Nernst 公式可知,当 Cu^{2+} 浓度降至原浓度的 1/10 时,析出电势减小约 0.03V。换言之,外加电压须再增加至少 0.03V 才能使电解继续进行。当 Cu^{2+} 浓度降至原浓度的 1/100 时,外加电压须增加至少 0.06V,依次类推。当外加电压增加 0.2V 时,溶液中 Cu^{2+} 的浓度约为原浓度的 10^{-7} ,可以认为 Cu^{2+} 已全部沉积出来。此时可将阴极取出称量,由阴极重量的增加可计算出原溶液中 Cu^{2+} 的含量。然后调换另一新的电极,增加电压,使他种金属离子继续沉积出来。

当两种金属的析出电势相等或近似相等时,二者将在阴极上同时析出形成合金。例如某溶液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的析出电势相差约 1V,若逐渐增大外加电压,则二者几乎能完全分离。但若在溶液中加入 CN^- ,使其成为络离子溶液 $[\text{Cu}(\text{CN})_5]^-$ 和 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$,即改变了析出电极。两种络离子的析出电势较为接近,结果使 Cu 和 Zn 同时析出形成合金。如果进一步控制温度和 CN^- 的浓度,则可以得到不同组成的黄铜合金。

当外加电压缓慢地逐渐增加时,溶液中的多种离子将按照顺序依次在电极上析出,以上我们所讨论的均属这种情况。但是如果一开始就给电解池加以很高的电压,此电压高于阳极上最高析出电势与阴极上最低析出电势之差,则会出现几种物质同时从电极上析出,情况就复杂了。

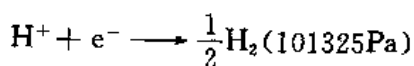
例 10-3 在 298.15K 时以 Pt 作电极电解某 $0.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液。如果 H_2 在 Pt 和 Cu 上的超电势分别为 0 和 0.230V,金属离子析出的超电势可以忽略, CuSO_4 溶液的 $\gamma_{\pm} = 0.066$ 。

(1) 试回答,当外加电压逐渐增加时,为什么在阴极上首先析出 Cu?

(2) 试计算,当氢气开始从阴极上冒出时,溶液中 Cu^{2+} 的浓度还有多大?

解: (1) 溶液中可能在阴极上沉积的离子只有 H^+ 和 Cu^{2+} 两种,析出电势较高的应先

析出。以下分别算出 H_2 和 Cu 的析出电势。



$$\begin{aligned}\varphi_{ir}(H^+ | H_2 | Pt) &= \varphi_r(H^+ | H_2 | Pt) - \eta \\ &= \varphi_r(H^+ | H_2 | Pt) \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(H^+)} \\ &= \left(\frac{2.303 \times 8.314 \times 298.15}{96500} \lg a(H^+) \right) V \\ &= 0.05916 \lg 10^{-7} V = -0.414 V\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}Cu^{2+} + 2e^- &\longrightarrow Cu \\ \varphi_{ir}(Cu^{2+} | Cu) &= \varphi_r(Cu^{2+} | Cu) - \eta \\ &= \varphi_r(Cu^{2+} | Cu) = \varphi^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(Cu^{2+})} \\ &= \left(0.337 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{0.5 \times 0.066} \right) V = 0.293 V\end{aligned}$$

由于

$$\varphi_{ir}(Cu^{2+} | Cu) > \varphi_{ir}(H^+ | H_2 | Pt)$$

即 Cu 的析出电势较高, 所以 Cu 首先在阴极上析出。

(2) H_2 在 Cu 上的析出电势为

$$\begin{aligned}\varphi_{ir}(H^+ | H_2 | Cu) &= \varphi_r(H^+ | H_2 | Cu) - \eta \\ &= (-0.414 - 0.230) V = -0.644 V\end{aligned}$$

当 H_2 开始冒出时, 必满足

$$\varphi_{ir}(H^+ | H_2 | Cu) = \varphi_{ir}(Cu^{2+} | Cu)$$

即

$$-0.644 = 0.337 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{a(Cu^{2+})}$$

解得

$$a(Cu^{2+}) = 6.76 \times 10^{-34}$$

所以 Cu^{2+} 的残留浓度约为 $b(Cu^{2+}) = 6.76 \times 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这表明, 当阴极上开始冒氢气时, 溶液中的 Cu^{2+} 已几乎全部沉积。

例 10-4 某溶液中含 KBr 和 KI 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 今将溶液放于带有 Pt 电极的多孔磁杯内, 将杯再放在一个较大的器皿中, 器皿内有一 Zn 电极和大量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $ZnCl_2$ 溶液。设 H_2 在 Zn 上的超电势是 $0.70 V$, O_2 在 Pt 上的超电势是 $0.45 V$ 。如果不考虑液接电势, 并且 Zn, I_2 和 Br_2 的析出超电势很小, 可以忽略。在 $298.15 K$ 时进行电解, 试计算

(1) 析出 99% 的碘时所需的外加电压;

(2) 析出 99% 溴时所需的外加电压。

(3) 当开始析出氧气时溶液中 Br^- 的浓度为多少? (计算时所需的标准电极电势值请自行查阅)。

解: 由于本题未指明溶液中离子的活度系数, 所以只能近似作为理想溶液处理。由所给条件可知, 在电解池中, Pt 电极是阳极, Zn 电极是阴极。

在阳极上可能析出的物质有 I_2 , Br_2 和 O_2 , 它们的析出电势分别为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{析}}(I_2|I^-) &\approx \varphi_{\text{平}}(I_2|I^-) = \varphi^\circ(I_2|I^-) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(I^-) \\ &= \varphi^\circ(I_2|I^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{b(I^-)}{b^*} \\ &= (0.536 - 0.05916 \lg 0.1) \text{V} = 0.595 \text{V} \\ \varphi_{\text{析}}(Br_2|Br^-) &\approx \varphi_{\text{平}}(Br_2|Br^-) \\ &= \varphi^\circ(Br_2|Br^-) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(Br^-) \\ &= (1.065 - 0.05916 \lg 0.1) \text{V} = 1.125 \text{V} \\ \varphi_{\text{析}}(O_2|OH^-) &= \varphi_{\text{平}}(O_2|OH^-) + \eta \\ &= \varphi^\circ(O_2|OH^-) - \frac{RT}{4F} \ln a^4(OH^-) + \eta \\ &= (0.401 - 0.05916 \lg 10^{-7} + 0.45) \text{V} \\ &= 1.261 \text{V}\end{aligned}$$

所以在阳极上最先析出 I_2 , 然后析出 Br_2 , 最后析出 O_2 。

在阴极上可能沉积的离子有 Zn^{2+} 和 H^+ , 析出电势分别为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{析}}(Zn^{2+}|Zn) &\approx \varphi_{\text{平}}(Zn^{2+}|Zn) \\ &= \varphi^\circ(Zn^{2+}|Zn) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(Zn^{2+})} \\ &= \left(-0.763 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.1 \right) \text{V} = -0.793 \text{V} \\ \varphi_{\text{析}}(H^+|H_2) &= \varphi_{\text{平}}(H^+|H_2) - \eta \\ &= \frac{RT}{F} \ln a(H^+) - \eta \\ &= (0.05916 \lg 10^{-7} - 0.70) \text{V} = -1.114 \text{V}\end{aligned}$$

所以在阴极上先析出 Zn , 后析出 H_2 。

(1) 当已析出 99% 的 I_2 时, $a(I^-) = b(I^-)/b^* = 0.1 \times 0.01 = 0.001$, 所以此时阳极电势为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{析}}(I_2|I^-) &= \varphi^\circ(I_2|I^-) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(I^-) \\ &= (0.536 - 0.05916 \lg 0.001) \text{V} = 0.713 \text{V}\end{aligned}$$

由于阴极的 $ZnCl_2$ 溶液是大量的, 可近似认为在析出 99% 的 I_2 的过程中 Zn^{2+} 的浓度无太大变化, 故阴极上 Zn 的析出电势没变:

$$\varphi_{\text{析}}(Zn^{2+}|Zn) = -0.793 \text{V}$$

所以

$$\begin{aligned}U_{\text{析}} &= \varphi_{\text{析}}(I_2|I^-) - \varphi_{\text{析}}(Zn^{2+}|Zn) \\ &= 0.713 \text{V} - (-0.793 \text{V}) = 1.506 \text{V}\end{aligned}$$

(2) 当已析出 99% Br_2 时, 阳极溶液中

$$a(Br^-) = 0.1 \times 0.01 = 0.001$$

于是阳极电势为

$$\begin{aligned}\varphi_{ir}(\text{Br}_2|\text{Br}^-) &= \varphi^\ominus(\text{Br}_2|\text{Br}^-) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(\text{Br}^-) \\ &= (1.065 - 0.05916 \lg 0.001) \text{V} = 1.242 \text{V}\end{aligned}$$

阴极电势仍近似为

$$\varphi_{ir}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.793 \text{V}$$

所以

$$\begin{aligned}U_{\#} &= \varphi_{ir}(\text{Br}_2|\text{Br}^-) - \varphi_{ir}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) \\ &= 1.242 \text{V} - (-0.793 \text{V}) = 2.305 \text{V}\end{aligned}$$

(3) 当氧气开始在阳极上析出时,应满足关系

$$\varphi_{ir}(\text{Br}_2|\text{Br}^-) = \varphi_{ir}(\text{O}_2|\text{OH}^-)$$

即

$$\varphi^\ominus(\text{Br}_2|\text{Br}^-) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(\text{Br}^-) = \varphi_{ir}(\text{O}_2|\text{OH}^-)$$

$$1.065 - 0.05916 \lg a(\text{Br}^-) = 1.261$$

解得

$$a(\text{Br}^-) = 4.85 \times 10^{-4}$$

所以

$$b(\text{Br}^-) = 4.85 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

即 O_2 开始析出时,溶液中 Br^- 的残留浓度为 $4.85 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

习 题

1. 用 Pb 为电极电解 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\gamma_{\pm} = 0.265$), 若在电解过程中,把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连接时,测得 $E = 1.0685 \text{V}$, 试求 H_2 在 Pb 极上的超电势。

2. 在含有 CdSO_4 溶液的电解池两极间施加电压,并测定相应的电流,所得数据如下:

$U_{\#}/\text{V}$	0.5	1.0	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3.0
I/A	0.002	0.004	0.007	0.008	0.028	0.069	0.110	0.192

试求 CdSO_4 溶液的分解电压。

3. 用间接方法算得 25°C 时反应 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -236.65 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试问在 25°C 时,非常稀的硫酸溶液的分解电压是多少? 设用的是可逆电极,并且溶液搅拌得很好。

4. 某溶液中含 Ag ($a = 0.05$), Fe^{2+} ($a = 0.01$), Cd^{2+} ($a = 0.001$), Ni^{2+} ($a = 0.1$), H^+ ($a = 0.001$), 又已知 H_2 在 Ag, Ni, Fe, Cd 上的超电势分别为 0.20V , 0.24V , 0.18V , 0.30V 。当外加电压从 0 开始逐渐增加时,在阴极上发生什么变化?

5. 按原始浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Ag}^+$ 和 $0.25 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCN}$ 来配制溶液,在溶液中形成络离子 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, 其离解常数 $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-19}$, 试计算在该溶液中 Ag^+ 的浓度以及 Ag^+ 的析出电势。假定活度系数等于 1。

6. 当电流密度为 $0.1 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, H_2 和 O_2 在 Ag 电极上的超电势分别为 0.87V 和 0.98V 。今将两个 Ag 电极插入 $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 溶液中,通电使发生电解反应。若电流密度为 $0.1 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 问电极上首先发生什么反应? 此时外加电压为多大?

7. 在 $0.5 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CuSO}_4$ 及 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中,使 Cu 镀到 Pt 板上,若 H_2 在 Cu 上超电势为 0.23V , 问当外加电压增加到有 H_2 在电极上析出时,溶液中所剩余 Cu^{2+} 的浓度为多少?

8. 298K, 101325Pa 时以 Pt 为阴极, C(石墨)为阳极, 电解含有 FeCl_2 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 CuCl_2 ($0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的溶液。若电解过程中不断搅拌溶液, 并设超电势均可忽略不计。试问:

- (1) 何种金属先析出?
- (2) 第二种金属析出时, 至少需加多大电压?
- (3) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为若干?

9. 某溶液中含 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CdSO}_4$, $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。把该溶液放在两个 Pt 电极之间, 用低电流密度进行电解, 同时均匀搅拌。试问:

- (1) 哪一种金属将首先在阴极沉积出来?
- (2) 当另一金属开始沉积时, 溶液中先析出的那一种金属所剩余的浓度为多少?

已知 25°C 时 $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.76\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.40\text{V}$ 。

10. 求在 Fe 电极上自 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 水溶液中每小时电解出氢 $100 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时应维持的电极电势值。已知 Tafel 常数 $a = 0.76\text{V}$, $b = 0.11\text{V}$ (Tafel 公式中 j 的单位为 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

11. 工业上常用铁为阴极, 石墨为阳极, 电解 25% 的 NaCl 溶液来获得 Cl_2 (气) 和 NaOH 溶液, 电解液不断地加到阳极区, 然后经过隔膜进入阴极区。若某电解槽的内阻为 0.0008Ω , 外加电压为 4.5V , 电流强度为 2000A , 每小时从阴极区流出溶液为 27460g , 其中含 NaOH 10%, NaCl 13%。已知电池 $\text{H}_2(p^\circ)|\text{NaOH}(10\%), \text{NaCl}(13\%) || \text{NaCl}(25\%)|\text{Cl}_2(p^\circ)$ 的电动势为 2.3V , 试问:

- (1) 该生产过程的电流效率为多少?
- (2) 该生产过程的能量效率(即生产一定量产品, 理论上所需的电能与实际消耗的电能之比)为多少?
- (3) 该电解池中用于克服内阻及用于克服极化的电位降各为多少?

12. 要自某溶液中析出 Zn 直至溶液中 Zn^{2+} 浓度不超过 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时在析出 Zn 的过程中不会有 H_2 逸出, 则溶液的 pH 至少为多少? 假设 Zn 阴极上氢开始逸出时的超电势为 0.72V (可以认为 η 值与溶液中电解质的浓度无关)。

13. 估计在下列几种情况下, 电解 NaCl 水溶液 ($b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 不考虑活度系数) 时实际分解电压。

情况	①	②	③	④	⑤
阳极金属	Pt	Pt	Pt	Hg	Fe
阴极金属	Pt	Hg	Fe	Fe	Fe

设电极表面不断有 H_2 逸出的电流密度 j 为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Pt 上 Cl_2 的超电势近似当作 0, 但 O_2 的超电势可达 1V 以上。为了制 H_2 , 应采用什么电极?

14. 估算电解池 $\text{Pt}|\text{KCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})|\text{Hg}$ 的可逆分解电压。已知 $\varphi^\circ(\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}) = 0.854\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = 0.798\text{V}$, $\varphi^\circ(\text{HgCl}_2|\text{Hg}) = 0.268\text{V}$ 。

15. 某氯碱车间隔膜槽的电流效率为 95%, 槽电压为 3.5V , 问每生产 1t NaOH, 耗电多少度 (kWh)? 并求理论上隔膜槽的最低耗电数。如将生产的 H_2 和 Cl_2 全部合成为 HCl, 制成 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液(假设活度系数等于 1), 若过程在电池中进行, 问每生产 1t NaOH 能回收多少度电(理论值)? 已知电解槽内阴极区 pH 为 14.6, 阳极区 $a(\text{Cl}^-) = 6.14$ 。

第十一章 表面化学与胶体的基本知识

相与相之间有界面,常见的相界面有液-气界面、固-气界面、液-液界面、固-液界面和固-固界面。表面化学就是把相界面作为对象,研究它的性质、结构及其所发生的各种现象,所以表面化学也叫界面化学。通常所说的表面,实际是指液-气或固-气的相界面,但表面化学除了研究表面以外也研究其他相界面。胶体是一类具有巨大相界面的系统,它的行为与界面性质往往是同一个问题的两个方面,是不可分割的整体,因此,本章在讨论表面化学的基本内容之后介绍一些胶体的基本知识。

表面化学是一门实用性较强的学科,目前在许多国家和地区的大学里已单独设课。近些年来在我国也逐渐重视这方面的教育和研究。

在自然界中,表面现象包罗万象。从工农业生产一直到日常生活,几乎到处都涉及到各种表面性质,它的有关知识在生物学、气象学、环境保护等学科以及石油、选矿、橡胶、塑料等部门都有重要的意义及广泛的应用。

对于任一个相,其分布于表面上的分子与相内部的分子,无论是受力情况还是能量态,都是有差别的。但是,在此之前,我们处理问题时,并不把表面分子与相内部的分子加以区别,而是把它们完全等同起来。这是由于通常的系统表面积不大,表面上的分子数目与相内部的分子相比是微不足道的,因而忽略掉表面性质对系统的影响也不致妨碍一般结论的正确性。但在某些场合,例如所研究的系统是雾、固体粉末或肥皂泡等,系统具有巨大的表面积,表面分子在整体中所占比例较大,此时表面性质就显得十分突出。在处理这类问题时,若不考虑表面分子的特殊性,将会导致错误的结论。

第一节 基本概念

一、表面功和表面能

任何一个相,其表面分子与相内部分子的受力情况不同。如图 11-1,有一杯液体,液面上是它的蒸气或空气。液相内部任一个分子的受力情况是复杂的,它与邻近分子发生频繁的相互碰撞,各方向上碰撞作用千变万化。但平均来说,液体内部的分子与邻近分子的相互作用是对称的,各方向上的力互相抵消,合力为零,因此分子在液体内部移动时不需要做功。但是液体表面上的分子却不同,它的下方受到邻近液体分子的引力,上方受到气体分子的引力。由于气体分子间的力远小于液体分子间的力,所以表面分子所受的作用力是不对称的,合力指向液体内部。正是由于表面上存在这样一个不均匀力场,使得表面分子都趋向于“钻入”液体内部,于是在一定条件下使表面上的分子数最少,即液体总是趋向于表面积最小,如杯中的水面总是保持平面;而水滴总是呈球形,因为在体积一定的情况下球的表面积最小。

鉴于液体表面分子与内部分子的受力情况不同,设想将一些分子由液体内部缓慢地

向表面方向移动,开始并不做功。但当分子靠近表面层时,必须克服不均匀力场才能将它们移动到表面上,即环境必须做功。做功的结果如下:①分子移动到表面上以后比其原来的能量增多了,即表面分子比液体内部分子具有较多的能量;②由于表面上分子增多而增大了系

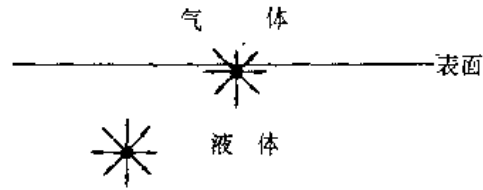


图 11-1 液体表面分子与内部分子的受力情况不同

统的表面积。换句话说,只有做功才能使系统的表面积增大,显然这里所做的功是非体积功,表面积越大,系统的能量越高。为此,我们定义:在一定条件下,可逆地增加系统的表面积时所做的功叫表面功。因为表面功是非体积功,所以用符号 W' 表示。

例如,在 298K, 101325Pa 下,将 1g 液体水可逆地变成一层很薄的水膜,根据上述定义,此过程的功为表面功。显然表面功为负值,并且与面积 A 的变化成正比,即

$$\delta W' \propto dA$$

设比例系数为 $-\gamma$, 则

$$\delta W' = -\gamma dA \quad (11-1)$$

对于一个明显的过程, $A_1 \rightarrow A_2$, 则

$$W' = -\int_{A_1}^{A_2} \gamma dA \quad (11-2)$$

此式可用于计算表面功。由式(11-1)很容易看出 γ 的物理意义: γ 是增加 1m^2 表面积时所需要的表面功,即 1m^2 表面上的分子比同样数量的内部分子所多出的能量,因此 γ 也常称做比表面能,单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。显然一个表面积为 A 的系统,其整个表面所多出的能量为 γA ,这部分能量称表面能。应该注意的是, γA 并非系统表面上的能量,而是表面上的分子比同量的内部分子所额外超出的能量。关于 γ 的更深一步的意义,以下将专门讨论。

二、表面张力

由热力学第二定律知道,系统 Gibbs 函数的减少等于等温等压条件下系统所做的最大非体积功

$$dG = -\delta W'$$

此处 $\delta W'$ 是表面功,将式(11-1)代入上式得

$$dG = \gamma dA \quad (11-3)$$

此式的条件已在前面谈到:等温等压、定组成、可逆,因此, dG 代表在等温等压、定组成的情况下,由于表面积增加所引起的系统 Gibbs 函数的增加。由此式可知 γ 的严格数学定义应为

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_B, n_C, \dots} \quad (11-4)$$

由以上讨论可知,在表面热力学中,均相系统的 G 不仅与 T, p 及各物质的量有关,还与系统的表面积有关,即

$$G = G(T, p, n_B, n_C, \dots, A)$$

写出全微分式为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA \quad (11-5)^*$$

同样,很容易证明如下几个全微分式:

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA \quad (11-6)^*$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA \quad (11-7)^*$$

$$d(A) = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA \quad (11-8)^*$$

此处(A)代表 Helmholtz 函数,以与面积 A 相区别。式(11-5)~(11-8)是表面热力学的四个基本关系式。可以看出,比表面能 γ 不仅可按式(11-4)定义,也可定义为如下三种的任何一种:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_B, n_C, \dots} \quad (11-9)^*$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_B, n_C, \dots} \quad (11-10)^*$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial(A)}{\partial A} \right)_{T, V, n_B, n_C, \dots} \quad (11-11)^*$$

与式(11-4)相比,这三种定义方法应用得少一些。

以上从热力学角度讨论了比表面能 γ 的定义和物理意义。从另一个角度来考虑,如果观察表面现象,会发现在表面上总是存在一种企图使表面收缩的力,称为表面张力。设有一个由细钢丝制成的框架,中间有一根可以自由移动的横梁 AB。若将此框架浸入肥皂水中,然后取出,即可在整个矩形框架中形成一层肥皂水膜,如图 11-2 所示。此时 AB 静止于膜上,说明其受力平衡。如果将 AB 下边的肥皂膜刺破,则会发现 AB 向上移动,这表明上面的膜对 AB 有向上的拉力,使液膜面积收缩,这就是表面张力。其实,在下面膜被刺破之前,这种表面张力也是存在的,只不过是上面膜与下面膜作用在 AB 上的表面张力呈平衡罢了。我们把作用在表面上引起表面收缩的单位长度上的力定义为表面张力,暂用符号 γ' 表示,单位 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

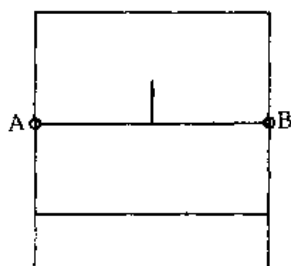


图 11-2 表面张力实验

只要有表面存在,其上面就有表面张力。设想在液面上任意画一条线,将液面分作两部分,由于两部分液面上的表面张力都趋向于使各自的表面收缩,所以表面张力总是作用在该线两侧,垂直于该线。在液体表面的边界上,表面张力垂直于边界线向着表面内部,如图 11-3 所示。表面张力总是作用在表面上,如果表面是弯曲的,例如水珠的表面,则表面张力就沿着曲面的切线方向。

设有一矩形液膜,如图 11-4。其中 AB 边是一根可自由滑动的细钢丝,长度为 l 。若用力 F 将 AB 可逆地向下滑动微小距离 dx ,力 F 所做的功是表面功,其大小为:

$$\delta W' = - F dx \quad (11-12)$$

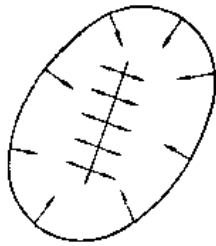


图 11-3 表面张力的方向

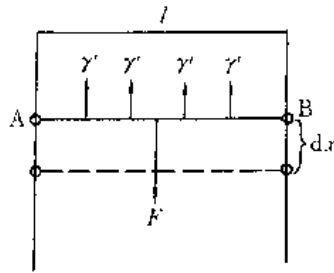


图 11-4 表面张力与比表面能的关系推导

其中负号代表环境做功。作用在 AB 上向上的力为 $\gamma' \cdot 2l$ 。据力学平衡原理

$$F = \gamma' \cdot 2l$$

代入前式,得

$$\delta W' = -\gamma' \cdot 2l dx$$

处 $2l dx$ 恰等于此过程中使膜所增加的表面积,即

$$2l dx = dA$$

因此前式可写作

$$\delta W' = -\gamma' dA \quad (11-13)$$

比较式(11-13)和(11-1)可以看出

$$\gamma' = \gamma \quad (11-14)$$

因此,表面张力和比表面能虽然意义不同,但它们的数值却是一样的。例如水在 298.15K 时的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 比表面能为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此可见,表面张力和比表面能虽然意义不同、单位不同,但两者的数值相同、量纲相同,因此人们从符号上不再区别它们,都用 γ 表示。这个问题虽然在历史上曾有过一些争论,但近代的表面化学家倾向于同时接受 γ 的上面两种解释,即既接受比表面能的概念,也承认表面张力的客观真实性。实际上两者只不过是表面性质的两种不同描述方式。

表面张力是普遍存在的,不仅液体表面有,固体表面也有,而且在固-液界面、液-液界面以及固-固界面处也存在相应的界面张力。界面张力是表面化学中最重要的物理量,它是产生一切表面现象的根源,以下对它进一步讨论。

三、影响表面张力的主要因素

由定义式(11-4)可知,表面张力是温度、压力和组成的函数,因此对于组成不变的系统,例如纯水、指定溶液等,其表面张力决定于温度和压力。

1. 温度对表面张力的影响

从分子的相互作用来看,表面张力是由于表面分子所处的不对称力场造成的。表面上的分子所受的力主要是指向液体内部的分子的吸引力,当增加液体表面积(即将分子由液体内部移至表面上)时所做的表面功,就是为了克服这种吸引力而做的功。由此看来,表面张力也是分子间吸引力的一种量度。分子运动论告诉我们,温度升高,分子的动能增加,一

部分分子间的吸引力就会被克服。其结果有二：①气相中的分子密度增加；②液相中分子间的距离增大。最终使得表面分子所受力的不对称性减弱，因而使得 γ 降低。这就是表面张力随温度升高而降低的原因。当温度接近临界温度时，气相与液相的区别逐渐消失，表面张力便随之降为零。经验表明，在通常温度下，液体的温度每升高1K，表面张力约降低 $10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。例如水的 $d\gamma/dT$ 是 $-1.52\times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，氯仿的是 $-1.35\times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，苯的是 $-0.99\times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，四氯化碳的是 $-0.92\times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 等。

2. 压力对表面张力的影响

由表面热力学的基本关系式知

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA$$

由于是全微分式，所以

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T, A, n_B, n_C, \dots} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p, T, n_B, n_C, \dots} \quad (11-15)$$

由此式看出以下规律：由于在等温等压下增加液体的表面积时，体积几乎不变，即

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p, T, n_B, n_C} \approx 0$$

因此压力对于 γ 的影响很小，一般情况下可忽略这种影响。例如水的实验发现，在293.15K, 101325Pa时 γ 为 $72.88\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，当压力增加到 $10\times 101325\text{Pa}$ 时 γ 变为 $71.88\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于压力对表面张力产生影响的原因比较复杂，本书不予讨论。

纯液体的表面张力通常是指液体与饱和了其本身蒸气的空气接触时而言。表11-1列出了一些纯物质在293.15K时的表面张力值。

表 11-1 293.15K 时的表面张力

物 质	$\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	物 质	$\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
水	0.07288	辛 烷	0.02162
苯	0.02888	庚 烷	0.02014
甲 苯	0.02852	丙 酸	0.02669
甲 醇	0.02250	丁 酸	0.02651
乙 醇	0.02239	硝基甲烷	0.03266

四、巨大表面系统的热力学不稳定性

以前各章所讨论的系统表面积都很小，即表面分子在全部分子中所占的比例不大，因此系统的表面能（即全部表面上分子的过剩 Gibbs 函数）只占系统 Gibbs 函数值的很小一部分，可以忽略不计。例如1g水作为一个球体存在时，表面积为 $4.85\times 10^{-4}\text{m}^2$ ，表面能约为

$$\gamma A \approx (72.8 \times 10^{-3}) \times (4.85 \times 10^{-4})\text{J} = 3.5 \times 10^{-5}\text{J}$$

这是一个微不足道的数字。

但是,当固体或液体被逐渐分散时,表面分子在全部分子中所占的比例逐渐增大,表面能的作用逐渐显著,当达到很高的分散程度时,表面能的值便相当可观。例如将 1g 水分成半径为 10^{-9}m 的小球,可得 2.4×10^{20} 个,表面积共 $3.0 \times 10^3\text{m}^2$,表面能约为

$$\gamma A \approx (72.8 \times 10^{-3}) \times (3.0 \times 10^3)\text{J} = 220\text{J}$$

该值相当于将这 1g 水的温度升高 50K 所需要提供的能量,显然是一个不容忽视的数字。因此,巨大表面系统都具有很高的表面能,使得系统处于高 Gibbs 函数状态。在一定温度和压力下,表面积越大,系统的 Gibbs 函数值越高,在热力学上就越不稳定,有变化到稳定状态的趋势。

在等温等压下,系统总是自发地降低它的 Gibbs 函数,因此巨大表面系统自动地趋向于降低其表面能(γA)从而到达 Gibbs 函数较低的稳定状态。原则上讲,降低表面能可通过两种途径:①减少表面积。例如液滴总是自动呈球形就是为了使表面维持最小;②降低表面张力。系统不可能自动地升高温度以降低 γ ,但却可能通过改变表面状态来使 γ 减小,例如许多固体(象活性炭等)将固体以外的气体或液体分子吸附到自己的表面上就属于这种情况。关于各种系统自发地降低其表面能的具体情况和规律我们将在第四节至第七节分别予以讨论。

第二节 弯曲液面下的附加压力——Young-Laplace 方程

表面张力是作用在表面上的力,本节讨论由它所引起的后果。设某液体外部的压力为 p_* ,内部的压为 p 。若忽略重力影响,当液体表面是平面(例如杯子里的液体)时,则液体的压力与外压相等;如果液体表面是曲面(例如液滴或毛细管中的液体),则液体压力并不等于外压。如图 11-5(a),在水平表面上取一块小面积 AB,其受力情况如下:沿 AB 四周,AB 以外的表面对 AB 面有表面张力的作用,力的方向与 AB 的周界垂直向外。因 AB 面处于力学平衡,所以沿其四周的表面张力相互抵消,此时垂直方向上的力也必须相互抵消, $p = p_*$;若液体表面是凸面,如图 11-5(b)所示,AB 曲面所受的表面张力与周界垂直且沿周界与表面相切,这些力的合力指向液体内部。因此,平衡时,液体的压力必大于外压,即 $p > p_*$;若液体表面为凹表面,如图 11-5(c)所示,则 AB 曲面所受表面张力的合力指向外部,相当于有一个力在向上提拉 AB,所以平衡时液体的压力必小于外压,即 $p < p_*$ 。总之,弯曲表面下的压力与外部压力不同,我们将差值($p - p_*$)叫做弯曲表面下的附加压力,简写作 Δp 。对凸表面 $\Delta p > 0$,表明内部压力大于外压;对凹表面 $\Delta p < 0$,表明内部压力小于外压。

由以上讨论可以看出,附加压力是由表面张力引起的。例如,一个球形液滴的表面张力作用相当于套在液滴外边的一个绷紧的橡皮套,趋向于将液体压缩,从而造成附加压力。因此,如果不管附加压力的正负号,只考虑它的大小和方向,则可将 Δp 理解为表面张力的合力,其方向总是指向曲率半径的球心。这种理解对于定性分析问题十分有益,例如毛细管中的水呈凹液面,水中压力必小于大气压;一个肥皂泡中的压力必大于大气压;水中气泡内的压力必大于水的压力等。

图 11-6 是一个装有液体的毛细管,管下端挂着一个液滴。设液滴为球体(即忽略重力

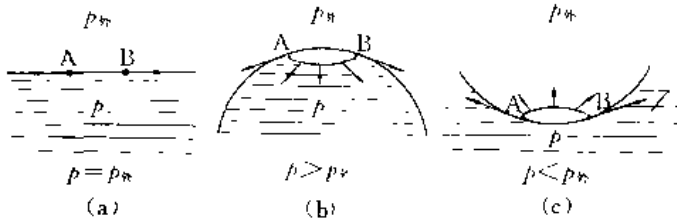


图 11-5 弯曲液面下的附加压力

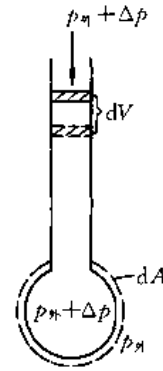


图 11-6 Young Laplace 方程的推导

影响), 半径为 r , 则液滴内部压力大于大气的压力 p_n , 其值等于 $(p_n + \Delta p)$ 。假设在液柱上方安装一个理想活塞, 若将活塞向下可逆地移动一个微体积 dV , 使液滴增大表面积 dA 。此过程作用在活塞上的外力为 $(p_n + \Delta p)$, 其对系统所做的功为 $-(p_n + \Delta p)dV$, 而液滴膨胀 dV 时需反抗外力做功 $p_n dV$ 。因此该过程的总功为

$$\delta W = -(p_n + \Delta p)dV + p_n dV$$

即
$$\delta W = -\Delta p \cdot dV \quad (11-16)$$

由于在此过程中系统的体积未发生变化, 结果只可逆地增加了表面积 dA , 所以 δW 实际上是表面功, 即

$$\delta W = -\gamma dA \quad (11-17)$$

比较以上两式, 得

$$\begin{aligned} -\Delta p \cdot dV &= -\gamma dA \\ \Delta p &= \gamma \frac{dA}{dV} \end{aligned} \quad (11-18)$$

因为 dA 和 dV 分别为液滴表面积和体积的微分, 所以

$$\begin{aligned} dA &= d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \\ dV &= d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

代入式(11-18)并整理, 得

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (11-19)$$

对于指定液体, 此式描述了附加压力与表面曲率半径的具体关系, 称为 Young-Laplace 方程, 用于计算附加压力的大小。

式(11-19)表明, 附加压力与表面曲率半径成反比, 即液滴越小其内部压力越大。由表 11-1 看出, 一般液体在室温时的表面张力约为 $10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 将 Young-Laplace 方程画成图 11-7 中的曲线。可以看出, 当 r 很小时 $|\partial \Delta p / \partial r|_r$ 值很大, 曲线陡峭, 说明液滴内部的压力对于液滴半径的变化十分敏感。这种敏感程度随液滴增大而减小。当 r 较大时曲线变得很平缓, 表明 Δp 随 r 的变化很小, 因此对于一些半径较大的液滴, 尽管它们的大小彼

此并不相同,但是可以忽略它们内部压力的差异。实际上,当液滴半径达 1mm 时,其中的附加压力已微不足道。例如 25℃ 时 $r=1\text{mm}$ 的水滴中附加压力为 240Pa,苯滴中为 56Pa,四氯化碳滴中为 52Pa,乙醇滴中为 48Pa。这样小的压力已不致对液体的其它性质产生明显影响。所以当某种液体的液滴较大时,不仅可以忽略不同液滴间的压力差,而且附加压力也可略去不计。

Young-Laplace 方程表明,附加压力与表面张力成正比,表面张力越小,附加压力越小。如果没有表面张力,也就不存在附加压力,这恰好说明表面张力是产生附加压力的根源,附加压力是表面张力的后果。

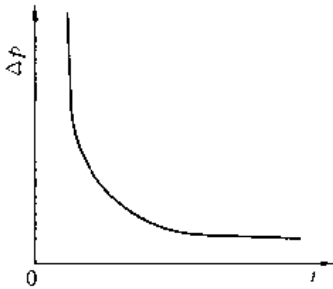


图 11-7 附加压力与表面曲率半径的关系

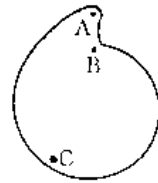


图 11-8 一个不规则液滴

应用 Young-Laplace 方程时应注意半径 r 的符号。对凸液面 $r>0$,对凹液面 $r<0$,这样才与前面 Δp 的定义一致。当 $r=\infty$ 时,即液面成为平面, $\Delta p=0$,表明没有附加压力。

对于由液膜构成的气泡,例如肥皂泡,因为有内外两个表面,所以泡内的附加压力应为

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} \quad (11-20)$$

r 是泡的半径,显然内外表面的半径差异是可以忽略的。

有了附加压力的知识以后,可直接用它来解释许多表面现象。例如,若忽略重力影响,液滴总是自动地呈球形。设想有一个如图 11-8 所示的非球形液滴。由于各处表面的弯曲情况不同,致使滴内各处的压力不同。例如 A、B、C 三点,A 点压力最高,C 点次之,B 点压力最小,因此这个不规则液滴不可能稳定存在。其中的液体必自动地由压力较高处流向压力较低处,直至液滴内部压力处处相等为止,此时液滴表面的曲率半径处处相等,即液滴呈稳定的球状。

应该指出,除弯曲液面以外,其他弯曲界面下也存在附加压力,Young-Laplace 方程也同样适用于其他界面,此时式中的 γ 应是相应的界面张力。

第三节 Young-Laplace 方程的应用

当液体或固体高度分散成极微小的颗粒之后,颗粒内部的压力将明显增加。例如在常压下,杯子中水的压力约为 p^* ,面半径为 10^{-8}m 的小雾滴的压力竟高达 $144.7p^*$,这样高的压力必对水的其他性质产生显著影响,以下通过几个具体实例说明附加压力所引起的

几种表面现象。

一、弯曲表面下液体的蒸气压——Kelvin 方程

由相平衡的知识可知,在一定温度下,液体的压力越高,其蒸气压越大,因此小液滴比平面液体具有更高的蒸气压,小液滴的蒸气压又与液滴的大小有关。前面各章中所说的蒸气压均是对平面液体而言,在本节我们将专门讨论液滴大小对蒸气压的影响。

设在恒定温度 T 和外压 p 下,有一半半径为 r 的液滴,其状态为 $(T, p + \Delta p)$,而在该条件下平面液体状态为 (T, p) 。由于 $(p + \Delta p) > p$,所以液滴的化学势大于平面液体的化学势,且二者之差

$$\Delta\mu = \int_p^{p+\Delta p} V_m dp$$

若忽略压力对液体体积的影响,则

$$\Delta\mu = V_m(p + \Delta p - p)$$

即

$$\Delta\mu = V_m \Delta p$$

将 Young-Laplace 方程代入,得

$$\Delta\mu = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (11-21)$$

设液滴和平面液体的蒸气压分别为 p_v 和 p_v° ,则它们的化学势之差为

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_v}{p_v^\circ}$$

此处的 $\Delta\mu$ 与式(11-21)中的 $\Delta\mu$ 相同,所以

$$RT \ln \frac{p_v}{p_v^\circ} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

已知 $V_m = M/\rho$,其中 M 为液体的摩尔质量, ρ 为液体的密度,于是上式写作

$$\ln \frac{p_v}{p_v^\circ} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad (11-22)$$

此式描述在等温和等外压下,液体的蒸气压与液滴大小的关系,称为 Kelvin 方程。它表明液滴的蒸气压随半径变小而增大。表 11-2 是以水为例的计算结果。

表 11-2 293.15K 时水的蒸气压与水滴半径的关系

r/m	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
p_v/p_v°	2.95	1.114	1.011	1.001

对于凹表面液体, Kelvin 方程中的 $r < 0$,即凹面液体的蒸气压比平面液体的低。这是由于凹面下液体的压力小于外压所致。从分子相互作用的角度可做如下解释:图 11-9 表示出凸、平、凹三种液面的情况,图中的圆圈是表面上一个放大的分子。不难看出,与平液面相比,凸液面上的分子受周围较少分子的吸引,而凹液面上的分子则受较多分子的吸引。因此三种表面上分子的逃逸程度不同,使得蒸气压不同:凸表面上的分子比平面上的分子较易逃逸,故蒸气压较大;平面液体的蒸气压较小;凹表面上的分子最难逃逸,所以蒸

气压最低。

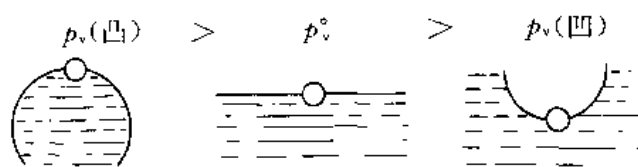


图 11-9 不同液面蒸气压的相互比较

弯曲表面下液体的蒸气压与平面液体的不同,是由于附加压力造成的。随表面曲率半径逐渐增大,附加压力不仅数值减小而且随半径的变化率也逐渐减小。另外,液体的蒸气压本身对于压力变化就具有不敏感性,因此对于稍大一点的液滴,其蒸气压的变化就难于用实验测量,例如表 11-2 中, $r=10^{-9}\text{m}$ 的这种很小的水滴,它的蒸气压仅比平面液体大千分之一,对于更大一点的液滴这种变化就更小了。在能做可靠实验的液滴半径范围内,蒸气压的变化之小,已难于由实验测量,因此经过许多人的努力,虽然已经证明 Kelvin 方程定性正确,但定量是否正确尚无定论。表 11-2 中的蒸气压数据是否可靠,尚不可进行验证。

对于挥发性固体的颗粒,也可用 Kelvin 方程计算其蒸气压,此时式(11-22)中的 γ 是固体的表面张力, ρ 是固体的密度。

* 二、固体颗粒大小对于溶解度的影响

在一定温度下,固体的正常溶解度是指一般大小的固体达溶解平衡时溶液的浓度,如图 11-10 所示,其中固体颗粒内的附加压力很小,可以忽略。此时固体颗粒的化学势等于溶液中溶质的化学势,即

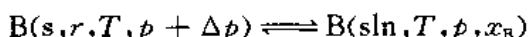
$$\mu_B(s) = \mu_B(\text{sln})$$

假设我们将该固体粉碎成半径很小的细小颗粒,其中便产生很大的附加压力。根据化学势与压力的关系

$$\left(\frac{\partial \mu_B(s)}{\partial p} \right)_T = V_B^* = V_m(s)$$

因为固体的摩尔体积 $V_m(s)$ 大于零,所以粉碎后的小颗粒的化学势将大于 $\mu_B(\text{sln})$,即原来的饱和溶液对于小颗粒固体是不饱和的,所以小颗粒固体的溶解度与大颗粒不同。

设在一定温度 T 和外压 p 下,半径为 r 的固体颗粒达溶解平衡,溶解度为 x_B ,即



其中 $(p + \Delta p)$ 是固体颗粒的压力。由热力学知,纯固体 B 的化学势取决于 T 和 $(p + \Delta p)$, 溶质 B 的化学势取决于 T, p , 和 x_B , 所以

$$\mu_B(s, T, p + \Delta p) = \mu_B(\text{sln}, T, p, x_B)$$



图 11-10 溶解度与固体颗粒大小有关

两端微分得

$$d\mu_B(s) = d\mu_B(sln)$$

如果溶液是理想的,则

$$-S_m(s)dT + V_m(s)d(p + \Delta p) = -S_B(sln)dT + V_B(sln)dp + RTd\ln x_B$$

若温度 T 和外压 p 不变,只变化固体颗粒的半径,则上式变为

$$V_m(s)d\Delta p = RTd\ln x_B$$

$$V_m(s)d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = RTd\ln x_B \quad (11-23)$$

此微分方程描述固体溶解度与颗粒半径的关系。设一般大小的固体颗粒半径为 r° , 正常溶解度为 x_B° , 而半径为 r 的小颗粒溶解度为 x_B 。对上式积分

$$\int_{r^\circ}^r V_m(s)d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \int_{x_B^\circ}^{x_B} RTd\ln x_B$$

整理后得

$$RT \ln \frac{x_B}{x_B^\circ} = 2\gamma V_m(s) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^\circ} \right)$$

$$RT \ln \frac{x_B}{x_B^\circ} = 2\gamma V_m(s) \cdot \frac{1 - r/r^\circ}{r}$$

因为 $r^\circ \gg r$, 所以 $1 - r/r^\circ \approx 1$, 上式写作

$$RT \ln \frac{x_B}{x_B^\circ} = \frac{2\gamma V_m(s)}{r}$$

若以 M_B 代表溶质 B 的摩尔质量, ρ_B 代表固体 B 的密度, 则

$$V_m(s) = M_B/\rho_B$$

于是

$$\ln \frac{x_B}{x_B^\circ} = \frac{2\gamma M_B}{RT\rho_B r} \quad (11-24)$$

其中 γ 是固体溶质与溶液间的界面张力。正常溶解度 x_B° , 以及 M_B 和 ρ_B 都可以从手册中查得, 所以只要指定颗粒半径 r , 即可用上式计算其溶解度。此式表明, 颗粒半径越小, 溶解度越大。它还表明, 界面张力越大, 颗粒大小对溶解度的影响越大, 若没有界面张力便不存在这种影响。因此, 改变固体颗粒大小会使溶解度发生变化的现象, 是由界面张力引起的一种界面现象。

* 三、固体熔点与颗粒半径的关系

在一定外压下, 某物质 B 的固体与液体平衡共存的温度称为固体的熔点。通常所说的熔点(也称正常熔点), 是指在 101325Pa 下一般大小的固体颗粒与液体共存, 此时

$$\mu_B(s) = \mu_B(l)$$

其中固体颗粒中的附加压力很小, 可以忽略不计。若将该固体颗粒变成十分微小的细晶, 则附加压力很大, 使得固体的化学势发生明显变化, 于是以上等式不再成立, 即在原来温度下, 微小颗粒的固体不能与液体平衡共存, 即熔点发生了变化。

在外压为 p 的情况下, 设半径为 r 的固体颗粒的熔点为 T_m , 固体的压力为 $(p + \Delta p)$, 则

$$B(s, r, T_m, p + \Delta p) \rightleftharpoons B(l, T_m, p)$$

所以

$$\mu_B(s, T_m, p + \Delta p) = \mu_B(l, T_m, p)$$

上式两端微分

$$d\mu_B(s) = d\mu_B(l) \\ - S_m(s)dT_m + V_m(s)d(p + \Delta p) = - S_m(l)dT_m + V_m(l)dp$$

若外压恒定, 即 $dp=0$, 上式为

$$- S_m(s)dT_m + V_m(s)d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = - S_m(l)dT_m$$

即
$$\Delta_s^l S_m dT_m + V_m(s)d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = 0$$

其中 $\Delta_s^l S_m$ 是固体 B 熔化过程的摩尔熵变, 其值可近似写作 $\Delta_s^l H_m/T_m$, 所以上式为:

$$\frac{\Delta_s^l H_m}{T_m} dT_m + V_m(s)d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = 0$$

若把 γ 视为常数, 整理后得

$$\frac{\Delta_s^l H_m}{T_m} dT_m = \frac{2\gamma V_m(s)}{r^2} dr$$

即
$$\left(\frac{\partial \ln\{T_m\}}{\partial r}\right)_p = \frac{2\gamma M}{\Delta_s^l H_m \rho r^2} \quad (11-25)^*$$

其中 M 是 B 的摩尔质量, ρ 是固体 B 的密度。由于右端的值大于零, 所以此式表明, 固体颗粒半径越小, 其熔点越低, 即固体越容易熔化。

设一般大小的固体颗粒半径为 r° , 正常熔点为 T_m° , 半径为 r 的小颗粒的熔点为 T_m , 将式(11-25)积分得

$$\int_{T_m^\circ}^{T_m} d \ln\{T_m\} = \frac{2\gamma M}{\Delta_s^l H_m \rho} \int_r^{r^\circ} \frac{1}{r^2} dr \\ \ln \frac{T_m}{T_m^\circ} = \frac{2\gamma M}{\Delta_s^l H_m \rho} \left(\frac{1}{r^\circ} - \frac{1}{r}\right)$$

如果 $r^\circ \gg r$ 则上式简化为

$$\ln \frac{T_m}{T_m^\circ} = \frac{-2\gamma M}{\Delta_s^l H_m \rho r} \quad (11-26)^*$$

式中 γ 是固体与液体间的界面张力, 物质的摩尔熔化热 $\Delta_s^l H_m$ 及正常熔点 T_m° 可从手册中查得。所以只要知道了固体颗粒半径 r , 即可利用式(11-26)计算其熔点。固体颗粒大小对于其熔点产生影响, 是由界面张力所引起的又一种界面表现现象。

* 四、亚稳相平衡

在实际工作中, 人们有时会遇到过饱和蒸汽、过热液体和过冷液体这类物质状态, 它们统称为亚稳状态。掌握了表面现象的知识以后, 就可以解释这些亚稳相为什么能够存在以及如何控制或利用它们。例如图 11-11 是水的相图, 今有物系点 A 所代表的某些干净的水蒸气, 在等压下将水蒸气慢慢降温, 当物系点刚移至 M 点时, 水蒸气变为饱和蒸汽。

若继续从其中取热,水蒸汽理应凝结成液体水,但只要水蒸汽足够干净且精心操作,这种液化过程并不发生,直至温度降到 B 点系统仍以蒸汽状态存在。B 点所代表的蒸汽即为过饱和蒸汽。

B 点处在液相区,因此物系点为 B 的稳定状态是液体水。若等压下将干净水升温,达 M 点时水并不沸腾,直至升温至 A 点系统仍以液态水存在,A 点所代表的液态水即为过热水。

将物系点为 B 的纯净液体水等压下降温,当达 N 点(该点所对应的温度是水的凝固点)无冰生成,直至温度降至 C 点系统仍以液态水存在,C 点所代表的水即为过冷水。

以下分别讨论三种亚稳状态。

1. 过饱和蒸汽

由 Kelvin 方程知,微小水滴的蒸气压大于水的正常蒸气压值,即 $p_v > p_v^0$ 。若有压力为 p 的水蒸气,满足 $p_v > p > p_v^0$,则此水蒸气对于正常水来说虽然已是过饱和蒸汽,但对于小水滴却是不饱和的,这就是过饱和蒸汽能够存在而不冷凝成小液滴的原因。由表 11-2 中的数据可知,水滴半径为 10^{-8}m 时,其蒸气压比正常值高 11.4%,而这样一个水滴中约有 14 万个水分子,即使空气中的水蒸气达到过饱和 11%,这么多的水分子仍不可能凝聚在一起形成小水滴。若空气中预先存在曲率半径不很小的水滴或某种核心,水蒸气对于这种水滴或核心却是饱和的,从而凝结成液体,空气中的灰尘就提供了这种核心,这就是下雨之后人们觉得天朗气清的原因。人工降雨也是利用这一原理,在水蒸气过饱和的空气中人工散布 AgI 小晶粒作为水蒸气凝结的核心,使水蒸气形成雨滴落下。

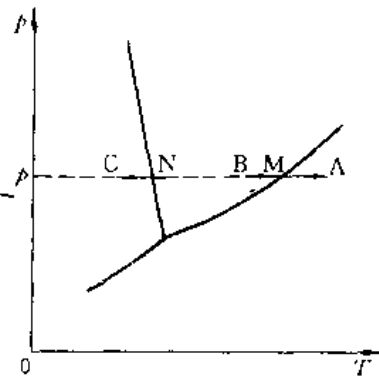


图 11-11 水的亚稳状态

2. 过热液体

在沸点时,液体的蒸气压等于外压。在空气中加热某液体,当液体的温度达正常沸点时,其蒸气压等于大气的压力,即 $p_v = p_{\text{大气}}$ 。但在加热一杯纯净的液体时,往往达正常沸点时并不开始沸腾,而在高于沸点后发生“暴沸”现象。液体产生过热的原因如下:沸腾是发生在液体内部的气化过程,如果液体纯净且器壁光滑,其中含有很少的空气,在加热时容器的内壁上难于形成较大的气泡。假设加热达正常沸点时所形成的气泡半径仅为 10^{-5}m ,如图 11-12 所示。由 Young-Laplace 方程可知,小气泡中的压力大于大气的压力,应为 $p_{\text{大气}} + \Delta p$ 。在这种情况下液体的蒸气压只有等于泡中压力时才能汽化而进入泡中,即液体开始沸腾。在正常沸点时液体的蒸气压等于大气压力,因此液体的温度只有在高于正常沸点的某个温度时才开始沸腾。一旦沸腾开始,液体温度便迅速回到正常沸点。图 11-13 为纯液体在升温及沸腾过程中温度随时间的变化情况。其中 T_b 是液体的沸点,AB 段是过热液体,液体的在 B 点暴沸。不仅纯液体,溶液也可能发生过热现象。

对于生产或实验过程,过热现象一般是不利的。为了避免过热现象,可在加热液体之前放入少量沸石。沸石具有多孔结构,温度升高,其中潜藏的空气便会逸出而形成气泡。当温度达到液体沸点时,这些气泡已大到其中的附加压力可以忽略不计,从而消除了液体的

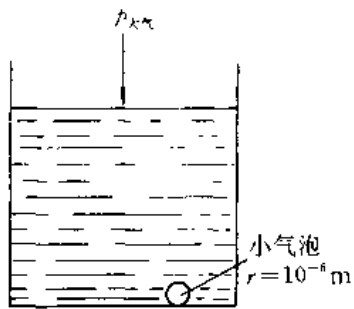


图 11-12 液体的过热现象

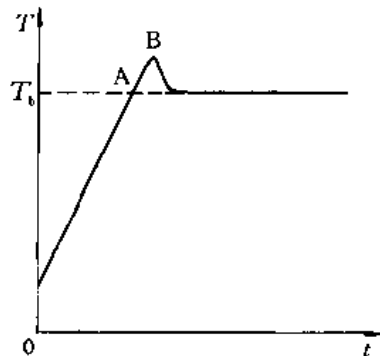


图 11-13 纯液体的升温及沸腾过程

过热现象。

例 11-1 在正常沸点时,如果水中仅含有直径为 10^{-3}mm 的空气泡,问使这样的水开始沸腾需过热多少度? 水在 100°C 时的表面张力 $\gamma = 0.0589\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔气化热 $\Delta H_m = 40656\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 令空气泡内的压力为 p' , 空气泡外的压力为 $p_0 = 101325\text{Pa}$, 空气泡的半径 $r = 5 \times 10^{-7}\text{m}$, 根据 Young-Laplace 方程

$$p' - p_0 = \frac{2\gamma}{r}$$

$$p' = p_0 + \frac{2\gamma}{r}$$

$$= \left(101325 + \frac{2 \times 0.0589}{5 \times 10^{-7}} \right) \text{Pa}$$

$$= 336925\text{Pa}$$

即泡内压力约为大气压力的 3.3 倍。在外压为 p' 时沸腾的温度 T' 可由 Clausius-Clapeyron 方程求算:

$$\ln \frac{p'}{p_0} = - \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\ln \frac{336925}{101325} = - \frac{40656}{8.314} \left(\frac{1}{T'/\text{K}} - \frac{1}{373} \right)$$

解得

$$T' = 411\text{K}$$

显然 T' 即为开始沸腾的温度, 所以过热的温度为:

$$\Delta T = T' - T_b = (411 - 373)\text{K} = 38\text{K}$$

即这样的水约在 138°C 时开始沸腾。

3. 过冷液体

式(11-26)表明, 固体颗粒越小, 它与液体共存的温度(即熔点 T_m)越低。当液体降温凝固时, 最早析出的固体是半径很小的颗粒, 因此液体温度降到正常凝固点以下这种细小颗粒才开始出现。这就是液体的过冷现象。

过冷现象也可以由 Kelvin 方程说明, 设 p_s^0 为固体的正常蒸气压, 而 p_s 是微小固体

颗粒的蒸气压,据 Kelvin 方程知, $p_v > p_v^0$ 。将 p_v 和 p_v^0 与温度 T 的关系画于图 11-14 中,则 p_v 线在 p_v^0 线之上,它们与液体的蒸气压线分别相交于 A 和 B。A 点所对应的温度 T' 为微小固体颗粒与液体共存的温度,而 B 点所对应的温度为液体的正常凝固点 T_f ,显然 $T' < T_f$,即液体的温度降到凝固点 T_f 以下才开始析出微细的固体颗粒。至今,已有人通过小心地操作将水温降到 -40°C 而没有结冰。亚稳状态在热力学上是不稳定的,过冷液体可以通过添加晶种或搅拌扰动的办法加以破坏。

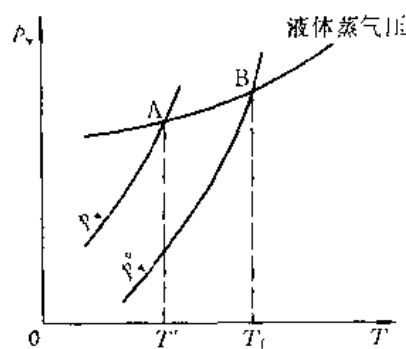


图 11-14 液体过冷现象的说明

以上具体分析了各种亚稳相能够存在的原因。

笼统来说,亚稳相的产生是相变过程的“滞后”现象,即达到正常相变温度时新相并不出现,而是落后一段时间。由热力学观点来看,这是由于形成新相的同时,必产生新的相界面,于是必须提供必要的界面能 ΔY 。亚稳相的存在,正是系统为了集蓄这部分能量而表现出的行为。如果外界能够及时提供形成新相所必须的界面能,例如振荡、搅拌等较激烈的干扰就能起到这种作用,从而避免亚稳相的产生,因此,从能量角度来看,亚稳相平衡是由界面张力(即比界面能)所引起的一类现象。

第四节 固-液界面

以上主要讨论了表面张力以及由它所引起的弯曲表面现象,本节简单介绍固-液界面的情况

固体表面与液体表面一样,具有不均匀力场,而且由于固体表面的不均匀程度远远大于液体表面,一般具有更高的表面能。通常液体的表面张力都在 $0.1\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下,而固体可以 $0.1\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 为界分为两大类:小于 $0.1\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的固体表面称低能表面;超过 $0.1\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 以至高达 $0.5 \sim 5.0\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 的称高能表面。因此,当固体特别是高能表面固体与周围介质相接触时,将自发地降低其表面能,界面现象伴随发生。

若将一根玻璃棒插入水中,然后取出,玻璃棒的表面上便沾上一层水。若将一个水珠滴在干净的玻璃板上,则水在玻璃板上自动地铺展开;但是如果以石蜡代替玻璃重复以上实验,情况完全相反,即水不沾石蜡棒,水珠不在石蜡表面展开。这些现象都与液体表面性质、固体表面性质和固-液界面性质有关。

一、液体对固体的润湿作用

液体表面与固体表面的相互亲合性是随物质不同而变化的。例如水表面与玻璃表面的亲合性较强,二者接触后形成的固-液界面结合得较牢固,我们就称水对玻璃润湿。反之,若液体表面与固体表面的亲合性较差,例如水与石蜡,则称水对石蜡不润湿。润湿与不润湿的例子在日常生活中到处可见,例如棉布可被水润湿,而在油中浸泡过的棉布却不被水润湿;玻璃可被水润湿,面不被汞润湿。

任何润湿过程都是固体与液体相互接触的过程,即原来的固体表面和液体表面消失,代之以固-液界面,结果总是系统的 Gibbs 函数降低。因此从热力学角度看,任何液体与任何固体相接触时都能够润湿,而前面所说的润湿与不润湿只是润湿程度不同而已。例如水对玻璃的润湿程度远大于它对石蜡的润湿程度。

从热力学角度,在等温等压下液体与固体相接触时,我们可以用系统表面能的降低 $-\Delta G$ (人们称 $-\Delta G$ 为粘附功) 来描述润湿程度。表面能降低得越多,则润湿程度越大。设固体与液体接触前它们的表面积分别为 A_{s-g} 和 A_{l-g} ,接触后两个表面被固-液界面 A_{s-l} 所代替,此过程如图 11-15 所示, ΔG 值越负,润湿程度越高。由热力学基本关系式很容易计算出 ΔG 为

$$\Delta G = \gamma_{s-l}A_{s-l} - (\gamma_{l-g}A_{l-g} + \gamma_{s-g}A_{s-g})$$

令 $A_{s-g} = A_{l-g} = A_{s-l} = 1\text{m}^2$,则上式为

$$\Delta G/\text{m}^2 = \gamma_{s-l} - (\gamma_{l-g} + \gamma_{s-g}) \quad (11-27)$$

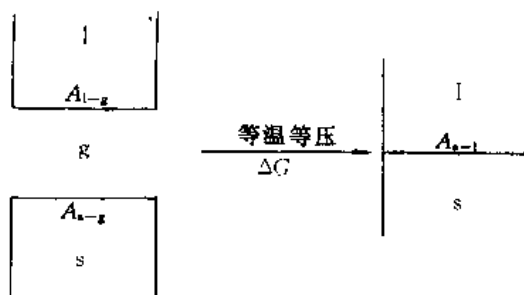


图 11-15 润湿过程

此式表明固-液接触过程的 ΔG 与三个界面张力之间的关系,如果用 ΔG 描述具体润湿程度,遇到的问题是 γ_{s-l} 和 γ_{s-g} 的值难于由实验准确测定。为此,我们具体考虑一滴液体在固体表面上的情况。将一滴液体滴在某固体表面上,达到平衡以后,液滴的形状如图 11-16 所示。O 点为气-液-固三相的交点,液体的表面张力 γ_{l-g} 、固体的表面张力 γ_{s-g} 和固-液界面张力 γ_{s-l} 同时作用于 O 点,其中 γ_{l-g} 与液滴表面相切。 γ_{l-g} 与 γ_{s-l} 间的夹角叫做接触角,用字母 θ

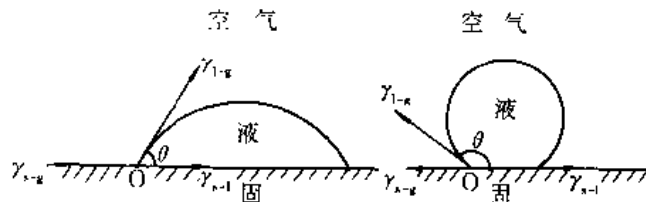


图 11-16 液滴在固体表面上的接触角

表示。显然接触角的取值范围为 $0^\circ \leq \theta < 180^\circ$ 。由于 O 点受力平衡,所以

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (11-28)$$

此式叫做 Young 方程, 其中 γ_{l-g} 和 θ 是可以准确测定的量。

将液体滴在固体表面上, 若液体不能呈图 11-16 所示的滴状平衡, 则此系统不服从 Young 方程。

将 Young 方程写作

$$\gamma_{s-l} - \gamma_{s-g} = -\gamma_{l-g} \cos\theta$$

代入(11-27)得

$$\Delta G/m^2 = -\gamma_{l-g}(1 + \cos\theta) \quad (11-29)^*$$

此式表明, 只要准确测定液体表面张力 γ_{l-g} 和接触角 θ , 就可计算出润湿过程的 $\Delta G/m^2$ 从而确定润湿程度。式(11-29)可以看作润湿程度的热力学判据。式(11-29)还表明, 润湿程度与接触角的大小有直接的关系, 若 $\Delta G/m^2$ 对 θ 求导

$$\frac{d\Delta G/m^2}{d\theta} = \gamma_{l-g} \sin\theta$$

因为

$$\gamma_{l-g} \sin\theta > 0$$

即

$$\frac{d\Delta G/m^2}{d\theta} > 0$$

这就表明, ΔG 值越负, θ 值越小。于是直接用 θ 来描述润湿程度更为简单和直观。相比之下, 人们更喜欢用 θ 作为润湿程度的判据:

$$\left. \begin{array}{l} \theta > 90^\circ \quad \text{不润湿} \\ \theta < 90^\circ \quad \text{润湿} \\ \theta = 0^\circ \quad \text{完全润湿} \end{array} \right\} \quad (11-30)^*$$

若液体量不少, 当完全润湿时, 液滴将在固体表面铺开直至整个固体表面全部覆盖一层液膜为止。实验测定发现, 水对玻璃的接触角接近等于 0° , 而对石蜡的接触角为 110° 。所以通常说, 水可以润湿玻璃面不润湿石蜡。

当完全润湿时, $\theta = 0^\circ$, 由式(11-29)可计算出润湿过程的 $\Delta G/m^2 = -2\gamma_{l-g}$ 。但在实际的固-液接触过程中, 有时会遇到 $\Delta G/m^2 < -2\gamma_{l-g}$ 的情况。对于这类系统, 由于不遵守 Young 方程, 所以式(11-29)是不成立的, 但是表现为完全润湿是确定无疑的。

因为实际液体都有重量, 所以无论液体对固体的润湿程度多小, 在固体表面上的液滴也不可能完全呈球形, 因此实际测量的接触角不可能等于 180° 。

二、液体在固体表面上的铺展

将液体滴洒在固体表面上, 若液体能自动在固体表面上展开而形成一层液膜, 这种过程称做铺展。铺展过程能否发生, 取决于系统的 Gibbs 函数(具体说是界面能)是否降低, 降低得越多, 即 $-\Delta G$ 值(人们称 $-\Delta G$ 为铺展系数)越大, 铺展过程就越容易发生。

在铺展过程中, 固体表面消失, 而代之以固-液界面, 同时形成同样大小的液体表面, 如图 11-17 所示。设固体表面为 A 且 $A = 1m^2$, 则此过程的 ΔG 为

$$\Delta G = \gamma_{s-l}A + \gamma_{l-g}A - \gamma_{s-g}A$$

即

$$\Delta G/m^2 = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g} = \gamma_{l-g}(\cos\theta) \quad (11-31)$$

若 $\Delta G < 0$, 液体就能在固体表面上铺展; 若 $\Delta G \geq 0$, 就不能铺展。显然, 对 γ_{s-g} 值很大(即高

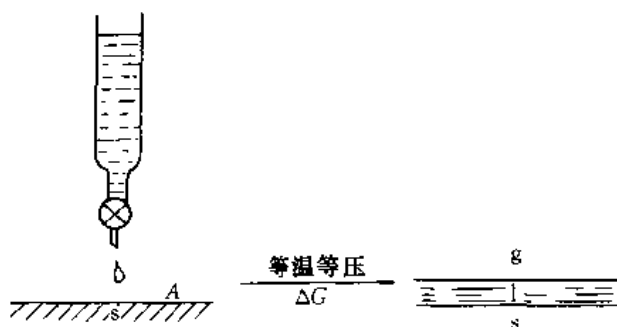


图 11-17 铺展过程

能表面)的固体,能使得 $\Delta G < 0$,多数液体的表面张力约为 $10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$,因此一般都能在高能表面(如各种金属、玻璃等坚硬固体。它们的表面张力约为 $0.500 \sim 1.000 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)上铺展。但在低能表面(如石蜡、聚乙烯等较软的固体,表面张力小于 $0.100 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)上液体往往不能铺展,特别是液体的表面张力较高时更是如此。有时液体不能在高能固体上铺展,但精确的实验证明,这往往是由于高能固体面上已吸附或沾上一些污染物(通常是有有机物),结果使暴露的表面已转变为低能表面的缘故。

将式(11-31)用作铺展判据,还必须解决其中 γ_{s-l} 和 γ_{s-g} 的值。若系统服从 Young 方程,将式(11-28)代入,得

$$\Delta G / \text{m}^2 = \gamma_{l-g} (1 - \cos\theta) \quad (11-32)'$$

此式表明,可以通过测定液体的表面张力和接触角来计算铺展过程的 Gibbs 函数变。

以上用类似的方法讨论了润湿和铺展,这种处理方法也适用于其他情况,例如将固体浸入液体中的浸湿过程实为固-液界面取代固体表面的过程;液体 1 在液体 2 表面上的铺展过程实为液-液界面和表面 1 取代表面 2 的过程等。这类问题读者均可自行讨论,本书不再赘述。

* 三、毛细现象及表面张力的测定方法

将一根内壁光滑清洁的玻璃毛细管的一端垂直浸入某液体中,毛细管中的液面会上升或下降,这种现象称为毛细现象。例如水在毛细管中上升。汞在毛细管中下降。

如果液体对毛细管壁润湿,则管内的液体趋向于沿管壁铺展开,于是在毛细管内形成凹液面,此时 $\theta < 90^\circ$,如图 11-18(a)所示。凹液面产生的附加压力指向上方,抵抗管内液面上的大气压力,结果相当于管内液面所受压力小于大气压,因而毛细管内的液体将上升形成一个高为 h 的液柱。

如果液体不润湿毛细管壁,则在管内形成凸液面,此时接触角 $\theta > 90^\circ$,如图 11-18(b)所示。由于凸液面产生的附加压力指向下方,结果相当于管内液面受到一个大于大气压的压力,因而管内液面下降。

以下讨论毛细现象的定量规律。如图 11-18(a),当毛细管内形成高 h 的液柱之后,截面 A 处于力学平衡。A 所受的向下压力为:

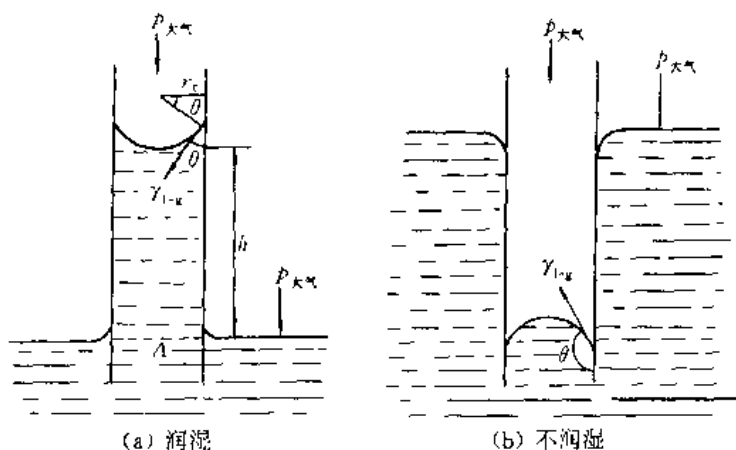


图 11-18 毛细现象

$$p_{\text{向下}} = p_{\text{大气}} + \rho gh \quad (11-33)$$

其中 ρ 是液体的密度, g 是重力加速度, 所以 ρgh 是管内液柱的静压。A 所受的向上压力为:

$$p_{\text{向上}} = p_{\text{大气}} + \Delta p$$

其中 Δp 是凹液面产生的附加压力, 显然 $\Delta p = 2\gamma_{l-g}/r$, 此处 Δp 只代表附加压力的大小而不考虑正负号。于是上式为

$$p_{\text{向上}} = p_{\text{大气}} + \frac{2\gamma_{l-g}}{r} \quad (11-34)$$

根据力学平衡原理, 由式(11-33)和(11-34)得

$$p_{\text{向上}} = p_{\text{向下}}$$

即

$$p_{\text{大气}} + \frac{2\gamma_{l-g}}{r} = p_{\text{大气}} + \rho gh$$

$$\frac{2\gamma_{l-g}}{r} = \rho gh$$

其中 r 是凹液面的曲率半径。若以 r_c 代表毛细管的内半径, 则 $r_c/r = \cos\theta$, 代入上式并整理, 得

$$\gamma_{l-g} = \frac{\rho g h r_c}{2 \cos\theta} \quad (11-35)^*$$

式(11-35)描述毛细现象的定量关系, 它同样适用于不润湿的情况, 此时 $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta < 0$, 因而管内液面的下降高度 h 应取负值。

对于指定规格的毛细管, 内半径 r_c 是确定的, 所以只要测定管内液面上升或下降的高度 h 和接触角 θ , 就可由上式求算液体的表面张力。由此可见, 式(11-35)提供了一种测定液体表面张力的方法, 称为毛细管法。

表面张力是表面化学中一个十分重要的物理量, 测定方法有许多种。毛细管法是最古老的方法之一, 若使用得当, 仍是最精确的一种方法。实验时将一根破温度计垂直插入液

体即可。除毛细管法以外,表面张力还可用如下几种方法测定:

(1) 环法

将一铂制圆环平置在液面上,然后慢慢向上提拉圆环,沿圆环四周便形成一层液膜如

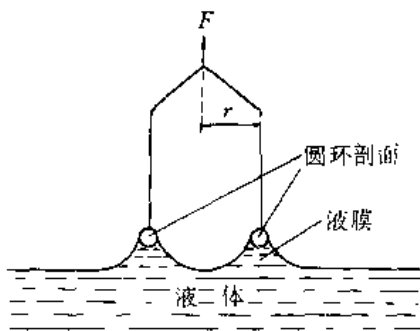


图 11-19 环法测表面张力

图 11-19 所示。液膜上的表面张力倾向于将液膜拉紧,于是沿环周围的表面张力趋向于将环拉回到液面上。设使环脱离液面的向上拉力为 F ,因为液膜有内外两个表面,所以沿环周围向下的液膜拉力为 $4\pi r\gamma$,其中 r 为铂环内外半径的平均值。根据力学平衡原则:

$$4\pi r\gamma = \beta F$$

即
$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi r} \quad (11-36)^*$$

其中 β 是校正因子,引入它的原因在于表面张力的方向并不完全垂直,以及环脱离液面时所拉起的液膜具有复杂的形状,如图 11-19 所示。 β 的值与环的尺寸和界面的种类有关,一般可从专用表格中查得。上式表明,环法测定表面张力,主要是测定拉力 F 。测定 F 需采用扭力丝装置,叫做 Du Nouy 表面张力仪,这种仪器市场有售。与毛细管法相比,环法精度较低,但操作方便。

为了保证液体能润湿环,铂环在使用前需用酸洗,并用火烧过。如果测定的是两种液体间的界面张力,则必须保证环为下层液体优先润湿。例如对于苯-水界面,水是下层,用铂环是适宜的,因为水能优先润湿铂环。对于四氯化碳-水界面,四氯化碳是下层,此时必须选用憎水的环才行。

(2) 吊板法

这种方法也称作 Wilhelmy 吊板法。将云母、铂或玻璃等材料制成的薄板悬挂在天平的一边,并使吊板触及液面,测量吊板刚好脱离液体时的拉力 F ,如图 11-20 所示。这种方法与环法类似。测定拉力 F ,可以通过逐渐降低液面的办法来实现。

若液体完全润湿吊板, $\theta = 0^\circ$,则吊板受到的表面张力垂直向下。设吊板水平截面的周长为 l ,则表面张力的总作用为 $l\gamma$ 。此外,吊板还受向下的重力 mg ,所以

$$l\gamma + mg = F$$

$$\gamma = \frac{F - mg}{l} \quad (11-37)^*$$

由于准确测定接触角的困难,此法通常只适用于 $\theta = 0^\circ$ 的情况。为了增大润湿程度,使 θ 接近于零,常将吊板表面进行专门处理,例如改变表面的粗糙程度等。另外要注意吊板表面必须特别清洁,以保证能被液体完全润湿。若能切实注意上述各点,吊板法不但操作简单,而且能得到十分可靠的结果。

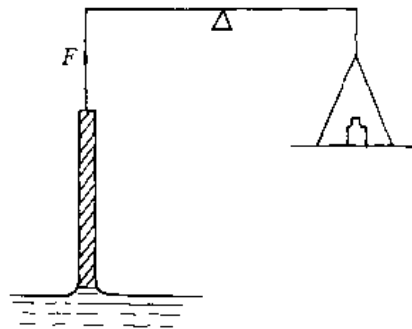


图 11-20 吊板法测表面张力

(3) 气泡最大压力法

将一根毛细管的口部磨平, 然后将其垂直安装, 使其口部恰好触及液面, 如图 11-21 (a) 所示。若液体能润湿毛细管壁, 液面沿毛细管上升。然后通过抽气孔慢慢抽气, 则毛细管内液面上受到一个比外边液面较大的压力, 气泡将自管口内壁逐渐形成, 见图 11-21 (b)。开始时形成的气泡曲率半径很大, 随后半径逐渐变小, 泡内外的压力差逐渐增加。当形成的气泡刚好是半球形时半径最小, 泡内外压力差达到最大值。此后半径又逐渐变大,

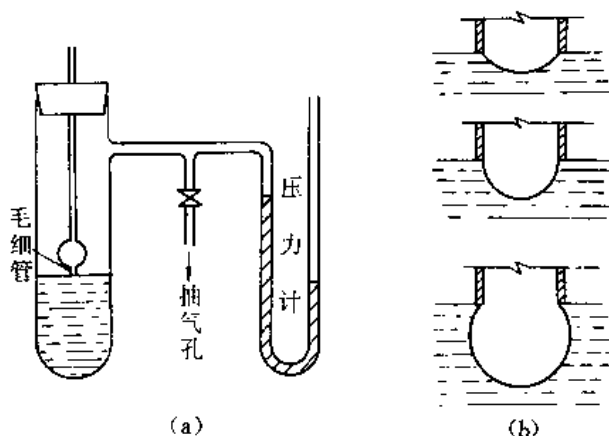


图 11-21 气泡最大压力法测表面张力

压力差逐渐下降, 从而使气流冲入泡内最终将其吹离管口。在此过程中, 最大压力差 Δp 可由“U”形压力计上直接读出。根据 Yonug-Laplace 方程

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

$$\gamma = \frac{r}{2} \Delta p$$

其中 r 是气泡恰呈半球形时的半径, 因此是毛细管的内半径。

(4) 滴重法

这是一种既简便又准确的测定方法。使液体在磨平了的毛细管口慢慢形成液滴并滴下, 如图 11-22。一个液滴之所以能够悬挂在毛细管口而不落下, 靠的是表面张力的支撑作用。液滴逐渐长大, 当液滴的重量比表面张力的支撑作用稍大时, 液滴落下来。收集液滴, 称其质量。设落下液滴的质量为 m , 则其受重力为 mg ; 由于毛细管口事先磨平, 悬挂着的液滴外沿恰是管端的外周长。设管的外半径为 r , 则支撑液滴的表面张力作用为 $2r\pi\gamma$ 。为了消除计算误差, 令

$$2r\pi\gamma = \varphi mg$$

$$\gamma = \frac{\varphi mg}{2r\pi}$$

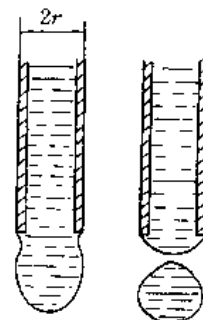


图 11-22 滴重法测表面张力

其中 φ 是校正因子。引入 φ 是由于沿管端周长的表面张力方向不是垂直的, 实际上应是表

面张力作用在垂直方向上的分量与重力平衡。另外液滴不是全部脱离管口落下，而是留下一部分(有时可达40%)。

具体测量所用的毛细管通常是带有刻度的微量移液管或注射器，于是可直接读出液滴的体积 V ，若 ρ 为液体密度，则液滴质量为 $V\rho$ ，于是上式可写作

$$\gamma = \frac{\varphi V \rho g}{2\pi r} \quad (11-38)^*$$

Harking 等人在实验基础上发现了校正因子 φ 与 $r/V^{1/3}$ 的经验关系，如图 11-23 所示。这类经验数据已制成表格，可以根据实验条件从表格中查找 φ 值。

(5) 静滴法及静泡法

这是利用固体表面上的液滴或附着在固体表面上的气泡的形状测定表面张力的方法，可用以测定表面张力的缓慢变化，近些年来常用此法测定熔融金属的表面张力。这类方法的优点，是可以测定表面张力低于 10^{-4}N/m 的系统，对于高分散相的研究具有重要意义。

上述几种方法统称为静态法，只能得到静止液体表面张力的平衡值(静态表面张力)。动态液体的表面张力与静态值不同，而在许多场合下，动态值比静态值更为重要。例如在 0.01s 内刚刚生成的新鲜表面的表面张力就是动态表面张力。动态表面张力需要用另外的方法，例如振动射流法进行测定。

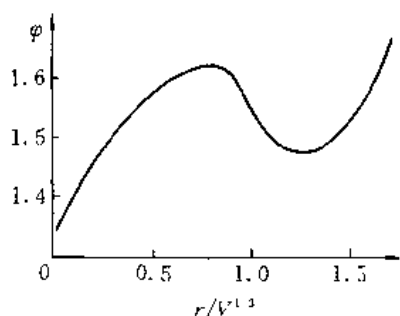


图 11-23 滴重法的校正因子

第五节 溶液表面

以下从溶液表面张力，讨论在溶液表面上发生的表面现象。根据能量最低原则，在一定条件下，系统总是自发地使表面能 γA 达到最低。纯液体自发地使其表面积 A 降到最小，于是大量液体的表面总是平面，液滴总是保持球形。在这方面，溶液也不例外，所不同的是溶液在自发缩小表面积的同时还会降低自己的表面张力，从而更有效地降低表面能。本节将重点讨论这方面的内容。

一、溶液的表面张力与表面吸附现象

1、溶液的表面张力

纯液体中只有一种分子，在一定温度和压力下，其表面张力 γ 是一定的。对于溶液，在一定温度和压力下，其 γ 还随溶液的浓度不同而改变。这种变化大致有三类情况，如图 11-24 所示：第一类情况(图中 I)是 γ 随溶质浓度的增大而升高，且往往大致呈直线关系，属于这一类的溶质有 NaCl , Na_2SO_4 , KOH , NH_4Cl , KNO_3 等无机盐类；第二类情况是 γ 随溶质浓度的增大而降低，通常开始时降低得快一些，后来降低得慢一些(图中 II)，属于此类的有醇类、酸类、醛类、醚类、酯类等大部分极性有机物；第三类情况是一开始表面

张力急剧下降,但到一定浓度后却几乎不再变化(图中Ⅱ),属于这类的有含碳原子8个以上的有机酸盐、有机胺盐、磷酸盐、苯磺酸盐等。因为最重要的溶剂是水,所以上述溶液均是指水溶液,曲线的起点(浓度为0)处是纯水的表面张力 $\gamma^*(\text{H}_2\text{O})$ 。

上述第三类物质(Ⅱ)是一组特殊的物质,加入少量的这类物质便能大大降低水的表面张力。我们将这类能够显著降低水的表面张力的物质叫做表面活性剂。表面活性剂在人类的生产和生活活动中具有极其广泛的应用,是目前发展很快且十分活跃研究的领域。有关表面活性剂的基本知识我们将于下节专门介绍。

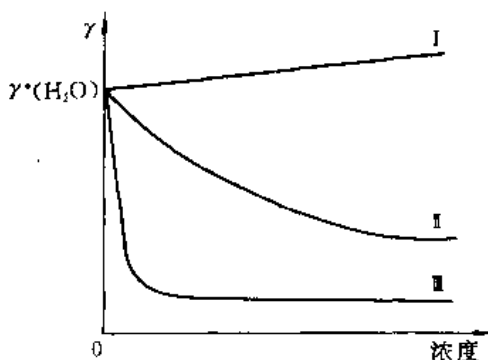


图 11-24 水溶液的表面张力与浓度的关系

2. 溶液的表面吸附现象

设有一杯质量摩尔浓度为 b_B 的溶液,上方是空气或它的蒸气,如图 11-25 所示。从溶液表面上取下薄薄的一层,这层的厚度不超过十个分子直径,称表面层。这一层具有特殊的性质,它既不同于上方的气体,也不同于下方的溶液本体,我们把表面层作为一个相来处理,所以也叫做表面相,用符号 σ 表示。表面相中的每一个分子都处于不均匀力场中,结果都受到一个指向溶液本体(也称为体相)的合力。设溶剂分子 A 受力 f_A ,溶质分子 B 受力 f_B ,显然 $f_A \neq f_B$ 。

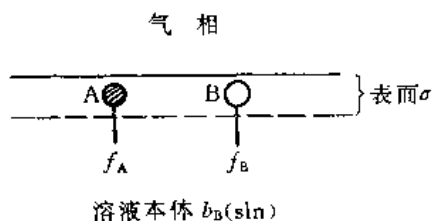


图 11-25 溶液的表面吸附

如果 $f_B < f_A$,即表面相中的溶质分子受到的不平衡力比溶剂分子小一些,因而表面相中溶质分子所占的份数越多(即溶剂分子所占的份数越少),表面能就越小,即表面张力越小。为此有更多的溶质分子倾向于由溶液本体转移到表面上,以降低表面能,结果使得表面相的浓度高于本体浓度,即 $b_B(\sigma) > b_B(\text{sln})$ 。就好像溶液表面有一种特殊的吸引作用将溶质分子从内部吸附到表面上来,因此我们将这种表面浓度与本体浓度不同的

现象叫做表面吸附。

表面吸附是有限度的,不可能无休止地进行。一旦在表面与本体之间形成浓度差,同时便产生溶质及溶剂分子的浓差扩散,这种扩散恰与吸附相对抗,而且随吸附的进行而逐渐加剧,最终恰与吸附过程抗衡,这时称吸附平衡。当达到吸附平衡时,不可能将全部的溶质分子都吸附到表面上。在一定的温度和压力下,对于一个指定的溶液,浓度差 $b_B(\sigma) - b_B(\text{sln})$ 是确定的。

如果 $f_B > f_A$,即表面相中的溶质分子所受的不平衡力比溶剂分子还大,则溶质分子倾向于进入溶液,结果 $b_B(\sigma) < b_B(\text{sln})$ 。根据上述定义,这也是表面吸附现象。为了加以区别,将服从 $b_B(\sigma) > b_B(\text{sln})$ 的吸附称为正吸附,意思是吸附的结果使表面相浓度增大;

$b_B(\sigma) < b_B(\text{sln})$ 称为负吸附,意思是表面相浓度减小。

总之,表面吸附是溶液系统为了自发地降低表面张力从而降低表面能而发生的一种表面现象。它早在 30 年代就得到实验证实。McBain 及其学生精心设计了一个装置,可以从溶液表面上刮下一层约 0.1mm 厚的溶液,然后测定其浓度(即 $b_B(\sigma)$)。结果发现 $b_B(\sigma) \neq b_B(\text{sln})$,从而证明了吸附现象的存在。应该指出,以前各章所讨论的溶液系统表面积都很小,表面吸附不至对溶液浓度造成多大影响,因而忽略表面吸附是合乎情理的。

二、Gibbs 吸附方程

为了定量地描述溶液的表面吸附,必须引入一个量以表达吸附的程度,这就是表面吸附量。设任一溶液系统表面积为 A ,其达吸附平衡时表面相中含溶质 B 的物质的量为 $n_B(\sigma)$,含溶剂 $n_A(\sigma)$,而同样多的溶剂 $n_A(\sigma)$ 在体相中所溶解的 B 的量为 n'_B 。由于表面相的浓度与体相不同,所以同样多的溶剂在表面相所溶解的溶质的量与体相不同,即 $n_B(\sigma) \neq n'_B$,令 $\Delta n_B = n_B(\sigma) - n'_B$,我们定义

$$\Gamma = \frac{\Delta n_B}{A} \quad (11-39)$$

其中 Γ 叫做表面吸附量。由此可见,表面吸附量实际上是 1m^2 表面上溶质的量所超过体相中同量溶剂所溶解的溶质的量。因此 Γ 也常叫做表面超量,也叫表面浓度。不管如何叫法,应该注意的是:① Γ 是过剩量;② Γ 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$,与普通浓度不同;③ Γ 值可正可负,正值为正吸附,负值为负吸附。显然, Γ 不仅能表明吸附的性质,而且其值还能说明表面吸附的程度; $\Gamma = 0$ 表明无吸附现象;其值越远离 0,表明吸附程度越大。

下面推导表面吸附量与溶液浓度及表面张力的关系。

在第五章我们曾谈到,均相系统的任意容量性质是温度、压力及各物质的量的函数。例如对二组分溶液,其 Gibbs 函数可表示为

$$G = f(T, p, n_A, n_B)$$

若单独讨论溶液的表面相,则上述表示式中还应包括面积 A ,即

$$G(\sigma) = f[T, p, n_B(\sigma), n_A(\sigma), A] \quad (11-40)$$

因此,表面相的 Gibbs 函数,除决定于温度、压力和表面相中溶剂及溶质的物质的量以外,还与表面积的大小有关。

在一定的温度和压力下,上式为

$$G(\sigma) = f[n_A(\sigma), n_B(\sigma), A] \quad (11-41)$$

这是一个一次齐函数。据齐函数 Euler 定理:

$$G(\sigma) = n_A(\sigma) \left(\frac{\partial G(\sigma)}{\partial n_A(\sigma)} \right)_{T, p, n_B(\sigma), A} + n_B(\sigma) \left(\frac{\partial G(\sigma)}{\partial n_B(\sigma)} \right)_{T, p, n_A(\sigma), A} + A \left(\frac{\partial G(\sigma)}{\partial A} \right)_{T, p, n_A(\sigma), n_B(\sigma)}$$

$$\text{即} \quad G(\sigma) = n_A(\sigma)\mu_A + n_B(\sigma)\mu_B + A\gamma \quad (11-42)$$

其中 μ_A, μ_B 分别为表面相中溶剂和溶质的化学势, γ 是溶液的表面张力。此式可以看作表面相的集合公式,其中 $n_A(\sigma)\mu_A$ 是溶剂对表面相 Gibbs 函数(即 $G(\sigma)$)的贡献, $n_B(\sigma)\mu_B$ 是溶质的贡献, $A\gamma$ 是表面的贡献(即表面能)。由于上式适用于表面相的任意平衡状态,所以可将其视为描述表面相的一个状态方程。

对(11-42)微分,得

$$dG(\sigma) = n_A(\sigma)d\mu_A + \mu_A dn_A(\sigma) + n_B(\sigma)d\mu_B + \mu_B dn_B(\sigma) + \gamma dA + Ad\gamma \quad (11-43)$$

以上我们从表面相的函数描述导出了表面相 Gibbs 函数 $G(\sigma)$ 的全微分式。既然把表面作为一个相处理,它应该服从热力学的基本关系式,因此据式(11-5), $G(\sigma)$ 的全微分式应为:

$$dG(\sigma) = -S(\sigma)dT + V(\sigma)dp + \mu_A dn_A(\sigma) + \mu_B dn_B(\sigma) + \gamma dA$$

所以在等温等压条件下为

$$dG(\sigma) = \mu_A dn_A(\sigma) + \mu_B dn_B(\sigma) + \gamma dA \quad (11-44)$$

将式(11-44)与(11-43)进行比较,可得

$$n_A(\sigma)d\mu_A + n_B(\sigma)d\mu_B + Ad\gamma = 0 \quad (11-45)$$

此式是等温等压下表面组成发生变化时所服从的关系式,实际上是等温等压下表面相的 Gibbs-Duhem 公式。

对于体相,即溶液本体,Gibbs-Duhem 公式为

$$n_A(\text{sln})d\mu_A + n_B(\text{sln})d\mu_B = 0$$

即

$$d\mu_A = -\frac{n_B(\text{sln})}{n_A(\text{sln})}d\mu_B \quad (11-46)$$

其中 $n_A(\text{sln})$ 和 $n_B(\text{sln})$ 分别为体相中所包含的溶剂和溶质的物质的量。在吸附平衡时,由于同一组分在体相中的化学势与表面相相等,所以 μ_A 与 μ_B 不必与表面相中的化学势相区别。

将式(11-46)代入(11-45),得

$$n_A(\sigma) \left(-\frac{n_B(\text{sln})}{n_A(\text{sln})}d\mu_B \right) + n_B(\sigma)d\mu_B + Ad\gamma = 0$$

$$d\gamma = -\left[\frac{n_B(\sigma) - n_A(\sigma) \frac{n_B(\text{sln})}{n_A(\text{sln})}}{A} \right] d\mu_B$$

其中 $n_A(\sigma)n_B(\text{sln})/n_A(\text{sln})$ 代表在体相中物质的量为 $n_A(\sigma)$ 的溶剂所溶解的溶质的量,即 n'_B , 所以据式(11-39)

$$\frac{n_B(\sigma) - n_A(\sigma) \frac{n_B(\text{sln})}{n_A(\text{sln})}}{A} = \Gamma$$

于是前式可简写作

$$d\gamma = -\Gamma d\mu_B$$

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_B} \right)_{T,p} \quad (11-47)$$

因在等温等压下

$$d\mu_B = d\left(\mu_B^* + RT \ln a_B + \int_{p^*}^p V_B^\infty dp \right)$$

$$= RT d \ln a_B$$

$$= \frac{RT}{a_B} da_B$$

代入式(11-47),则

$$\Gamma = - \frac{a_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_{T,p} \quad (11-48)^*$$

此式称为 Gibbs 吸附方程,它最早由 Gibbs 用热力学方法导出。以上我们所用的推导方法并非 Gibbs 的方法,主要参考了 Guggenheim 的处理方法。

若忽略活度系数的影响,则

$$a_B = b_B/b^* \text{ 或 } a_B = c_B/c^*$$

代入上式,即相当于将上式中的活度换成浓度,于是

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= - \frac{b_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial b_B} \right)_{T,p} \\ \text{或} \quad \Gamma &= - \frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_{T,p} \end{aligned} \right\} \quad (11-49)^*$$

此式是最常用的 Gibbs 吸附方程,它描述溶液浓度、表面张力和表面吸附量三者的关系,是表面和胶体科学的一个基本公式。

若加入溶质使溶液表面张力降低(图 11-24 中 I 和 III),即 $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p} < 0$,由 Gibbs 方程可知 $\Gamma > 0$,这种情况是正吸附;若加入溶质使溶液表面张力增大(图 11-24 中 II),即 $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p} > 0$,则 $\Gamma < 0$,表现为负吸附。因此,能够降低表面张力的物质总是相对浓集于表面上,而使表面张力增大的物质相对浓集于体相内部。这是 Gibbs 函数减小原理的必然结果。

应用式(11-49)时,变化率 $(\partial \gamma / \partial b_B)_{T,p}$ 或 $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p}$ 的值一般可通过两种方法求取:第一种方法是利用经验公式,有不少物质的稀水溶液,其 γ - c_B 关系已整理成经验公式。例如,对于许多有机物的稀水溶液, Szyszkowski 的经验公式为

$$\frac{\gamma^*(\text{H}_2\text{O}) - \gamma}{\gamma^*(\text{H}_2\text{O})} = b \ln \left(\frac{c_B}{a} + 1 \right) \quad (11-50)$$

其中 a 和 b 是经验常数。对于同系物, b 约略相同, a 随化合物而改变。将此经验公式对 c_B 微分即可求取 $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p}$;第二种方法是直接测定多个浓度不同的溶液的 γ ,然后绘图 γ - c_B ,即可求出各浓度下的斜率 $(\partial \gamma / \partial c_B)_{T,p}$ 。

在一定温度(及压力)下, Gibbs 吸附方程描述 Γ 与 c_B 的关系,把这种关系画成曲线称为吸附等温线。将 Szyszkowski 公式对 c_B 微分,得

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_{T,p} &= \frac{b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})}{c_B + a} \\ \text{即} \quad - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B/c^*} \right)_{T,p} &= \frac{b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})}{c_B/c^* + a/c^*} \end{aligned}$$

对任意浓度的溶液,记作

$$- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_B} \right)_{T,p} = \frac{b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})}{a_B + a/c^*}$$

代入 Gibbs 吸附方程式(11-48),并令常数 a/c^* 为 a' ,得

$$\Gamma = \frac{b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})}{RT} \cdot \frac{a_B}{a_B + a'}$$

显然,在一定温度下 $b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})/RT$ 是一个常数,令 $\Gamma_{\max} = b\gamma^*(\text{H}_2\text{O})/RT$,则上式写作

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} a_B}{a_B + a'} \quad (11-51)$$

在稀溶液范围内, a_B (即 c_B/c^*) 值很小, 即 $a_B + a' \approx a'$, 此时式(11-51)为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max}}{a'} a_B$$

即 Γ - a_B 成直线关系;

当 c_B 值很大时, 即浓溶液中, $a_B + a' \approx a_B$, 此时式(11-51)为

$$\Gamma = \Gamma_{\max}$$

这表明, 当浓度很大以后, 表面吸附量为常数, 即不再随浓度而变化。表明吸附已达饱和, 所以 Γ_{\max} 通常叫做饱和和吸附量, 也叫最大吸附量。但应该指出, 当达饱和吸附时, 表面相中的溶剂分子也不可能全部被挤走。

以上讨论表明, 式(11-51)的曲线(即吸附等温线)应为图 11-26 所示的图形。实验表明, 许多极性有机物在水溶液表面上的吸附等温线与图 11-26 相符。

Gibbs 吸附方程是热力学的结果, 因此是普遍适用的, 不仅仅适用于溶液的表面。也就是说, 对于液-液、固-液、固-气等界面, Gibbs 方程也可以应用。但应用于这些界面时, γ 不再是溶液的表面张力, 而是相应的界面张力。但由于至今尚无测定固体 γ 的可靠方法, 故不用 Gibbs 公式求算吸附量。幸好固体表面的吸附量较容易直接实验测定, 使这一问题得以解决。这方面的内容我们还将专门讨论。

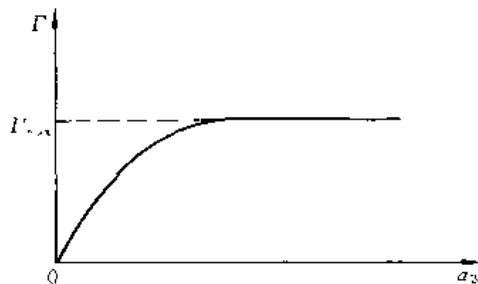


图 11-26 吸附等温线

例 11-2 19°C 时丁酸水溶液的表面张力可

以表达为 $\gamma = \gamma^*(\text{H}_2\text{O}) - a \ln(1 + bc_B)$, 其中 $\gamma^*(\text{H}_2\text{O})$ 是纯水的表面张力, a 和 b 为常数。

(1) 试求此溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 与浓度 c_B 的关系式;

(2) 若 $a = 0.0131 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $b = 0.01962 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 $c_B = 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时的 Γ ;

(3) 求饱和吸附量 Γ_{\max} , 若此时表面层的丁酸分子成单分子层吸附, 试计算丁酸分子(在液面上)的截面积。

解: (1) 因为在等温等压下

$$\gamma = \gamma^*(\text{H}_2\text{O}) - a \ln(1 + bc_B)$$

所以

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_{T,p} = - \frac{ab}{1 + bc_B}$$

代入 Gibbs 方程得

$$\Gamma = - \frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_{T,p} = \frac{abc_B}{RT(1 + bc_B)}$$

(2) 当 $c_B = 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{0.0131 \times 0.01962 \times 200}{8.314 \times 292.2 \times (1 + 0.01962 \times 200)} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 4.30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

$$(3) \quad \Gamma = \frac{abc_B}{RT(1+bc_B)}$$

当 c_B 很大时, $bc_B \gg 1$, 即 $(1+bc_B) \approx bc_B$, 此时 $\Gamma = a/RT$, 表明 Γ 与 c_B 无关, 即为饱和吸附, 所以

$$\begin{aligned} \Gamma_{\max} &= \frac{a}{RT} = \frac{0.0131}{8.314 \times 292.2} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 5.39 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

虽然 Γ 的原意是表面超量, 但由于饱和吸附时, 表面活性物质在表面层的浓度远较没有吸附时大, 所以 Γ_{\max} 也可当作单位表面上溶质的总物质的量。此结果表明, 当丁酸分子在液面上恰盖满一层时, 1m^2 表面上将有 $5.39 \times 10^{-6} \times 6.023 \times 10^{23}$ 个丁酸分子, 所以丁酸分子的截面积为:

$$\frac{1}{5.39 \times 10^{-6} \times 6.023 \times 10^{23}} \text{m}^2 = 3.08 \times 10^{-19} \text{m}^2$$

第六节 表面活性剂

表面活性剂是一类能够显著降低水表面张力的物质, 其特点是加入量很小而降低表面张力的收效很大, 如图 11-24 所示。在许多工业生产中, 表面活性剂都是不可缺少的化学助剂。人们日常生活中所用的肥皂、洗衣粉等洗涤剂都是表面活性剂。特别在第二次世界大战以后, 随着石油工业的发展兴起了合成表面活性剂的工业, 进一步促进了表面活性剂在各个领域的应用。至今, 人类生活和生产的各个部门几乎没有不应用表面活性剂的。本节将介绍有关表面活性剂的有关基本知识。

一、表面活性剂的分子结构

从结构上看, 表面活性剂分子的两端是不对称的。分子的一端是极性的亲水基, 而另一端是非极性的憎水基。图 11-27 是脂肪酸钠(即肥皂)的分子, 它的一端是无极性的碳氢链, 而另一端是可以电离的极性基。由分子结构的知识可知, 水是极性溶剂, 凡极性分子都易溶于水; 非极性分子不溶于水易溶于油, 因此非极性分子也常称为亲油分子。例如玻璃和棉布都是极性固体, 它们可被水润湿, 称为亲水物质; 象石蜡这类非极性固体, 不被水润湿, 称为憎水(或亲油)物质。

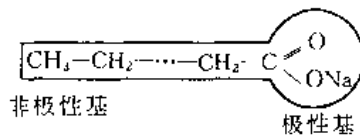


图 11-27 表面活性剂分子的不对称性

表面活性剂分子的不对称性决定了它的如下性质:

(1) 在相界面上的表面活性剂分子定向排列

任何相界面两侧的两相是极性不同的, 例如水-苯系统, 水相有极性而苯相无极性; 水与水蒸气系统, 水相极性较强而气相极性较弱, 因此, 在界面上的表面活性剂分子, 其亲水的一端趋向于钻入水中, 而憎水的一端则趋向于进入无极性或极性较小的一相中, 例如水溶液表面上的表面活性剂分子, 其极性基朝下, 非极性基朝上, 如图 11-28 所示。可见吸附

在溶液表面上的分子是有一定取向的,正是由于分子的这种定向吸附,使得表面活性剂能改变表面的性能,例如润湿性能、乳化、起泡、消泡等等。

(2) 在溶液内部形成胶束

随浓度增大,溶液中表面活性剂分子的碰撞机会增多,当浓度增大到一定程度时,表面活性剂分子便在溶液内部缔合形成分子集团,称作胶束。因为胶束是表面活性剂分子的集合体,因此是有规律的,即非极性基相互靠近,极性基向着胶束外面的溶剂水。根据胶束的不同形状,分为球状、层状和棒状,如图 11-29 所示。可见胶束内部是非极性基,胶束外面是极性溶液,因此,溶液中的胶束实际上是在极性环境中存在的一个个非极性的局部。严格说,内部形成胶束的溶液已不是均相系统,但是由于胶束具有上述的特殊结构,即其亲水的极性基伸向水相,憎水的非极性基互相吸引(靠 Van der Waals 力,主要是色散力)而聚集成胶束,于是非极性基埋在胶束内部减少了它们与水相的接触,从而降低了系统的 Gibbs 函数值。因此,含有胶束的溶液与一般的多相系统(例如泡沫、雾等)不同,是热力学的稳定系统。以上这些观点称为胶束理论,已被实验所证实。

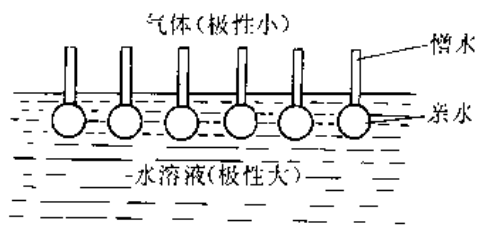


图 11-28 表面活性剂分子在表面上的定向排列

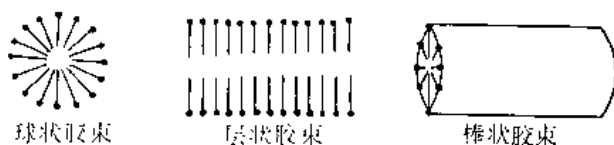


图 11-29 各种形状的胶束

表面活性剂的水溶液中开始形成胶束时的浓度称为临界胶束浓度,通常用符号 CMC

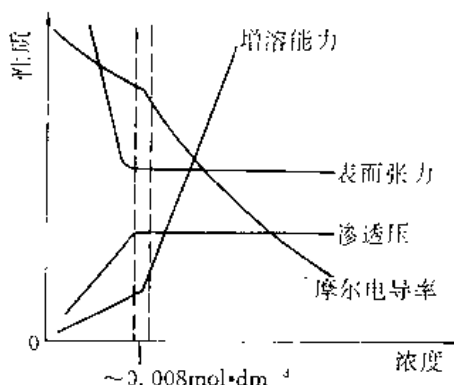


图 11-30 十二烷基硫酸钠水溶液的各种性质与浓度的关系

表示。当溶液中开始形成胶束时,系统的许多物理性质(例如蒸气压、表面张力、电阻率和渗透压等)将发生突变。显然,我们可以通过任何性质的突变来确定 CMC ,如图 11-30 所示。因为表面张力测定方便,因此是应用最广的方法。由图可以看出十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。表 11-3 列出了某些表面活性剂的 CMC 值。

懂得了表面活性剂的上述两个性质,便可解释图 11-24 中 II 的实验现象。在低浓度时,溶液中的表面活性剂分子是以单分子状态存在的。随着表面活性剂分子浓度的增加,溶液的表面吸附也逐渐增加,表面张力逐渐下降,当浓度

增大到一定程度时,溶液表面就被一层定向排列的表面活性剂分子所覆盖。此时即使继续增加浓度,表面上也挤不进更多的表面活性剂分子了,结果表面状况不再随浓度改变,因而表面张力不再随浓度下降,但此时溶液中的表面活性剂分子却可以通过憎水基相互吸引而缔合成胶束,以降低系统的能量。若浓度继续增加,单分子形式的表面活性剂的浓度不再增加,而胶束的数目不断增加。由于胶束表而是由许多亲水基覆盖着,所以胶束本身不被溶液表面所吸附,而总是处于溶液内部。

表 11-3 某些表面活性剂的临界胶束浓度

表面活性剂	CMC/mol · dm ⁻³	表面活性剂	CMC/mol · dm ⁻³
C ₁₁ H ₂₃ COOK	0.0234	C ₁₁ H ₂₃ SO ₄ Na	0.0016
C ₁₁ H ₂₃ COONa	0.024	C ₁₄ H ₃₃ SO ₄ Na	0.0004
C ₁₃ H ₂₇ COONa	0.06	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ · HCl	0.013
C ₁₅ H ₃₁ COONa	0.0015	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃) ₃ N · Cl	0.062
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	0.0098	C ₈ H ₁₇ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	0.0098
C ₁₁ H ₂₃ SO ₃ Na	0.0027	C ₁₁ H ₂₁ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	0.0009
C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na	0.00105	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	0.000087
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.0065	C ₆ H ₁₇ OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	0.025

二、表面活性剂的分类

表面活性剂是多种多样的,通常按照其在水中能否电离,分为离子型和非离子型两大类,如图 11-31 所示。离子型表面活性剂溶于水后电离成大小不同,电荷相反的两离子,其中一种是与憎水基相连的具有表面活性的大离子。根据这种大离子的电性又可将它分为阴离子型和阳离子型两类。

表面活性剂也可按其亲水基的种类不同来分类。但按离子类型的分类方法不仅简单而且还有许多优点。例如,有时只要知道表面活性剂的离子类型,即可推测其应用的大致范围,例如,作为防静电剂,通常能导电的离子型表面活性剂就比非离子型的更为有效。

三、表面活性剂的应用举例

表面活性剂具有极其广泛的应用,下面仅举几个方面的实例子以说明。

(1) 改变润湿程度

水或水溶液对于各种固体的润湿程度不

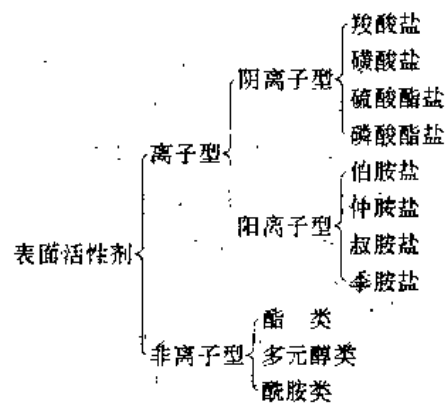


图 11-31 表面活性剂的分类

同。人们根据不同的需要有时希望润湿程度增大,有时又希望润湿程度减小,通常可以利用表面活性剂来满足这种要求。

例如给植物喷洒农药,由于植物叶子都是非极性表面,不被农药液体润湿,结果不仅造成极大浪费而且杀虫效果很差。若往药液中加入少量表面活性剂,由于表面吸附作用致使农药液滴表面被一层表面活性剂分子所覆盖,且憎水基朝外,于是液滴表面成为非极性表面。当它落在植物叶子上时便会铺展开来,从而大大提高药液的杀虫效果。在这种情况下,加入表面活性剂后增大了润湿程度,因而这种场合的表面活性剂常称作润湿剂。

降低润湿程度的例子也很多,例如冶炼金属前的浮游选矿,开采来的粗矿中含部分有用的矿苗,同时含有大量无用的岩石。首先将粗矿磨碎成小颗粒,然后倾入水池中,结果矿苗颗粒与无用岩石一起沉入水底。如果加入某种合适的表面活性剂(此处常称作捕集剂和起泡剂),由于矿苗表面与岩石不同,它是极性的亲水表面,对于表面活性剂有较强的吸附作用,于是表面活性剂分子就被吸附在矿苗颗粒表面,且极性基朝向矿苗表面,而非极性基朝向水中。随表面活性剂的不断加入,最后吸附达到饱和,矿苗表面被一层表面活性剂分子所包围,且非极性基朝外,如图 11-32(a)所示,于是矿苗颗粒相当于一个个非极性憎水颗粒。然后从水池底部通入大量气泡,由于泡内气体的极性较水小得多,于是矿苗颗粒倾向于进入气泡,便附着在气泡上,见图 11-32(b),随气泡上升到水面上,最后在水面上被收集浓缩,而岩石等无用物质则留在水底而被除去。化工中的浮选分离过程就是利用上述原理来实现的。

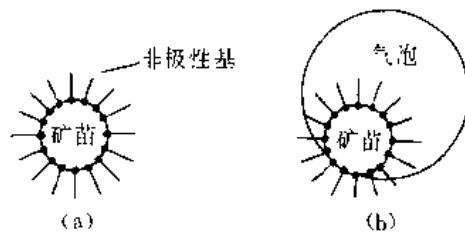


图 11-32 浮游选矿的原理

另外,人们所穿用的棉布,由于纤维中有醇羟基而呈亲水性,所以极易被水润湿,不可做雨衣用。若在其表面涂上胶或油,虽然可以防雨,但透气性差,穿上极不舒服。如果用合适的表面活性剂处理,使其极性基与棉布纤维上的醇羟基相结合,而其非极性基朝外,结果使棉布变成憎水物质。用这种方法处理过的棉布做成雨衣,既防雨又透气。实验证明,用季胺盐与氟氢化合物混合处理过的棉布经大雨淋 168h 而不漏水。

(2) 增溶作用

室温下苯在水中的溶解度极小,100g 水中只能溶解约 0.07g 苯,致使人们认为苯与水完全不互溶。但是若往水中加入一些表面活性剂,却能溶解相当数量的苯,例如 100g 含 10% 油酸钠的水溶液可溶解苯约 7g。其他许多非极性碳氢化合物在水中的溶解也有类似现象。表面活性剂的这种作用叫做增溶作用,此时的表面活性剂常称为增溶剂,被增溶的有机物称作增溶物。

实验发现,在增溶过程中增溶物的蒸气压会下降,这表明增溶作用可使增溶物的化学势降低,从而使整个系统更趋稳定。

增溶作用与平常的溶解不同,平常的溶解过程会使溶液的凝固点降低,渗透压等依数性发生很大变化,但增溶过程却对依数性的影响很小。这就表明在增溶过程中增溶物并未以单分子形式溶入水中,水中的质点数目没有明显增加。

人们很早就发现了表面活性剂的增溶作用,但对增溶机理的正确解释却在胶束理论产生之后。当溶液中形成胶束以后,胶束内部相当于非极性“液相”,从而为非极性有机物的溶解提供了“溶剂”,结果发生增溶过程。可见增溶过程实际上是增溶物分子溶入胶束内部,而在水中的浓度并没增加。X射线衍射的结果表明,增溶过程中球状胶束和棒状胶束的直径变大,层状胶束的厚度变大,这就足以证实对于增溶机理的上述解释。

具体来讲,随增溶剂和增溶物的不同结构,可能会出现不同的增溶方式,但最终都是由于胶束为增溶物提供增溶的客观条件。显然,表面活性剂溶液开始产生明显增溶作用时表面活性剂的浓度就是开始形成胶束时的浓度,即临界胶束浓度 CMC 。因此可以用增溶现象的测定来确定 CMC 。图 11-33 是实验测定的十二酸钾(A)对 2-硝基二苯胺(B)的增溶曲线。可以看出,在 c_A 很小的范围内没有增溶作用,表明尚无胶束产生。当 c_A 达 $0.022\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, c_B 值骤增,即十二酸钾的临界胶束浓度为 $CMC=0.022\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,此值与其他方法的测定结果相符。反过来,这一结果又证明了增溶确实是增溶物溶入胶束的过程。

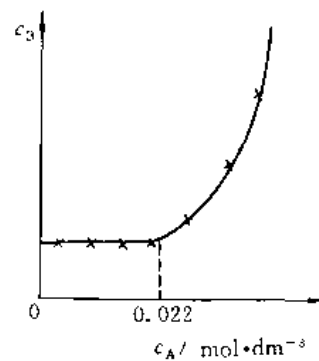


图 11-33 十二酸钾(A)对 2-硝基二苯胺(B)的增溶作用

增溶作用在生产、科研和人类生活中具有广泛应用,例如许多洗涤剂的去油作用就是由于表面活性剂的增溶作用。另外,人们食进的脂肪不能直接被机体吸收,而是在小肠中靠胆汁对脂肪的增溶作用而将其吸收。近些年来新发展的“胶束催化”就是使用胶束来加速化学反应,这可能是一个有前途的研究领域。

(3) 起泡作用和消泡作用

泡沫是人们常遇到的一种系统,洗衣服时的肥皂泡就是最常见的一种。泡沫是由气体以肉眼可见的程度分散到液体(有时可以是固体)中所构成的系统。由于气体与液体的密度相差悬殊,因此泡沫中的气泡总是很快上升到液面,形成被一层液膜隔开的气泡聚集体。通常所说的泡沫即是指这种比较稳定的,被液膜所隔开的气泡聚集体。

对人类来说,泡沫具有两重性。在前面所提到的浮选分离过程,就是利用泡沫使矿苗富集于水面;泡沫灭火器是利用 CO_2 泡沫将火源与空气隔绝。在这些情况下,人们希望泡沫能够稳定存在。而在其他一些场合,泡沫往往给人们造成许多麻烦。例如减压蒸馏、过滤等工艺中,泡沫的存在会引起操作困难甚至影响产品质量。煮牛奶时泡沫会使牛奶溢出,这时人们就希望泡沫能够尽快破坏。为了解决这些问题首先应了解泡沫的特性。

泡沫是具有巨大气-液界面的系统,在热力学上是不稳定的,因此泡沫的稳定存在是相对的和暂时的,最终总是要消失的。

图 11-34 是泡沫系统中任意两个大小不同的气泡,它们之间被一层液膜隔开。由 Young-Laplace 方程可知,小泡内的压力大于大泡压力,于是小泡内的气体将冲破液膜进入大泡,结果是大泡逐渐变大而小泡逐渐变小直至最终消失。以此类推,气泡的相互合并致使气泡数目越来越少,结果泡沫消失。如果相邻的气泡大小相同,如图 11-35(a)所示,则泡间不存在压力差,压力均为 p 。为了讨论问题方便,

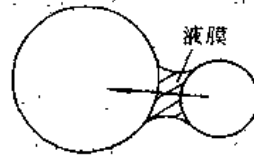


图 11-34 两个相邻的气泡

我们将泡间液膜放大,见图 11-35(b)。其中任意两个气泡间的液膜均是平膜,故膜内压力与泡中压力相等,也等于 p 。而三个气泡的交界处(即图中的三角区域),由于界面呈凹面,其压力小于 p 。于是由于膜内与三角区域的压力差异,三张膜内的液体均向三角区域流动,液膜的这种排液作用使得液膜厚度越来越薄,最终导致液膜破裂,泡沫消失。由此可见,(b)中的三张液膜,犹如排液的三条通道,通常称 Plateau 通道,中间的三角区域称作 Gibbs 三角。以此来纪念他们最早对此问题的分析。

由以上分析可知,泡沫的消失是自发的,因为可以使系统的表面能降低。造成泡沫消失的原因不管是气体在泡间的流动还是液膜的排液过程,都是由表面张力所引起的。

应该指出,泡沫自发消失的原因除了表面张力的作用以外,重力的存在也是一个重要原因,因为重力会使液体下流,结果液膜变薄而最终破裂。

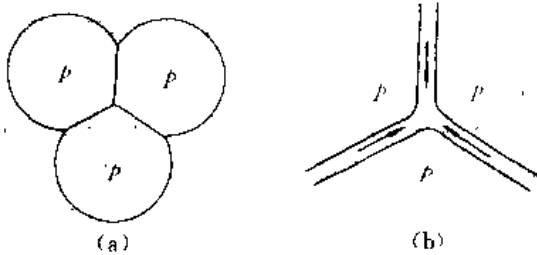


图 11-35 大小相等的相邻气泡

既然表面张力是导致泡沫消失的原因之一,所以通常可以通过加入表面活性剂,来降低表面张力,从而延长泡沫的寿命。这时的表面活性剂称起泡剂。大家熟知,干净的水不能形成泡沫(即所形成气泡的寿命很短),加入肥皂或洗衣粉后就能产生泡沫。

事实上,表面张力降低虽能提高泡沫的稳定性,但并不是决定泡沫稳定性的重要因素。之所以如此,是由于液体的表面张力不能像液-液界面张力那样降得很低,因此降低表面张力所起的作用总是有限的。实验证明,决定泡沫稳定性的关键因素是液膜的表面粘度与弹性。表面粘度大,液膜就不易受外界扰动而破裂,同时也会减缓液膜的排液速度和气体透过液膜的流动速度,这自然会提高泡沫的稳定性。为此,为了增强起泡效果在加入起泡剂的同时加入少量的稳定剂(极性有机物),以增加液膜的表面粘度和弹性从而大大延长泡沫寿命。

当泡沫对人们不利的时候就要设法将它破坏,称作消泡。消泡的方法有许多种,其中之一就是喷洒表面活性剂(即消泡剂),向泡沫喷洒消泡剂,能使液膜局部的表面张力很快降低,于是消泡剂在气泡表面迅速展开,同时会带走表面下的一层液体,使液膜局部厚度变薄而破裂,造成泡沫破坏。乙醚、硅油、异戊醇等就是经常使用的消泡剂。

第七节 固体表面

以上各节重点讨论了液体表面,不论纯液体还是溶液都能够自动地缩小表面积以降低表面能,同时溶液表面还能对溶液中的溶质产生表面吸附,以进一步使表面能降低。对于固体,以上两条是无法做到的,因为固体表面上的分子几乎是不能移动的。可以说固体表面上的原子和分子的位置就是在表面形成时它们所处的位置。不管经过多么精心磨光的固体表面,实际上仍是凹凸不平的,两片磨得很平的金属板压在一起,实际的接触面积却只有表观接触面积的千分之一左右。正是由于固体表面的这种不均匀性,使得表面上可能没有两个原子或分子所处的情况是完全一样的。固体表面的这种复杂情况,使得固体表面研究起来比较困难。

但是,固体表面与液体表面有一个重要的共同点,即表面上的力场都是不饱和的,表面分子都处于非均匀力场之中,因此表面张力的存在是共同的。固体的表面现象可能与液体表面不同,但它们的实质都是趋向于使表面能降到最低。

一、固体表面对气体的吸附现象

为了降低表面张力,固体表面虽然不能像溶液表面那样从体相内部吸附溶质,但却能够从表面外部空间中吸附气体分子。当无规则热运动的气体分子碰撞到固体表面时就有可能被吸附到表面上。固体表面吸附气体分子以后,表面上的不均匀力场就会减弱,从而使表面张力降低。为了方便,在讨论这类吸附问题时将固体叫做吸附剂,而被吸附的物质(气体)叫做吸附质。

吸附是表面效应,即吸附之后固体只改变表面性质,固相内部并不发生变化,这是本节所讨论的情况。此外,固体可能吸收气体,例如Pd可吸收 H_2 ;固体还可能与气体发生反应,例如 $CuSO_4$ 固体可与外界的水蒸气反应化合成 $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 等。由于吸收和反应属于体相效应,即平衡后固相中的浓度是均一的,因此不属于本节讨论的对象。

固体表面的吸附作用广泛应用于解决许多实际问题,例如化学工业中常将固体作吸附剂进行催化反应、纯化气体、回收有机溶剂等。城市的环境保护、现代高层建筑和潜水艇的空气调节以及军用和民用的防毒面具等,都是吸附应用的例子。另外,固-气界面的吸附研究为人们了解固体表面情况(例如比表面、表面不均匀程度等)提供有益的信息,这类知识对于解决许多重要的理论问题和实际问题都是十分重要的。

固体表面吸附外界的气体分子,这只是问题的一个方面。在吸附的同时,有些已经被吸附的分子还可能脱离表面重新回到外部空间,这一过程称为脱附。脱附是吸附的逆过程,如图11-36。我们把 $1m^2$ 表面上在1s内所吸附的气体量叫做吸附速率,用 $r_{\text{吸}}$ 表示;用 $r_{\text{脱}}$ 表示脱附速率。开始时,固体表面上被吸附的分子很少,这一阶段 $r_{\text{吸}} \gg r_{\text{脱}}$,即以吸附为主。随吸附不断进行,表面上的被吸附分子逐渐增多,脱附速率随之增大,当达到一定程度时 $r_{\text{吸}} = r_{\text{脱}}$,称为吸附平衡。在一定条件(如气体压力、温度等)下,一旦达到吸附平衡,固体表面上所吸附的气体的分子数就不再变化。

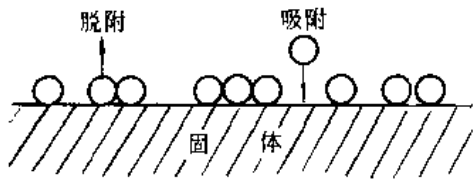


图 11-36 气体分子的吸附与脱附

达到吸附平衡时,单位质量的固体所吸附的气体的物质的量或其在标准状况下所占有的体积叫吸附量,用符号 Γ 表示

$$\Gamma = \frac{n}{m} \quad \text{或} \quad \Gamma = \frac{V}{m}$$

其中 m 是吸附剂的质量。 Γ 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

显然吸附量与气体的压力和温度有关

$$\Gamma = f(p, T)$$

Γ, T, p 三者的函数关系一般可以由实验测定,将测量结果用图表示出来叫做吸附曲线。若指定温度,则 $\Gamma = f(p)$,表示此关系的 $\Gamma-p$ 曲线叫做吸附等温线。它是在一定温度下分别测定不同压力下的吸附量而得到的;若指定压力,则 $\Gamma = f(T)$,曲线 $\Gamma-T$ 叫做吸附等压线;若指定 Γ ,则 $p = f(T)$,这种曲线叫做吸附等量线。使用最多的是吸附等温线。实验结果表明,等温线分为五种不同类型,如图 11-37,这些类型对于研究吸附机理是有帮助的。应该指出,固体对溶液中的许多物质也有吸附现象,本章所讨论的理论和观点对于这种吸附一般也能适用。

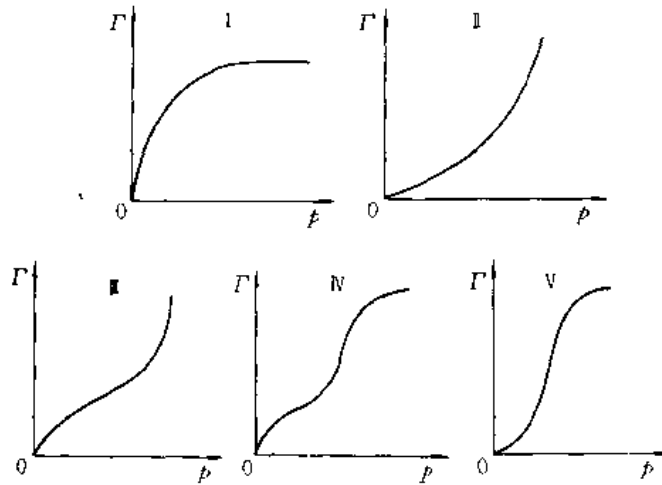


图 11-37 吸附等温线的类型

随着吸附理论的产生与发展,有些吸附等温线的方程已能从理论上导出,对于其中影响较大或使用较广的下面分别予以介绍。

二、Langmuir 吸附理论

1916 年 Langmuir (兰格缪尔) 根据分子间力随距离的增加而迅速下降的事实,提出气体分子只有碰撞到固体表面上与固体分子相接触时才有可能被吸附,即气体分子与表面相接触是吸附的先决条件。如果碰撞到预先已被吸附的气体分子而未与固体表面直接

接触,则不可能被吸附,只能发生弹性碰撞重新回到外部空间中去。基于这一观点,他提出如下假定:

(1) 气体只能在固体表面上呈单分子层吸附

既然认为不接触表面的气体分子不可能被吸附,因此不会有二个以上的分子重叠起来停留在表面上,即表面上的被吸附分子最多只能覆盖一层,如图 11-38 所示。

(2) 固体表面的吸附作用是均匀的

这就是说,表面上的任何位置对于吸附分子的作用力相同,即当一个气体分子与固体表面发生碰撞时,不论碰到什么位置,它被吸附的几率是完全相同的。一旦它被吸附,则吸附的牢固程度也完全相同。



图 11-38 单分子层吸附

(3) 被吸附的分子之间无相互作用

这表明被吸附在表面上的分子是相互独立的,因此每个分子的脱附都不受其邻近分子的影响,即它们逃离表面的可能性是完全相同的。

Langmuir 的观点被后人称为 Langmuir 单分子层吸附理论。上述三条基本假定为该吸附理论的定量化打下基础。以此为基础来研究吸附速率和脱附速率,就可以对二者进行定量描述。

因为表面上所有被吸附的分子的脱附是等几率的,所以在一定温度下脱附速率只决定于被吸附分子的数量且必与之成正比关系。设吸附剂表面被所吸附的气体分子覆盖的百分数(简称表面覆盖率)为 θ ,则 θ 值的大小代表被吸附气体的多少。于是上述关系可表示为:

$$r_{\text{脱}} \propto \theta$$

或

$$r_{\text{脱}} = k_{\text{脱}} \theta \quad (11-52)$$

其中 $k_{\text{脱}}$ 是比例系数,意义是当表面覆盖率 $\theta=1$ 时的脱附速率,此时吸附剂表面恰被一层吸附质分子盖满。显然 $k_{\text{脱}}$ 只与温度有关。

根据假定,所有气体分子碰撞固体表面时被吸附的几率相等,所以在一定温度下吸附速率与气体分子的密度成正比,即与压力成正比,

$$r_{\text{吸}} \propto p$$

因为分子只有碰撞到空白表面上才能被吸附,故吸附速率还同时与空白表面所占的比例(简称表面空白率)成正比。显然表面空白率为 $(1-\theta)$,因此

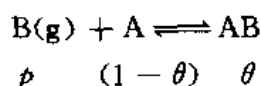
$$r_{\text{吸}} \propto (1-\theta)$$

由以上两式可得

$$r_{\text{吸}} = k_{\text{吸}} p (1-\theta) \quad (11-53)$$

其中 $k_{\text{吸}}$ 为比例系数,在一定温度下有定值。

若将吸附与脱附用类似反应方程式的形式表示出来,用 $B(g)$ 代表任意吸附质,用 A 代表空白表面,它们分别用压力 p 和空白率 $(1-\theta)$ 描述,则



当吸附达平衡时

$$r_{\text{吸}} = r_{\text{脱}}$$

将式(11-52)和(11-53)代入,得

$$k_{\text{吸}} p(1 - \theta) = k_{\text{脱}} \theta$$

$$\theta = \frac{k_{\text{吸}} p}{k_{\text{吸}} + k_{\text{脱}} p} = \frac{\frac{k_{\text{吸}} p}{k_{\text{脱}}}}{1 + \frac{k_{\text{吸}} p}{k_{\text{脱}}}}$$

令 $k_{\text{吸}}/k_{\text{脱}} = b$, 上式简写作

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (11-54)^*$$

此式称作 Langmuir 吸附等温式。其中 b 叫做吸附系数,由其定义可知, b 只是温度的函数,而与吸附质的压力无关。在相同条件下,吸附系数越大,平衡时吸附的气体越多,所以吸附系数可以看作表面对气体吸附程度的量度,就好像一个化学反应的平衡常数是反应物转化率的标志一样。

在式(11-54)中, p 是达吸附平衡时的气体压力,而 θ 是达吸附平衡时的表面覆盖率,吸附量 Γ 当然与 θ 成正比,设比例系数为 Γ_{max} ,则

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \theta$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{max}} bp}{1 + bp} \quad (11-55)$$

此处比例系数 Γ_{max} 代表 $\theta=1$ (即固体表面吸附一层气体分子)时的吸附量,所以是最大吸附量,也称饱和吸附量。对于指定的吸附剂和吸附质, Γ_{max} 值决定于吸附剂的比表面(即单位质量的吸附剂所具有的表面积)。

在低压范围内, $bp \ll 1$, 则上式记作

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} bp$$

这表明吸附量与气体压力成正比。在高压范围内, $bp \gg 1$ 则,

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}}$$

这表明表面已被气体分子盖满,吸附量已达最大,即使继续增大压力也不可能再进行吸附。用曲线表示 $\Gamma-p$ 关系,即得图 11-37 中第 1 种类型。所以 Langmuir 公式可以看作类型 1 等温线的方程。

通常情况下,吸附量 Γ 习惯用单位质量的吸附剂所吸附气体的体积(标准状况)来表示,即 $\Gamma = V/m$, 则最大吸附量 Γ_{max} 即为 V_{max}/m 。其中 V 是质量为 m 的吸附剂所吸附气体的体积,它可由吸附实验直接测定, V_{max} 代表吸附剂表面被一层气体分子覆盖时所需气体的体积。于是式(11-55)为

$$V = \frac{V_{\text{max}} bp}{1 + bp}$$

$$V + bpV = V_{\text{max}} bp$$

上式两端同除以 bVV_{\max} 并整理,得

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_{\max}} + \frac{1}{bV_{\max}} \quad (11-56)^*$$

这种形式的 Langmuir 公式在处理实验数据时用得最多。此式描述吸附体积 V 与压力 p 的关系。若在一定温度下,实验测量不同压力时的吸附体积,则 $p/V-p$ 图是一条直线,直线的斜率等于 $1/V_{\max}$,截距等于 $1/bV_{\max}$,由此就可求出吸附系数 b 和最大吸附体积 V_{\max} 。

由吸附实验求取 b 和 V_{\max} ,具有重要意义,对于实际生产过程和理论研究都有好处。 b 代表固体表面对气体的吸附程度,其对于研究吸附的重要性不言自明。 V_{\max} 的用途可分为两个方面:①若实验中选一定量的比表面已知的固体,则表面积 A 已知。由测得的最大吸附体积 V_{\max} 可以计算出将表面盖满一层时所需要的气体分子数 N 。于是 A/N 近似等于一个气体分子的截面积,从而可估算分子直径。分子的外形尺寸对于理论研究具有重要意义。②若选用已知分子直径的气体进行吸附实验,由 V_{\max} 求出分子数 N ,从而估算出固体的表面积 A ,最终求得比表面。比表面是衡量吸附剂的一个重要指标,对于吸附和催化过程的理论研究及实际效益都是有决定意义的。

倘若吸附质是气体 A 和 B 的混合物,则很容易导出 Langmuir 混合吸附公式

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \\ \theta_B &= \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \end{aligned} \right\} \quad (11-57a)$$

其中 θ_A 和 θ_B 分别为 A 分子和 B 分子的表面覆盖率, p_A 和 p_B 为吸附平衡时 A 和 B 的分压, b_A 和 b_B 为吸附系数。若用 V_A 和 V_B 分别代表混合吸附平衡时 A 和 B 的吸附体积(标准状况), $V_{\max,A}$ 和 $V_{\max,B}$ 分别为单独用 A 或 B 的分子将表面盖满时所需的气体的体积,则上式可写作

$$\left. \begin{aligned} V_A &= \frac{V_{\max,A} b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \\ V_B &= \frac{V_{\max,B} b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \end{aligned} \right\} \quad (11-57b)$$

若有更多气体同时参与吸附,公式可用同样的方法类推。在研究表面上的化学反应时,混合吸附公式是很有用的。

总的说来,如果表面的吸附作用相当均匀,且吸附只限于单分子层,Langmuir 公式能够较好地代表实验结果。实践证明,Langmuir 理论较正确地解释和预测了一部分实验数据,获得了一定的成功。这个理论对于以后吸附理论的发展具有重要影响。

应该指出,Langmuir 的基本假定并不是严格的,例如相邻的被吸附分子无相互作用这就是不可能的,另外它也只能解决单分子层吸附的情况,无法解释第 I 至 V 类型的等温线,有很大的局限性。尽管如此,它也不失为一个重要的公式。它的导出,是第一次对气-固吸附形象的描述,对后来吸附理论的进一步发展和某些等温式的建立起了奠基作用。

例 11-3 273.15K 时 1g 活性炭在不同压力下吸附 $N_2(g)$ 的体积(已换算成 273.15K, 101325Pa)如下表:

p/Pa	523.9	1730.2	3057.9	4533.5	7495.5
V/ml	0.987	3.04	5.08	7.04	10.31

试证明 N_2 在活性炭上的吸附服从 Langmuir 等温式, 并求常数 Γ_{\max} 和 b 。

解: 根据以上实验数据, 计算出不同压力下的 p/V 值如下:

p/Pa	523.9	1730.2	3057.9	4533.5	7495.5
$\frac{p}{V}/\text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$	5.308×10^8	5.691×10^8	6.019×10^8	6.440×10^8	7.270×10^8

绘图 $p/V-p$, 得一直线, 如图 11-39 所示。

这表明该吸附服从 Langmuir 等温式(11-56);

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_{\max}} + \frac{1}{bV_{\max}}$$

由图求出该直线的斜率

$$\frac{1}{V_{\max}} = 31250 \text{m}^{-3}$$

截距

$$\frac{1}{bV_{\max}} = 5.157 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{求得 } V_{\max} = 3.20 \times 10^{-5} \text{m}^3, \quad b = 6.06 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1}$$

Γ_{\max} 是最大吸附量, 所以

$$\Gamma_{\max} = \frac{V_{\max}}{m} = \frac{3.20 \times 10^{-5}}{10^{-3}} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 3.20 \times 10^{-2} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

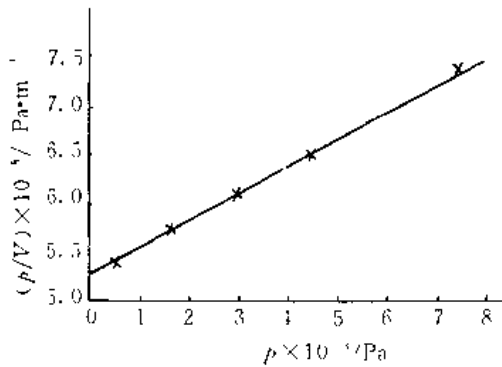


图 11-39 $p/V-p$ 图

三、BET 吸附理论

在 Langmuir 单分子层吸附理论的基础上, 由 Brunauer, Emmett 和 Teller 于 1938 年提出多分子层吸附理论, 简称 BET 理论。

BET 理论接受 Langmuir 关于固体表面均匀以及被吸附分子间无相互作用的两个基本假定, 即气体分子的吸附以及被吸附分子的脱附对不同分子都是等几率的。所不同的是 BET 理论的基本观点认为固体对气体的吸附是多分子层, 且认为并不是第一层盖满之后才开始第二层, 而是一开始就表现为多层, 即被表面所吸附的气体分子还可能继续吸附外部空间的气体分子, 如图 11-40。该理论认为, 除第一层外, 第一层对第二层的吸附、第二层对第三层的吸附等等均是靠 Van der Waals 力, 这些吸附就像气体液化一样。

多层吸附使得许多分子在表面上堆积起来, 被埋在里边的分子既不能再继续吸附也不可能脱附。每一层的吸附速率都正比于气体的压力和前一层所暴露在外面的表面积, 而每一层的脱附速率都正比于该层尚未被覆盖的表面积。当吸附平衡时每一层的吸附速率等于该层的脱附速率, 即所有各层均处在这样的动态平衡。以此为基础对吸附进行定量处



图 11-40 多分子层吸附

理,结果得到下式

$$V = \frac{CpV_{\max}}{(p_v - p)[1 + (C - 1)p/p_v]} \quad (11-58)^*$$

此式叫做 BET 公式,其中 V 代表气体压力为 p 时所吸附气体的体积(标准状况); V_{\max} 是若单独将第一层盖满所需要的气体的体积(标准状况),故也称单层最大(饱和)吸附体积; p_v 是该温度时气体液化的最小压力,即吸附质的饱和蒸气压; C 是一个与吸附过程热效应有关的常数。

由于单分子层吸附只是多分子层吸附的一种特殊情况,可以想象,当吸附量很小时主要表现为固体表面本身对气体分子的吸附,多层吸附就变成单层吸附了,所以 BET 公式适用于多分子层吸附也适用单分子层吸附。但实验发现,它的适用范围是相对压力 p/p_v 在 0.05 至 0.35 之间。当气体压力过小或过大时,其计算值与实验值呈现偏差。当压力太小时,可能是由于表面各部位的不均匀性不可忽略;当压力太高时,可能是由于分子的脱附受到邻近的其他被吸附分子的明显影响。这些实际情况都是与推导公式时的基本假定相矛盾的。可见 BET 公式与 Langmuir 公式一样也只能用来进行粗略的计算。

BET 公式的重要用途之一是测定固体的比表面。对固体比表面的测定虽然曾有过许多研究,提出过许多种方法,但大家公认的是 BET 法最为简单可靠,而且经过了许多实验的检验。

式(11-58)整理后可写成

$$\frac{p}{V(p_v - p)} = \frac{C - 1}{V_{\max}C} \cdot \frac{p}{p_v} + \frac{1}{V_{\max}C} \quad (11-59)^*$$

在测定不同压力下的吸附体积以后,若以 $p/[V(p_v - p)]$ 对 p/p_v 绘图,得一直线,其斜率为 $(C - 1)/(V_{\max}C)$,截距为 $1/(V_{\max}C)$,所以

$$V_{\max} = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$$

若已知被吸附气体分子的横截面积,则容易由 V_{\max} 求出固体的比表面 A_m 。在测定比表面时,通常使用 N_2 为吸附质,它的分子截面积 $A_c = 16.2 \times 10^{-20} m^2$ 。

例 11-4 对于微球硅酸铝催化剂,在 77.2K 时以 N_2 为吸附质,测得吸附量与氮气平衡压力的数据如下:

p/Pa	8700	13639	22112	29924	38910
$\Gamma/m^3 \cdot kg^{-1}$	0.11558	0.12630	0.15069	0.16638	0.18442

已知 77.2K 时液氮的饱和蒸气压为 99125Pa, N_2 分子的截面积为 $16.2 \times 10^{-20} m^2$, 试用 BET 公式计算该催化剂的比表面。

解: 根据 BET 等温式 (11-59), 因为 $V = \Gamma m = \Gamma \cdot 1kg$, 所以可从 Γ 求得 V , 于是从所给数据可得 $\frac{p}{V(p_v - p)}$ 及 $\frac{p}{p_v}$ 如下:

$\frac{p}{V(p_v - p)} / m^{-3}$	0.832	1.26	1.91	2.60	3.50
$\frac{p}{p_v}$	0.0878	0.1376	0.2231	0.3019	0.3925

以 $p/[V(p_v - p)]$ 对 p/p_v 绘图得一直线, (图 11-41), 由此求得:

$$\text{直线斜率} = \frac{C-1}{V_{\max}C} = 8.65 m^{-3}$$

$$\text{直线截距} = \frac{1}{V_{\max}C} = 0.130 m^{-3}$$

所以单层最大吸附体积为

$$V_{\max} = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = \frac{1}{8.65 + 0.13} m^3 = 0.114 m^3$$

故该催化剂的比表面

$$\begin{aligned} A_m &= V_{\max} \text{ 中的 } N_2 \text{ 分子数} \times N_2 \text{ 分子的截面积} \\ &= \frac{(V_{\max}/m)L}{22.4 \times 10^{-3} m^3 \cdot mol^{-1}} \cdot A_c(N_2) \\ &= \frac{(0.114/1) \times 6.023 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} \times 16.2 \times 10^{-20} m^2 \cdot kg^{-1} \\ &= 496000 m^2 \cdot kg^{-1} \end{aligned}$$

由此可见, 作为气相反应催化剂的固体, 比表面是很大的。比表面是衡量催化剂性能的一个重要指标, 一般的固体催化剂, 1kg 的表面积在几百万 (乃至几千万) 平方米。否则, 它就不可能具备好的催化作用。

式 (11-58) 具体叫做 BET 二常数公式。还有一个 BET 三常数公式, 此处不再说明。在导出 BET 公式之后, Brunauer-Deming 夫妇和 Teller 又考虑到吸附时的毛细凝结现象, 结果又导出了一个复杂的公式。虽然这个公式实用价值不大, 但与 BET 二常数公式和三常数公式一起, 第一次成功地解释了图 11-37 中的全部五种类型的吸附等温线, 使人们对吸附的认识大大地深入了一步。与 Langmuir 理论一样, BET 理论也认为固体表面完全均匀, 同一层被吸附分子间无横向相互作用。这不仅与事实不符, 也有自相矛盾之处: ① 因为实际的固体表面总是不均匀的; ② BET 理论假定多层吸附时相邻两层间靠的是 Van der Waals 引力, 同时认为同一层被吸附分子间无相

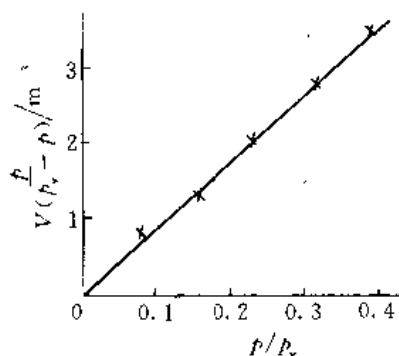


图 11-41 例 11-4 图示

互作用,这本身是相矛盾的。因为我们没有理由认为只有上下分子间才有相互吸引而左右分子间毫无作用。这种情况使得 BET 公式的计算结果有时与实验事实不符(例如当 p/p_0 过大或过小时)。多年来,许多人想建立一个包括表面不均匀性和分子间有相互作用的吸附理论,但至今仍未取得满意的结果。因此,尽管 BET 理论还有种种缺点,但至今它应用最为广泛,仍不失为现今最成功的吸附理论。

* 四、Freundlich 公式

Freundlich(弗伦德利希)吸附等温式将吸附量 Γ 与气体压力 p 描述成如下关系

$$\Gamma = kp^{1/n} \quad (11-60)^*$$

其中 k 和 n 是经验常数,在一定温度下它们只与吸附剂和吸附质本身有关,一般情况下 n 大于 1。¹

Freundlich 公式还可写作

$$\lg\{\Gamma\} = \frac{1}{n}\lg\{p\} + \lg\{k\} \quad (11-61)$$

此式表明,对于符合 Freundlich 等温式的气-固吸附来说, $\lg\{\Gamma\}$ 对 $\lg\{p\}$ 作图应得一直线,且由直线的斜率和截距可分别求出常数 n 和 k 。

Freundlich 公式应用十分广泛,此式正是由于这个原因而得名。开始它只是个经验公式,后来已被人们从理论上导出。有人考虑到固体表面的不均匀性,认为表面上优先进行吸附的地方具有较强的吸附作用,随覆盖率增大,所剩下的空白表面的吸附作用越来越弱,面后在 langmuir 公式的基础上导出了式(11-60)。也有人从热力学角度导出了 Freundlich 公式。

其他吸附等温式还有很多,因为用得较少,且大多是纯经验公式,本书不再介绍。

固体不仅吸附气体,也能吸附溶液中的物质。固体自溶液中的吸附在工业上具有广泛的应用,如在水和废水的净化过程中,广泛应用活性炭作吸附剂,除去水溶液中的有机物。这类吸附的吸附量 Γ 用单位质量的固体所吸附的吸附质的物质的量表示,一般用 Langmuir 等温式(11-54)或 Freundlich 公式(11-60)定量处理,此时应把公式中的压力 p 换成吸附质的浓度 c 。有时也出现多分子层吸附的情况,并能用 BET 公式处理。

五、吸附热力学

在吸附过程中,气体分子由三维空间转移到表面上,几乎失去了平动运动,所以伴随着熵的减少, $\Delta S < 0$ 。另外,由于吸附过程是自发过程,据 Gibbs 函数减少原理, $\Delta G < 0$ 。根据热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知,吸附过程 $\Delta H < 0$, ΔH 称为吸附热。此结果表明,吸附过程是放热过程。一般说来,气体的吸附过程相当于蒸气的液化,所以总是放热的。

吸附平衡可以看作空间中的气体与表面上被吸附气体的平衡。在吸附量恒定的情况下,这一平衡服从克-克方程,记作

$$\left(\frac{\partial \ln\{p\}}{\partial T}\right)_r = \frac{-\Delta H_m}{RT^2} \quad (11-62)^*$$

其中 p 和 T 分别为平衡压力和平衡温度, ΔH_m 是等量吸附热。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此式表

明,在保持吸附量不变的条件下,温度升高时压力增大,即当温度升高之后只有将气体压力增大才能保证吸附量不变。这是因为脱附过程是吸热过程,从平衡观点来看,提高温度对脱附有利。而提高压力则对吸附有利,从而在提高温度的同时增大气体压力才能维持吸附量不发生变化。

吸附热可以由实验直接测定,也可由克-克方程进行计算。为此须将(11-62)式积分,整理得

$$\Delta H_m = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

p_1 和 p_2 分别是温度为 T_1 和 T_2 时使吸附量固定在某值时的压力,它们可以由不同温度下的吸附等温线得出。

表面对气体分子的吸附作用越强,吸附时就放热越多,因此吸附热是吸附强度的度量,人们通常用吸附热的大小表示吸附强度。实验测定和计算结果都表明,吸附热并不是常数,一般都随吸附量的增加而下降。这就说明了两个问题:①固体表面实际上是不均匀的;②表面上优先吸附的地方总是吸附强度较大的位置。吸附热数据为固体表面的研究和催化剂的研究提供了有益的依据。

六、吸附的本质——物理吸附和化学吸附

以上讨论了吸附的一般现象,为了进一步深入研究,就需要知道究竟是什么作用使气体分子可以吸附在固体表面上,这就是吸附现象的本质问题。按照被吸附分子与表面上固体分子或原子间的互相作用不同,可将吸附分作物理吸附和化学吸附两类。物理吸附实质是一种物理作用,在吸附过程中没有电子转换,没有化学键的生成与破坏,没有原子重排等等,而产生吸附靠的是 Van der Waals 引力,所以物理吸附类似于气体在表面上凝聚。化学吸附实质是一种化学反应,固体表面分子与被吸附分子之间形成了化学键。这是由于固体表面上的分子或原子与内部不同,它还有空余的成键能力,于是与被吸附分子形成化学键,所以化学吸附可以看作表面上的化学反应。

由于固体表面与被吸附分子间的相互作用力具有上述两种不同情况,决定了物理吸附与化学吸附如表 11-4 所示的不同。互相不接触的物质间是不可能发生化学反应的,所

表 11-4 物理吸附与化学吸附的比较

性质	物理吸附	化学吸附
吸附力	Van der waals 引力	化学键力
吸附热	近于液化热	近于化学反应热
选择性	无	有
吸附层数	单层或多层	单层
稳定性	不稳定,易脱附	稳定,不易脱附
吸附速率	较快,不受温度影响	较慢,温度升高速率加快
吸附温度 T	$T \leq$ 吸附质沸点	$T \gg$ 吸附质沸点
吸满单层的压力	$p/p_s \approx 0.1$	$p/p_s \ll 0.1$

以化学吸附只能是单分子层的。可见服从 Langmuir 公式的吸附可能是物理吸附也可能是化学吸附。而 BET 理论只是物理吸附理论,它使人们对物理吸附有了较深入的了解。物

理吸附无选择性,表面能吸附任何气体,当然不同气体的吸附量各不相同;化学吸附则具有高选择性,只有那些可能与表面成键的气体才可能被吸附。

鉴于一般化学反应热都大于几十 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远远大于液化热(几 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),所以吸附热是区别化学吸附和物理吸附的一个重要标志。人们常用吸附热来判断吸附种类。此外也还有其他办法,例如可以通过吸收光谱来观察吸附后的状态,在紫外、红外及可见光谱区,若出现新的特征吸收带,这是化学吸附的标志。物理吸附只能使原吸附分子的特征吸收带有某些位移或者在强度上有所改变,而不会产生新的特征谱带。

应该指出的是,物理吸附本身与化学吸附不同,但两者是相关的。首先,两种吸附常是相伴发生的。例如氧在金属钨表面上的吸附同时有三种情况:①原子状态的氧被吸附,这无疑是化学吸附;②分子状态的氧被吸附,这显然是物理吸附;③还有的氧分子被吸附在氧原子上,形成多层吸附。另外,若详细地研究化学吸附的机理便会发现,气体分子总是首先物理吸附到表面上,然后再与表面发生反应。所以可以说物理吸附是化学吸附的前奏,如果没有物理吸附,许多化学吸附将变得很慢,因而实际上不会发生。

有时吸附温度的变化会改变吸附性质。例如 H_2 在 Ni 上的吸附等压线如图 11-42 的形状。在低温范围内,分子能量较低,化学吸附速率很低,主要表现为物理吸附。温度升高,对吸附不利,吸附量 Γ 减小,如图中 AB 段所示。越过最低点 B 后,由于分子能量增加使化学吸附速率提高,吸附量逐渐增加。当达到最高点 C 时化学吸附达到了平衡。但化学吸附是放热反应,故温度继续上升,平衡向脱附方向移动,吸附量又开始逐渐下降。由此看来,一般的吸附过程都不是单一的,因此常需要同时考虑两种吸附在整个吸附过程中的作用。

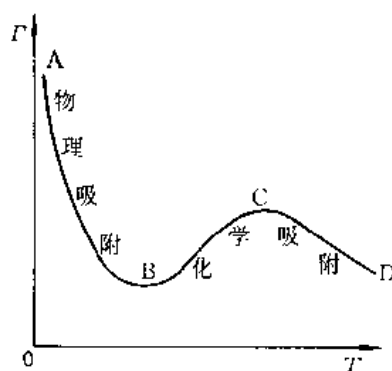


图 11-42 H_2 在 Ni 上的吸附等压线

第八节 胶体及其基本特征

以上各节讨论了液体表面、固体表面以及固-液界面的基本性质和有关知识。从本节开始介绍一类具有巨大界面的系统——胶体的一般性质。

一、分散系统的分类

一种或几种物质分散在另一种物质之中所形成的系统称为分散系统。人们每天所接触的各种溶液(如盐水、糖水等)就是最常见的分散系统。另外,水滴分散在空气中形成的云雾、颜料分散在油中形成的油漆、气体分散在液体中形成的泡沫以及固体颗粒分散在空气中形成的烟尘等都是分散系统的实例。为了便于讨论,我们将被分散的物质称作分散相,而另一种物质称作分散介质,因此,在分散系统中总是分散相和分散在分散介质之中。

分散系统具有广泛的含义,如果按照分散程度的高低(即分散相粒子的大小)来分类,则分散系统可分为如下三类:

(1) 分散相粒子的半径小于 10^{-9}m ,相当于单个分子或离子的大小。这类分散系统分

散程度最高,构成均相系统,这就是通常所说的溶液,也称为真溶液。有关这类分散系统的知识已在前面一些章节中较详细地介绍了。

(2) 分散相粒子的半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 范围内,比单个分子或离子要大得多,分散相的每一个粒子都是由许许多多分子或离子组成的集合体,这类分散系统称作胶体。用肉眼或普通显微镜来观察胶体,与真溶液一样透明,几乎二者没有区别,其实不然,在高倍显微镜下可以发现,胶体中的分散相和分散介质是不同的两相。换言之,胶体系统是一种高度分散的多相系统。与水亲合力差的难溶性固体物质高度分散在水中所形成的胶体也常称作溶胶,例如 AgI 溶胶、 SiO_2 溶胶、硫溶胶、金溶胶等,以下各节所讨论的胶体就是这种溶胶。

(3) 分散相粒子半径在 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{m}$ 之间,用普通显微镜甚至肉眼已能分辨出是多相系统,称为粗分散系统,例如泥浆、牛奶等就属于粗分散系统。

另外,还可以按照分散相与分散介质的不同聚集状态对分散系统进行分类,可将多相分散系统分为八种类型,如表 11-5 所示。

在分散系统中,胶体介于均相的分子分散系统与粗分散系统之间,它貌似均匀而实际并不均匀,分散相特有的分散程度使得胶体具有许多独特性质。

表 11-5 多相分散系统的分类

分散相	分散介质	名称	实例
固体	液体	溶胶、悬浮液	AgI 溶胶、泥浆
液体	液体	乳状液	牛奶
气体	液体	泡沫	肥皂水泡沫
固体	固体	固溶胶	有色玻璃
液体	固体	凝胶	珍珠
气体	固体	固体泡沫	面包、泡沫塑料
液体	气体	气溶胶	云、雾
固体	气体	气溶胶	烟、尘

二、胶体的基本特征

胶体系统具有以下三个基本特征:

(1) 多相性

在胶体系统中,分散相粒子由众多分子或离子组成,粒子内部与外面分散介质的许多物理性质和化学性质都不相同,所以性质是不均匀的,因而是多相系统。一个系统的相数只能以有无性质突变的界面为判断依据,决不可凭直观的感觉。事实证明包围胶体粒子的界面是相界面。

(2) 高分散性

这一点是指胶体与一般的多相系统不同。一般的多相系统(例如气-液平衡系统、泥浆等)中的每一个相都是显而易见的,而胶体中的一相(例如溶胶中的固相)被细分到肉眼不可发现的程度,以至许多溶胶常被人误认作溶液。溶胶也常被称为胶体溶液,这里虽然引

用了“溶液”二字,但系统并不是均相。

(3) 不稳定性

由于胶体是具有高分散程度的多相系统,因而具有很高的界面能,是热力学的不稳定系统。分散相粒子将自动地相互合并,小粒子变成大粒子而最终下沉,此时的系统就不再是胶体。由此可见,许多胶体虽然能稳定地存在相当长的时间,例如有的可长达几十年乃至更长,但这种稳定总是暂时的和相对的,最终它必然被一个能量较低的系统所取代。

胶体的许多性质,如光学性质、动力性质和电性质等都是由这三个基本特征引起的。高分子溶液本来是真溶液,但由于分子大小恰在胶体分散系统范围之内,故有许多性质与胶体相同,本书不具体介绍这方面的内容。

第九节 胶体的性质

一、胶体的光学性质

由于胶体粒子具有特定的大小,决定了它对可见光的强烈散射作用。另外,许多胶体溶液表现出对光的特殊吸收作用,使溶胶显示出丰富多采的颜色。但由于对光的吸收作用主要取决于化学组成,并非胶体溶液的光学通性,所以我们主要介绍胶体对光的散射性质。

如果有一束可见光线通过胶体溶液,我们在与光束前进方向垂直的侧向上观察,可以看到溶胶中显出一个混浊发亮的光柱,如图 11-43 所示。这种乳光现象叫做 Tyndall(丁达尔)效应。

Tyndall 效应的原因是由于胶体粒子对光的散射而引起的。当光线照射到不均匀的介质时,如果粒子直径大于光的波长,则粒子表面对光产生反射作用,例如粗分散的悬浮液就属于这种情况。如果粒子直径小于光的波长,则粒子对光产生散射作用。其实质是光是一种电磁波,在传播过程中入射光的电磁波使粒子中的电子发生与入射光同频率的强迫振动,致使粒子本身像一个新的光源一样向各个方向发出与入射光同频率的光波。由于胶体粒子的直径比可见光波要短,因而对入射光产生散射,我们所看到的溶胶中的发亮光柱正是这种光散射的结果。

Rayleigh(雷莱)曾提出散射光强度的定量关系式为:

$$I = kI_0 = \frac{24\pi^3 \bar{N}V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 I_0 \quad (11-63)^*$$

其中 I_0 和 I 分别为入射光和散射光的强度, λ 是入射光波长, n_1 和 n_2 分别为分散介质和分散相的折射率, \bar{N} 是胶体粒子浓度(即单位体积的溶胶中的胶体粒子数), V 是单个粒子的体积。由上式可以看出,散射光强度与入射光波长的四次方成反比。因此波长越短的光散射越强。在可见光中,蓝光和紫光的波长最短,有较强的散射,而红光波长最大,散射较弱,大部分透过溶胶。因此,当用可见光照射无色溶胶时,在入射光的对面可以看到近于

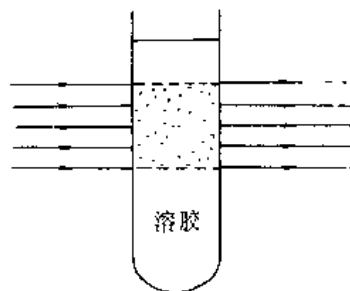


图 11-43 Tyndall 效应

红色的光,而在侧面会观察到近于蓝紫色的光。对于纯液体, $n_1 = n_2$,由上式可知散射光强度 $I = 0$,即可以认为纯液体对光无散射现象。对于真溶液,一则由于溶质有较厚的溶剂化层,使分散介质和分散相的折射率 n_1 和 n_2 相差不大,二则由于溶质粒子的体积 V 很小,所以散射光也相当微弱。只有溶胶,其 n_1 和 n_2 相差较大,且粒子体积 V 也有合适的大小,因此有较强的光散射现象,所以, Tyndall 效应是胶体特有的光学性质,它常被用于鉴别一个液体是溶胶还是真溶液。

胶体的光散射性质具有极重要的科学意义,从光散射的测量可以得到粒子的大小、质量以及扩散系数等许多有用性质。60年代激光器问世以后,光散射领域又有了很大发展,目前,光散射方法已成为研究胶体及高分子溶液不可缺少的工具。

二、胶体的动力性质

在研究胶体时,胶体粒子的大小、质量甚至形状都是重要的资料。这些重要数据主要来源于胶体动力性质。

在真溶液中,分散相粒子是溶质分子或离子,它们在溶液中做无规则热运动,在溶液中均匀分布。在粗分散系统(泥浆)中,分散相粒子较大,若分散相密度大于分散介质,则在重力场中将表现为沉降运动,一杯泥浆静止一段时间后其中的泥沙便会沉到水底。而胶体粒子具有特定大小,介于真溶液和粗分散系统之间,从而热运动与沉降运动兼而有之。

1. 热运动

胶体粒子的热运动,在微观上表现为 Brown(布朗)运动,在宏观上表现为扩散。1826年英国植物学家 Brown 在显微镜下观察悬在水中的花粉时,发现这些小颗粒在不停地乱动。后来发现不仅花粉如此,其他细粉(如煤、矿物等的粉末)也是如此,至 1903年 Zsigmondy 发明了超显微镜,用于观察比花粉颗粒小得多的胶体粒子,同样发现胶体粒子在介质中作的规则运动。对于一个粒子,若每隔一段时间记录它的位置,则可得类似于图 11-44 所示的完全不规则的运动轨迹。这种运动叫做胶体粒子的 Brown 运动。

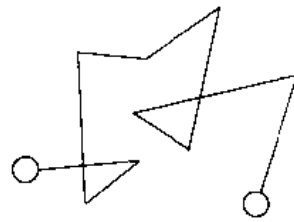


图 11-44 胶体粒子的 Brown 运动

若一个比胶体粒子大得多的固体颗粒处于水中,它每一时刻都将受到四周水分子来自各个方向的撞击。一是由于这种撞击的次数量以万计,不同方向的撞击力大体相互抵消,二则由于颗粒质量较大,致使水分子的撞击不至引起固体颗粒的明显运动,甚至根本不动,但是对于溶胶中的胶体粒子来说情况就不同了,首先由于粒子很小,每一时刻所受周围水分子的撞击次数明显减少,于是不能相互抵消,所以粒子不断地从不同方向受到不同的撞击力。这种撞击力足以推动质量不大的胶体粒子,因而形成了不停的无规则运动。可见,粒子的 Brown 运动是分子热运动的结果,它实际上是比分子大得多的胶体粒子的热运动。所以它不需要消耗能量,是系统中分子固有热运动的表现。借助超显微镜人们发现, Brown 运动的速度取决于粒子的大小,介质的温度和粘度等,粒子越小,温度越高,粘度越小则运动就越剧烈。

尽管 Brown 运动是粒子的无规则热运动,但 Einstein(爱因斯坦)利用统计的观点最

终导出了有名的 Brown 运动公式, 定量的描述了 Brown 运动平均位移与时间的关系, 进而导出了运动的平均速度。有关这方面的内容本书从略。

既然胶体粒子有 Brown 运动, 因此当有浓差存在时, 它必然由高浓区域向低浓区域扩散。这是由于 Brown 运动和扩散运动是胶体粒子热运动的不同表现形式, 两种运动具有内在联系, 扩散是 Brown 运动的宏观表现, 而 Brown 运动是扩散的微观基础。

胶体粒子的扩散速度服从 Fick(菲克)定律:

$$\frac{dN}{dt} = DA \frac{d\bar{N}}{dx} \quad (11-64)'$$

其中 dN/dt 为单位时间内通过截面积 A 的扩散量, $d\bar{N}/dx$ 为浓度梯度。Fick 定律表明单位时间的扩散量与截面积 A 和浓度梯度成正比。比例常数 D 称为扩散系数, 意义是: 当单位浓度梯度时, 单位时间内通过单位截面的扩散量, 其值与粒子半径 r 、介质粘度 η 及温度 T 有关, Einstein 导出了如下关系:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (11-65)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数。此式只适用于球形粒子。

扩散系数 D 是溶胶动力性质的重要参数, 它是扩散强弱的标志, 其值可以用多种方法进行测量, 表 11-6 列出了一些溶胶在 293K 时的扩散系数值。

扩散系数的测定十分有用。由式(11-65)可知, 对于球形粒子, 当 D 值测定之后可以计算出粒子半径

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (11-66)''$$

若分散相密度为 ρ , 则单个胶体粒子的质量为:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

将(11-66)式代入并整理得

$$m = \frac{\rho}{162\pi^2} \left(\frac{kT}{\eta D} \right)^3 \quad (11-67)''$$

表 11-6 293K 时的扩散系数

物 质	相对分子质量或粒子半径	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
核糖核酸酶	13683	1.068
胶态金	半径为 $1.3 \times 10^{-9} \text{m}$	1.63
牛血清白蛋白	66500	0.603
纤维蛋白原	330000	0.197
胶态金	半径为 $4.0 \times 10^{-8} \text{m}$	0.049
胶态硒	半径为 $5.6 \times 10^{-8} \text{m}$	0.038

在应用式(11-66)和(11-67)计算胶体粒子半径和质量时应注意两点: ①式中的 r 是指球形粒子的流体力学半径。所以在有溶剂化时, r 应当为溶剂化粒子的半径; ②若胶体粒子

的大小不同,称为多级分散溶胶,这样求出的 r 和 m 是平均值。除上述用途之外,还可由扩散系数估算最大溶剂化数,对非球形粒子还可确定其大致形状等,因此,测定扩散系数已成为研究溶胶的一个重要方法。

胶体粒子具有明显的热运动,在这一点上与真溶液中的溶质分子相同,所不同的是胶体粒子热运动的剧烈程度远比不上分子,Brown 运动的平均速度远小于分子热运动的速度。另外,从实际测量可知,一般情况下真溶液的扩散系数约为溶胶的几百倍。

2. 沉降

热运动是粒子本身所固有的无规则运动,而沉降运动则是在外力场作用下的运动,通常引起沉降的是重力场。溶液中的分子热运动十分剧烈,它足以克服重力的作用而不沉降。但胶体粒子是大量分子的集合体,且一般这种粒子的密度大于分散介质的密度,于是粒子在重力场作用下有向下沉降的趋势。沉降的结果使底部粒子浓度大于上部,即造成上下的浓差,而粒子的扩散将促使浓度趋于均一。由此可见,重力作用之下的沉降与浓差作用之下的扩散是两种效果相反的效应。作为沉降推动力的重力是不变的,而沉降过程中上下浓差逐渐增大,即扩散的推动力不断增大。当这两种效果相反的推动力等值时,粒子随高度的分布便形成一定的浓度梯度,并达到平稳状态,即:一定高度处的粒子浓度不再随时间而变化,这种状态称为沉降平衡,如图 11-45

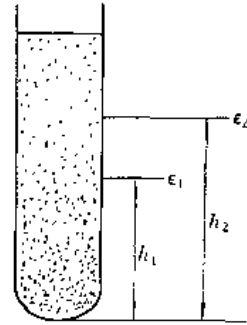


图 11-45 沉降平衡时
浓度梯度确定

所示。因粒子在重力场中的分布服从 Boltzmann 分布,因此可用统计力学方法处理。若胶体粒子的半径为 r ,粒子和分散介质的密度分别为 ρ 和 ρ_0 ,则在重力场作用下粒子所受到下沉的净力为

$$f_{\text{沉}} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (11-68)$$

沉降平衡即是在此力场下粒子的平衡分布。若将溶胶中不同高度处粒子的沉降势能视为各种不同的能级,则 h_1 处的能级为

$$\epsilon_1 = f_{\text{沉}} h_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)gh_1 \quad (11-69)$$

h_2 处的能级为

$$\epsilon_2 = f_{\text{沉}} h_2 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)gh_2 \quad (11-70)$$

设 h_1 处的粒子浓度(即单位体积中包含的粒子数)为 \bar{N}_1 , h_2 处为 \bar{N}_2 。根据 Boltzmann 分布定律, \bar{N}_1 与 \bar{N}_2 之比等于相应两个能级上的 Boltzmann 因子之比,

$$\frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \frac{\exp(-\epsilon_2/kT)}{\exp(-\epsilon_1/kT)}$$

即

$$\frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \exp[-(\epsilon_2 - \epsilon_1)L/RT]$$

其中 L 为 Avogadro 常数。将式(11-69)和(11-70)代入上式得

$$\frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \exp\left[-\frac{3}{4}\pi r^3(\rho - \rho_0)gL(h_2 - h_1)/RT\right] \quad (11-71)^*$$

此即胶体粒子的高度分布公式。此式和气体的高度分布公式完全相同，这表明气体分子的热运动与胶体粒子的 Brown 运动本质上是相同的。珀林曾制备大小均匀的藤黄溶胶，用超显微镜观察在不同高度处的粒子数目，代入式(11-71)求得 $L=6.8 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ，他采用的高度差 $(h_2 - h_1)$ 只有 10^{-4} 米。后来 Westgren(韦斯特格林)用金溶胶进行类似的实验，但把高度差增加到 10^{-3} 米，求得 $L=6.05 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ，这些结果证明了式(11-71)是正确的。

对于一定的高度差 $(h_2 - h_1)$ ，比值 \bar{N}_1/\bar{N}_2 标志粒子浓度梯度的大小。由式(11-71)可知，胶体粒子越大，粒子与分散介质的密度差越大，则平衡时的粒子浓度梯度也越大。

如果粒子比较大，或以足够大的离心力来代替重力场以加大沉降力，以致 Brown 运动不足以克服沉降力作用时，便不可能达到沉降平衡，粒子将沉降到容器底部，例如粗分散的泥浆即是如此。

在重力场中，粒子所受到的沉降力由式(11-68)给出

$$f_{\text{沉}} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$$

当胶体粒子在分散介质中沉降时必受阻力，实验表明，这种阻力与沉降速度成正比

$$f_{\text{阻}} = fv \quad (11-72)$$

其中 v 为沉降速度，比例常数 f 称为阻力系数，意义是以单位速度沉降时的阻力。由此可见，随粒子沉降速度的加快，阻力 $f_{\text{阻}}$ 也将逐渐加大。由于沉降运动的推动力 $f_{\text{沉}}$ 是个不变的常量，故当沉降速度达到某个值时，两力达平衡

$$f_{\text{沉}} = f_{\text{阻}}$$

$$\text{即} \quad \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = fv \quad (11-73)$$

此时粒子受力平衡，将以恒定速度沉降。事实上，粒子到达这种恒定速度所用的时间极短，一般只需 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ s。通常所说的沉降速度，即是指这种恒速沉降的速度。

由 Stodes(斯托克斯)定律知，对于半径为 r 的球形粒子，其阻力系数为

$$f = 6\pi\eta r$$

其中 η 是分散介质的粘度。可见粒子越大、介质粘度越大，则阻力越大，代入式(11-73)

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v$$

整理得

$$v = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g \quad (11-74)^*$$

此即重力场中的沉降公式。此式表明：

(1) 沉降速度对粒子大小有明显的依赖关系。工业上用沉降分析法测定颗粒的粒度分布即以此为依据；

(2) 可以通过调节密度差 $(\rho - \rho_0)$ 或介质粘度，人为地控制沉降速度，这在生产及分析过程中都有许多具体应用；

(3) 由于粒子的沉降速度可由实验测定, 对于一个确定的系统可以通过测定 v 来求粒子大小(即粒子半径), 进而还可求出粒子质量, 即

$$r = \left(\frac{9v\eta}{2(\rho - \rho_0)g} \right)^{1/2}$$

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

一般说来, 胶体粒子较小, 在重力场中的沉降速度十分缓慢以致难于测定沉降速度。为此, 可以利用超离心机所产生的离心力场代替重力场, 它产生的离心力可以达到重力的数千倍乃至百万倍。将大大加速胶体粒子的沉降速度, 便于测量。关于离心力场中粒子的沉降速度公式, 此处不再介绍。

沉降分析是工业上常用的一种分析方法。将沉降天平的天平盘悬挂于分散系统的某一深度处, 如图 11-46 所示。记录盘上沉积物的重量(P)随时间(t)的变化, 将测定结果画成 $P-t$ 图(称为沉降曲线)。

若分散相粒子均一, 则所有粒子都以相同速度沉降, 盘中的沉降量 P 将随时间均匀增加, 沉降曲线如图 11-47(a) 所示。其中折点处的时间 t_m 是沉降完全所需的时间, 即最上层粒子沉降到盘上所用的时间。若盘的深度已知, 设为 h , 则粒子的沉降速度 $v = h/t_m$ 。若粒子的大小不等, 则沉降曲线如图 11-47(b), 表现为曲线。此时可按粒子大小将粒子分为几个等级, 若将沉降曲线进行分段处理即可求得各个等级粒子的百分含量, 由此也就知道了系统中粒子的大小分布情况。这是工业上常用的粒度分析方法。

以上重点介绍了粒子在重力场中的沉降运动。在有些分散系统中, 分散相的密度比介质密度还小(即 $\rho < \rho_0$), 此时表现为粒子上浮, 规律与沉降类似, 此处不再赘述。

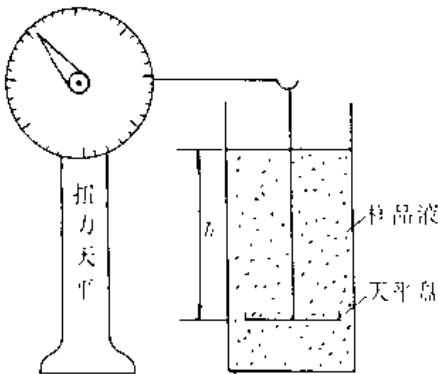


图 11-46 沉降天平示意图

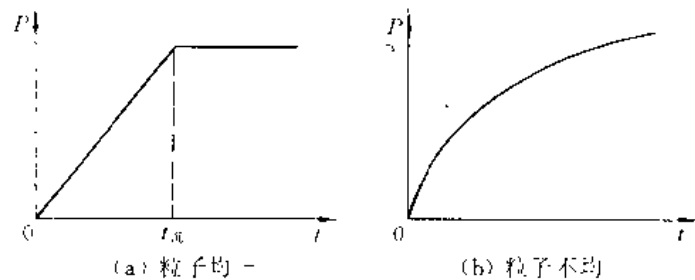


图 11-47 沉降曲线

三、胶体的电性质

1. 胶体粒子的带电特征

胶体是热力学的不稳定系统, 有自发聚结最终下沉的趋势。但有的溶胶却能够稳定地存在很久, 其主要原因之一是由于胶体粒子是带电颗粒, 胶体粒子间的静电排斥力减少了

它们相互碰撞的频率,使聚结的机会大大降低,从而增加了相对稳定性。所以胶体的带电性质,除了本身的许多实际应用之外,还为胶体稳定性理论的发展奠定了基础。

1803年俄国科学家 Peucc 将两根玻璃管插到湿粘土团里,玻璃管中加上一些水并插上电极,通电之后发现粘土粒子朝正极方向移动,如图 11-48(a)。后来他又设法将粘土固定,通电时则介质(水)向负极方向移动,如图 11-48(b)。此实验结果表明,粘土粒子带负电,而介质水带正电。后来人们的进一步实验证明,不仅粘土,其他的悬浮粒子(包括胶体粒子)也都有类似的情况。所不同的是,有的粒子带负电,有的则带正电。总之,胶体粒子是带电颗粒,这是胶体的重要特征之一。

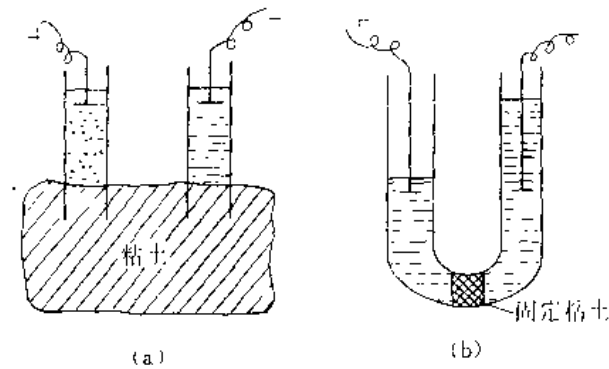


图 11-48 Peucc 实验

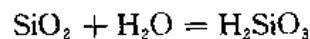
对于以水为分散介质的溶胶,引起胶体粒子带电的原因有以下两个:

(1) 吸附

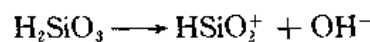
胶体系统具有巨大比表面,因而胶体粒子有将介质中的 H^+ , OH^- 或其他离子吸附到自己表面上的趋势。由于这种吸附有选择性,故吸附的结果使胶体粒子表面带电,若吸附正离子,则胶体粒子带正电,称为正溶胶;若吸附负离子则胶体粒子带负电,称为负溶胶。在通常情况下,由于正离子的水化能力比负离子大得多,因此悬于水中的胶体粒子容易吸附负离子而带负电。对于由难溶的离子晶体构成的胶体粒子, Fajans 指出,能与晶体的组成离子形成不溶物的离子将优先被吸附,这称为 Fajans 规则。例如,通常用 $AgNO_3$ 与 KI 溶液反应来制备 AgI 溶胶。若制备溶胶时 $AgNO_3$ 过量,则介质中有过量的 Ag^+ 和 NO_3^- , 此时 AgI 胶体粒子将吸附 Ag^+ 而带正电,若过量的是 KI , 则 AgI 胶体粒子将吸附过量的 I^- 而带负电。表面吸附是胶体粒子带电的主要原因。

(2) 电离

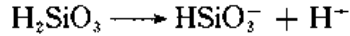
胶体粒子表面上的分子与水接触时会发生电离,其中一种离子进入介质水中,结果胶体粒子带电。例如硅溶胶的粒子(SiO_2)表面分子发生水化作用



若溶液显酸性,则



生成的 OH^- 进入溶液,结果胶体粒子带正电。若溶液显碱性,则



H^+ 进入溶液,结果胶体粒子带负电。

对有些高分子溶液,大分子本身往往含有可电离的基团,例如蛋白质分子中有可以离子化的羧基与胺基,在低 pH 值时胺基的离子化占优势,形成 $-\text{NH}_3^+$ 使蛋白质分子带正电;在高 pH 值时羧基的电离占优势,结果使蛋白质分子带负电。

由上述例子可以看出,当介质条件(如上例中的 pH)不同时胶体粒子的带电情况不同,即介质条件改变时胶体粒子的带电正负及带电程度都可能发生变化。在某个特定条件下,也可能不带电,此时称溶胶处在等电状态。一般情况下的溶胶都不是等电状态。

2. 胶体粒子的结构

以上所说的“胶体粒子”(即胶粒)并非单指固体颗粒,它由三部分组成:

(1) 胶核

它是构成胶粒的固体分子集合体,也就是通常所说的固体粒子,它是胶粒的中心部分。

(2) 表面吸附离子

它是胶核为了降低表面能而从介质中吸附的离子,这些被吸附离子紧紧贴在固体表面上,它们是粒子表面电荷的主要来源。这些离子的电荷总量叫做表面电量。

(3) 紧密层

表面带电的粒子将对其周围介质中电性相反的离子(称为反离子)产生静电引力,加上 Van der Waals 吸引作用,使得邻近胶核表面的那些反离子因受到强烈吸引而与表面牢固地结合在一起。另外,由于溶剂化效应还会有一层溶剂包围固体表面,该溶剂化层与上述邻近表面的反离子一起构成一层厚度约为两三个分子直径的壳层,称为紧密层。紧密层与固体粒子结合牢固,随固体一起运动。

胶核,吸附离子和紧密层一起构成胶粒,胶粒是溶胶中的独立运动单位。在一般情况下,由于紧密层中的反离子电荷总数小于表面吸附离子(即小于表面电量),所以作为整体的胶粒总是带电的。不难看出,胶粒带电的符号取决于被吸附离子的符号,而带电的程度则取决于表面吸附离子与紧密层中反离子的电荷之差。

由于胶粒带电,它还会吸引周围介质中的反离子,这些反离子所受的静电吸引与扩散到溶液中去趋势呈平衡,因此胶粒周围的这层反离子是扩散地分布在紧密层之外,称扩散层。扩散层所带的电量等于胶粒的带电量,它并不跟随胶粒运动。胶粒与它外面的扩散层一起组成胶团,可见,胶团是电中性的,但它不是独立运动的实体。例如,在 KI 过量的条件下制备 AgI 溶胶,则胶粒结构如图 11-49 所示:固体的 AgI 粒子为胶核, I^- 是表面吸附离子, K^+ 与水组成紧密层,与外面的 K^+ 扩散层一起构成电中性的胶团。

3. 电动现象及其理论分析

由于胶体粒子带电,因而在电场的作用下将定向移动,这种现象称为电泳。整个溶胶是电中性的,所以分散介质必带与分散相粒子等量的异号电荷,因此,在电场作用下,若将胶粒固定不动,则介质将定向移动,这种现象称为电渗。图 11-48 所示的 Peucc 实验现象就是电泳和电渗。

电泳和电渗现象是胶粒带电的最有力证明,而胶粒带电是产生电泳和电渗的根本原

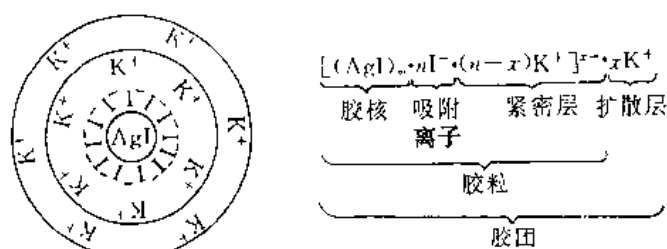


图 11-49 AgI 胶体粒子的结构

因。电泳和电渗与电解质溶液中离子的电迁移都是带电物质在电场中的定向迁移，但它们并不完全相同：离子的电迁移是同一相中的不同离子分别向两极方向运动，而电泳或电渗却是固体与液体不同两相的相对运动。

电泳和电渗都是在电场作用下相互接触的固、液两相之间发生相对运动的现象，只不过电泳是固体粒子的运动，电渗则是固体不动而液体运动。可以想见，如果在外力作用下使溶胶中的固、液两相发生相对运动，则可能形成电场。1861年 Quincke 发现，若用压力将液体挤过粉末压成的多孔塞，则在塞的两侧产生电位差，即所谓流动电势，是电渗的反过程。1880年又发现电泳的反过程：粉末在液相中下沉时，在液体中产生电位降，称为沉降电势，或称 Dorn 效应。电泳、电渗、流动电势和沉降电势统称为电动现象。它们或是因电而动（电泳和电渗），或是因动而生电（流动电势和沉降电势），都是胶粒带电的必然结果。

胶核表面由于吸附或电离而带电，于是胶核表面上的电位与溶液内部不同，二者之差称为固体粒子的表面电位，用符号 χ 表示。 χ 只与被吸附的或从表面电离下去的那种离子在溶液中的活度有关。因紧密层随固体粒子一起运动，所以胶粒的实际表面不在胶核表面处而是在紧密层的外沿，此外是胶粒与介质相对运动的界面，称滑移界面。滑移界面与溶液内部电位差叫 ζ 电位，显然 ζ 电位决定着胶粒在电场中的运动。一般情况下滑移界面处的电位较固体表面处的电位更接近于溶液内部电位，所以一般 ζ 电位不等于表面电位 χ ，而是 χ 的一部分。图 11-50 画出了正溶胶的表面电位 χ 和 ζ 电位。

介质中外加电解质的种类及浓度会明显影响 ζ 电位，不仅影响其大小，还会改变它的符号。 ζ 电位具有以下几方面的意义：

(1) ζ 电位值的大小是胶粒带电程度的标志。 ζ 值越大，表明滑移界面处的电位与溶液内部的差异越大，即胶粒带电量越大；反之， ζ 值越小，表明胶粒带电量越少。在图 11-51 中， $\zeta_1 > \zeta_2$ ，所以状态 1 的胶粒带电量多于状态 2。当 $\zeta = 0$ 时，表明滑移界面处的电位与溶液内部相等，此时胶粒不带电，即等电状态。在等电状态，紧密层中的反离子电荷等于表面吸附离子的电荷。

(2) ζ 电位的符号标志胶粒的带电性质（即电荷的正负）。在图 11-51 中， ζ_1 与 ζ_2 反号，表明两种状态下胶粒所带电荷的符号相反。

(3) ζ 电位值的大小还可反映扩散层的厚度。 ζ 值增大，则扩散层变厚；反之，则扩散

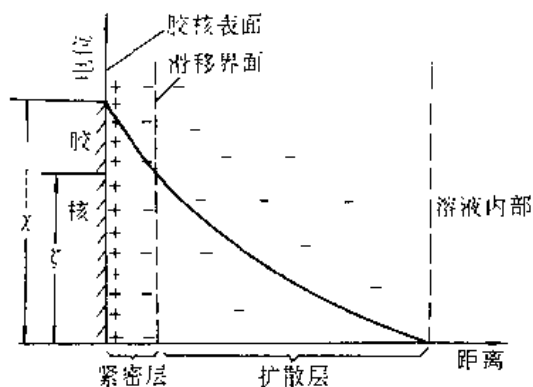


图 11-50 正溶胶的表面电位 χ 和 ζ 电位

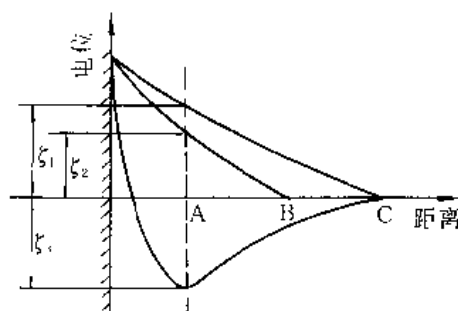


图 11-51 关于 ζ 电位的解释

层变薄。例如 $\zeta_2 < \zeta_1$, 由图中不难看出状态 2 时的扩散层 AB 较状态 1 时 AC 更薄些。

由以上分析可知, 在电场强度和介质条件固定的情况下 ζ 决定着胶粒的电泳速度 v 。可以想象, ζ 值越大, v 必越大。Smoluchowski 和 Huckel 等人都从理论上证明了二者的正比关系, 具体结果如下:

$$v = \frac{\epsilon E \zeta}{K \eta} \quad (11-75)^*$$

其中 E 是电场强度, ϵ 是介质的介电常数, η 为粘度, K 是与胶粒形状有关的常数。电渗速度与 ζ 电位的关系也有类似式(11-75)的关系。上式不仅告诉人们电动速度对 ζ 电位的依赖关系, 还为人们提供了一种测定 ζ 电位的方法: 通过测定电泳或电渗的速度来求取 ζ 值。

关于流动电势和沉降电势与 ζ 电位的关系此书不再介绍。

第十节 胶体的稳定与破坏

在第八节中曾指出, 溶胶是热力学的不稳定系统, 粒子间有相互聚结而降低其表面能的趋势, 即具有聚结不稳定性。另一方面由于溶胶粒子很小, Brown 运动剧烈, 因此在重力场中不易沉降, 即具有动力稳定性。一个稳定的溶胶必须同时兼备聚结稳定性和动力稳定性。但其中聚结稳定性是决定溶胶能否稳定存在的关键。这是因为 Brown 运动固然使溶胶具有动力稳定性, 但也促使粒子之间不断地相互碰撞, 如果粒子一旦失去聚结稳定性, 则互碰后就引起聚结, 其结果是粒子因合并而长大, 从而 Brown 运动速度降低, 最终成为动力不稳定系统。本节将主要介绍如何使具有聚结不稳定性的溶胶变为具有聚结稳定性, 以及如何使这种暂时的稳定性迅速破坏。

一、胶体的老化与聚沉

以上提到, 在热力学上, 溶胶具有聚结不稳定性, 其中包括两个含义: 溶胶的老化和溶胶的聚沉。

1. 老化现象

新制备的溶胶, 固体颗粒极细。但静置一段时间后, 颗粒便会自动长大。如果在高温下放置, 这种现象尤为明显。例如由 AgNO_3 与 KI 反应制备 AgI 溶胶, 尽管 AgI 的固体粒子很小, 但粒子半径不可能均一, 粒子有大有小, 如图 11-52 所示。图中粒子 1 和 2 是两个相邻粒子, 设 $r_2 > r_1$, 即粒子 2 比粒子 1 大。每一个粒子都被它的饱和溶液所包围。由弯曲表面现象可知, 小粒子比大粒子有更大的溶解度, 即 $c_1 > c_2$ 。由于这种浓差的存在, 小粒子周围溶液(浓度为 c_1)中的 AgI 将朝大粒子周围溶液(浓度 c_2)中扩散, 而溶剂水扩散的方向恰相反。扩散的结果使得小粒子周围溶液的浓度变稀而成为不饱和溶液, 同时大粒子周围溶液的浓度增大而成为过饱和溶液, 从而小粒子溶解, 同时有 AgI 沉淀的到大粒子上。此种变化不断进行, 小粒子越来越小, 而大粒子越来越大, 直至小粒子最后消失。这种靠小粒子溶解而使大粒子逐渐长大的过程称为老化。

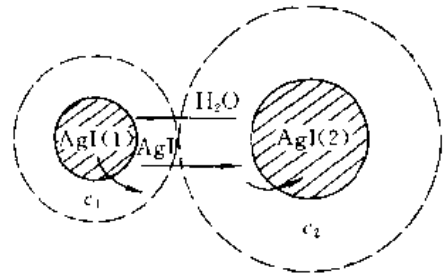


图 11-52 AgI 溶胶的老化

老化的快慢取决于浓差扩散的速度。若升高温度, 扩散速度加快, 从而老化加快。严格说, 只有多级分散溶胶(胶粒大小不均一)才有老化现象, 但实际上几乎没有粒子完全均一的溶胶, 因此老化是普遍现象。显然, 老化过程会促使溶胶聚结, 所以是聚结不稳定性表现。然而老化不会无限制的进行下去, 因为粒子长大到一定大小之后, 尺寸的不同所引起的溶解度差异就微不足道了, 老化过程也就趋于停止。

2. 聚沉现象

为了降低表面能, 当两个或多个胶体粒子相互接触时合并成一个较大的颗粒, 如此下去将使溶胶失去原来的表观均一性而沉淀, 这一过程称为溶胶的聚沉。聚沉是胶体粒子的简单堆积过程, 没有什么定量关系, 因此与普通的沉淀反应不同。

聚沉和老化都是溶胶的聚结不稳定性, 都是粒子长大的过程, 但二者并不相同。聚沉过程中形成的固体颗粒是胶粒的集合体。在此集合体中原来的胶粒仍保持其独立性, 稍加一些去聚沉剂, 即可重新将其分散。而老化过程所形成的是一个大块整体, 不能利用去聚沉剂将其重新分散。

聚沉是溶胶不稳定性主要表现, 为此本节将主要讨论聚沉作用。影响聚沉的因素是多方面的, 例如电解质的作用、胶体的相互作用、溶胶的浓度及温度等。其中溶胶浓度和温度的增加将使粒子互碰频繁, 显然将使聚沉加剧, 即降低了溶胶的稳定性。以下只扼要介绍电解质以及胶体相互作用对于聚沉的影响。

二、电解质对聚沉影响的两重性

外加电解质将改变胶体粒子的带电情况(即改变 ζ 电位), 从而使溶胶的稳定性发生变化。电解质的这种影响具有两重性: 当电解质的浓度较小时, 胶核表面对离子的吸附还没有饱和, 电解质的加入为表面吸附提供了有利条件。结果使胶粒的带电程度提高, ζ 值增大, 从而胶粒间的静电斥力增大而不易聚结, 所以此时电解质对溶胶起稳定作用; 当电解质的浓度足够大时, 表面吸附已无多大变化, 但进入紧密层的反离子却会大大增加,

从而使 ζ 电位降低,扩散层变薄,胶粒间静电斥力减小而引起溶胶聚沉。正是因为电解质的这种两重性,在制备溶胶时,往往要加入少量电解质作稳定剂,但这种稳定剂却不可加得过多,因为大量的电解质非但不起稳定作用,反而会促使聚沉,使溶胶破坏。

由以上分析可知,外加电解质需要达到一定浓度时方能使溶胶聚沉。使溶胶发生明显聚沉所需要电解质的最低浓度称为电解质的聚沉值。聚沉值是电解质对溶胶聚沉能力的衡量。随电解质加入,开始使 ζ 电位增大,溶胶稳定性增强。继续加入时, ζ 电位便逐渐减小,当电解质浓度增大到聚沉值时, ζ 电位一般已降到 $25\sim 30\text{mV}$ 左右。此时的Brown运动强度已足以克服胶粒间所剩余的很小的静电斥力而使粒子相碰后聚沉。当 $\zeta=0$ 时,即在等电状态,聚沉速度就达到最大,如图11-53所示。

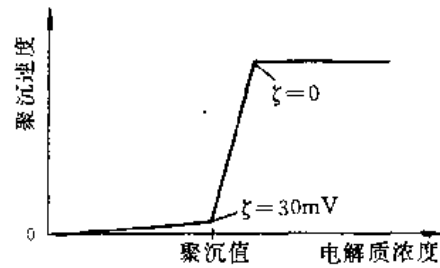


图 11-53 聚沉速度与电解质浓度的关系

电解质对于不同溶胶的聚沉值可由实验进行测定,表11-7和表11-8是一些聚沉值的测定值。由实验值可知,电解质对聚沉的影响具有如下实验规律:

(1) 起聚沉作用的主要是与胶粒带相反电荷的离子,称反离子。反离子的价数越高其聚沉能力越大,聚沉值越小。这一规律是由Schulze(1882年)和Hardy(1900年)分别研究而发现的,称为Schulze-Hardy规则。这一规则可由表11-7看出。

一般来讲,一价反离子的聚沉值约为 $25\sim 150\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,二价的为 $0.5\sim 2\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,三价的为 $0.01\sim 0.1\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,三类离子的聚沉值的比例大致符合 $1:(1/2)^6:(1/3)^6$,即聚沉值与反离子价数的六次方成反比。这只是个大致数量关系,一般可用于估算聚沉能力的相对大小。

表 11-7 几种电解质的聚沉值/ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

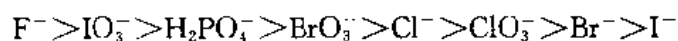
As_2S_3 (负溶胶)		AgI (负溶胶)	
LiCl	58	LiNO_3	165
NaCl	51	NaNO_3	140
KCl	49.5	KNO_3	136
KNO_3	50	RbNO_3	126
CaCl_2	0.65	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.40
MgCl_2	0.72	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.60
MgSO_4	0.81	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.43
AlCl_3	0.093	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.067
$\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.096	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.069
$\text{Al}(\text{NO}_2)_3$	0.095	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.069

(2) 同价反离子的聚沉值虽然相近,但依离子的大小不同其聚沉能力也略有差异。由表11-8可以看出,水化离子的半径越小,其聚沉值越小,聚沉能力越大,反之亦然。原因是水化层的存在削弱了静电引力,因此反离子的水化半径越大(即水化层越厚),其聚沉能力

就相应减弱。根据实验结果可知,一价正离子的聚沉能力按以下顺序排列:



即 H^+ 的聚沉能力最大,聚沉值最小,而一价负离子的顺序为:



上述这种顺序称为感胶离子序。

表 11-8 离子半径对 AgI 负溶胶聚沉值的影响

电 解 质	聚沉值/mol · m ⁻³	正离子水化半径/10 ⁻¹⁰ m
LiNO ₃	165	2.31
NaNO ₃	140	1.76
KNO ₃	135	1.19
RbNO ₃	126	1.13
Mg(NO ₃) ₂	2.6	3.32
Zn(NO ₃) ₂	2.5	3.26
Ca(NO ₃) ₂	2.4	3.00
Sr(NO ₃) ₂	2.38	3.00
Ba(NO ₃) ₂	2.26	2.78

应该指出,上述两条只是一般的实验规律。严格说,电解质对聚沉的影响是正、负离子作用的总和,有时与溶胶具有相同电荷的离子也会产生显著影响,只有在相同电荷离子的吸附作用极弱的情况下才能近似认为聚沉作用是反离子单独作用的结果,因此,电解质对溶胶聚沉的影响是十分复杂的,具体机理并不完全统一。其共同点是,不论何种电解质,只要浓度增大到一定程度,都会使溶胶发生聚沉。

三、胶体的相互聚沉

实验证明,若将两种电性相反的溶胶混合,则发生聚沉,称为胶体的相互聚沉。聚沉的程度取决于两种溶胶的比例,若两种溶胶的用量悬殊,聚沉很不完全,这是由于其中用量较少的那种溶胶所带的电荷远不能中和掉另一种溶胶所带的电量。若两者用量恰能使总电量中和,则混合后两个溶胶均处于等电点,此时便完全聚沉。

实验发现,一般情况下,两种电性相同的溶胶没有上述的互沉作用,但有时也有少数例外,例如 As₂S₃ 和 S 两种负溶胶即是如此,这是由于两种胶粒虽不能中和电性,但它们的稳定剂却能相互作用形成沉淀,从而破坏了胶体的稳定性。As₂S₃ 溶胶的稳定剂 S²⁻ 和硫溶胶的稳定剂 S₅O₃²⁻ 发生如下反应



胶体粒子之间存在着 Van der Waals 吸引作用,粒子在相互接近时会因带电而产生排斥作用,胶体的稳定性就取决于两种作用的相对大小。在本世纪 40 年代有人提出了关

于各种形状粒子之间的相互吸引能与电排斥能的计算方法,并据此对溶胶的稳定性进行了定量处理,这就是关于胶体稳定性的 DLVO 理论,四个字母分别代表四位学者的名字。有关该理论的细节本书从略。

* 第十一节 胶体的制备与净化

以上各节介绍了胶体系统的基本性质,在此基础上,就不难理解应该如何制得稳定的胶体。在胶体系统中,分散相的粒子半径必须在 $10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$ 范围内。显然,制备胶体有两条途径:将大块物质分割成胶体大小,称分散法;使分子或离子聚集成胶体粒子,称凝聚法。此外,为了得到稳定的胶体,还必须注意以下三点:① 分散相在介质中的溶解度很小。因为介质中高浓度的带电离子将造成溶胶聚沉;② 新制备的胶体,一般都含有过量电解质或杂质,应设法将其除掉,这一步骤称为胶体的净化;③ 应加入适量的稳定剂。以下分别介绍胶体的制备与净化。

一、胶体的制备

1. 分散法

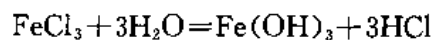
可用机械的办法将粗粒磨碎,使用的设备叫胶体磨。它有两个十分坚硬的磨盘。当两个磨盘以高达 $5000\sim 10000\text{r/min}$ 的速度反向转动时,便将夹在中间的粗粒磨碎。

人们也常利用超声波在物质中产生高频振动,从而使物质高度分散。

如果固体物质是刚生成不久的沉淀,例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。产生沉淀的原因是由于缺少稳定剂,故这些沉淀实际上是刚刚聚沉的溶胶,沉淀颗粒是胶粒的集合体。此时若加入少量电解质(此处称去聚沉剂),胶粒便因吸附离子而趋于稳定,在适当搅拌下沉淀便重新分散成溶胶。这种将沉淀转化成溶胶的方法称为胶溶。如果有的沉淀是由于电解质过量而聚沉所形成的,则可通过洗去过量电解质而发生胶溶。胶溶法制取溶胶,只适用于新形成的沉淀,若沉淀放置过久,便会老化,老化生成的大粒子不可用胶溶法重新将其分散。

2. 凝聚法

此法的原则是先形成分子分散的过饱和溶液,通过控制条件将溶质以胶粒大小析出。常用的方法是化学凝聚法,即借助化学反应来实现凝聚。在溶液中进行的氧化还原、水解、复分解等反应,只要有一个产物是难溶物,就可以控制反应条件使产物分子凝聚成胶体粒子。例如把几滴 FeCl_3 溶液加到沸腾的蒸馏水中,便发生下述反应:



若趁热将生成的 HCl 除掉,就可得到稳定的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。为使析出的粒子恰好在胶体范围之内,不致过大而发生聚沉,必须严格控制反应物浓度、介质 pH、温度、搅拌以及操作程序等反应条件。用化学凝聚法制备溶胶是一项技术性很强的工作,只有通过实践才能逐渐掌握。

有时也用物理手段实现凝聚。例如,若某物质在不同溶剂中溶解度相差很大,则可将其在一种溶剂中的高浓溶液滴加到另一种溶剂中。若控制好条件,在滴加后该物质就以胶

体粒子析出。例如将松香的乙醇溶液滴入水中(松香难溶于水),可制取松香的水溶胶。这种方法较化学凝聚法操作简单,但得到的粒子较粗。

二、胶体的净化

不论用分散法还是凝聚法制备的溶胶,往往含有过量电解质或其他杂质,为使溶胶稳定性提高,需进行净化处理。

净化溶胶的目的是将其中的多余电解质及杂质除掉,最常用的方法是渗析。首先将待净化的溶胶装入用半透膜(例如火棉胶膜、醋酸纤维膜、动物膜、羊皮纸等)制成的口袋,然后将膜袋浸在水中。由于只有离子或小分子能通过半透膜,而胶体粒子不能通过,于是在浓差作用下溶胶中的电解质与小分子杂质便会透过膜进入水中。这一过程称为渗析。若不断地更换膜外的水,经过一定时间便将溶胶净化。为了加快渗析速度,可外加一电场,以提高离子的迁移速度,此即电渗析法。

净化溶胶也可用超过滤法,超过滤是用孔径极小而孔数极多的膜片作滤膜,在加压或吸滤的情况下,让介质连同其中的电解质或低分子杂质透过滤膜成为滤液,从而将胶粒与介质分开,达到净化的目的。净化后的胶粒,应立即分散在新的分散介质中,以免聚结成块。有时为了提高超过滤的效率,也增加一个电场,这样一则可降低超过滤的压力,二则可更快地除去多余的电解质。这种方法称为电超过滤,实际上是电渗析与超过滤同时进行。

* 第十二节 乳 状 液

前面几节介绍了胶体分散系统的基本知识,还有一类被称为乳状液的分散系统在工业生产和日常生活中经常遇到,本节将予以简单介绍。

当一种或几种液体以液珠的形式分散在另一种不相混溶的液体之中时所构成的分散系统,称为乳状液。将苯和水放在试管里,无论怎样用力摇荡,静止后苯与水很快分离。但是,如果往试管里加入一些表面活性剂(例如肥皂),再摇荡时就会形成像牛奶一样的乳白液体。仔细观察,此时苯以很小的液珠的形式分散在水中,在相当长时间内保持稳定,这就是乳状液。可见,两个不相互溶的纯液体(例如苯和水)不能形成乳状液,要制备乳状液必须有第三者(例如肥皂)存在起稳定作用。这种起稳定作用的物质称为乳化剂。乳状液中的分散液珠直径一般大于 10^{-7}m ,因此属于粗分散系统。

一、乳状液的类型与形成

乳状液中的分散相(液珠)也称为内相,分散介质称为外相。通常的乳状液,一相是水,另一相是极性小的有机液体,习惯上统称为油。根据内相与外相的区别,乳状液分为两种类型:一类是油分散在水中,如牛奶,简称水包油型乳状液,用符号O/W表示。其中O和W分别是油和水的缩写;另一类是水分散在油中,如原油,简称油包水型乳状液,用W/O表示。如图11-54所示。

鉴于内相是不连续相,而外相是连续相,可以利用二者的这种差异用多种实验方法来确定一个乳状液是水包油,还是油包水。例如,多数油相是不良导体,而水相是良导体,所

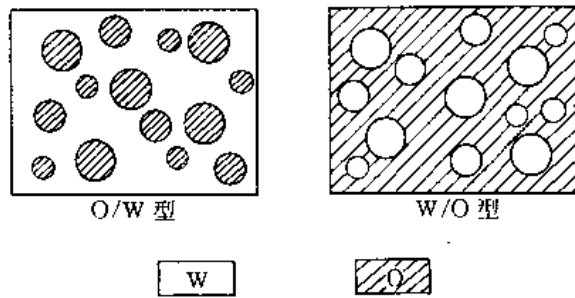


图 11-54 乳状液的类型

以通过测定乳状液的电导可以确定连续相。

对于指定的油和水而言,形成的乳状液究竟是水包油还是油包水,一般说来并不决定于两种液体的相对数量,主要决定于形成乳状液时所添加的乳化剂的性质。由此可见,乳化剂不仅使乳状液稳定存在,而且还决定乳状液的类型,乳化剂可以是某些表面活性剂,也可以是某些固体粉末,例如粘土和炭黑等。所有作为乳化剂的物质都能够在油-水界面上形成一层吸附膜,膜的一侧是水,另一侧是油,从而阻止内相液珠在相互碰撞时直接接触,防止内相聚结。若乳化剂是表面活性剂,则在界而处,极性基朝向水相,非极性基朝向油相,形成的吸附膜如图 11-55 所示。基于乳化剂在水、油两相中的溶解度不同,Bancroft 在实验基础上提出:在水、油两相中,对乳化剂溶解度大的一相是乳状液的外相。这是因为溶解度大表示乳化剂对该相的亲合力大,相应的界面张力必然较低。如果把膜的两侧分别看作它与水相和它与油相形成的两个界面,则它与外相形成的界面面积定大于它与内相的界面。显然,在这种情况下,只有溶解度较大的一相作外相才符合能量最低原则。若面体粉末作乳化剂,则形成乳状液的类型取决于两种液体对固体的润湿程度,润湿程度大的构成外相,形成的吸附膜如图 11-56(a)。这是因为固体颗粒必以其大部分伸向对其润湿程度大的液体,以使系统的总界面能最低,只有该液体作外相时形成的吸附膜才将内相完全包围起来,以保证内相液珠难以相互聚结。反之,若将润湿程度大的液体作内相,如图 11-56(b),则内相液体仍然会有相当部分未被吸附膜保护起来,因而乳状液不会稳定存在。

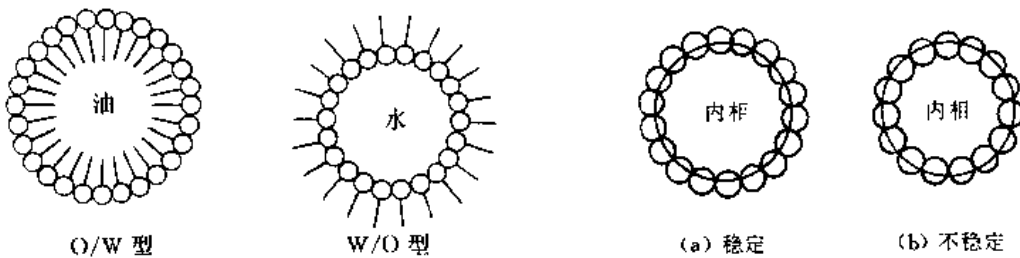


图 11-55 表面活性剂作乳化剂时的界面吸附膜

图 11-56 固体粉末作乳化剂时的界面吸附膜

二、乳状液的稳定

乳状液是具有巨大表面积的系统,是不稳定的,其稳定性是相对的和暂时的。由于油相与水相的密度不同,在重力作用下液珠将上浮或下沉,结果使乳状液分层,在一层中分散相相对浓集,而另一层则相反。例如牛奶分层后是上浓下稀,上层的浓乳状液就是奶油,含乳脂(分散相)约38%,而下层却只有8%。分层使得乳状液丧失了均匀性。在分散相浓集的一层中,液珠相互碰撞的机会增多,若吸附膜碰撞破裂,则会聚结。

影响乳状液稳定性主要有以下两个因素:

1. 界面张力

从热力学角度看,乳状液的不稳定性是由于它有很高的界面能 γA ,所以油-水界面张力 γ 的降低会有助于乳状液的稳定。例如石蜡油分散在水中的乳状液, $\gamma=41\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,这样的乳状液极不稳定。若往水相中加入 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的少量油酸, γ 降至 $31\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,稳定情况有所好转,但仍不太稳定。若用NaOH将油酸中和成油酸钠, γ 降到 $7.2\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,乳状液变得很稳定。若在水相中另加入NaCl,使其浓度为 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,则 γ 降到 $0.01\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下,此时乳状液十分稳定,静置相当长时间也不发生聚结。如果用橄榄油代替石蜡油, γ 可降到 $0.002\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下,以致发生自发乳化。以上事实足以说明降低界面张力在形成稳定乳状液时的重要作用。

降低界面张力固然有利于乳状液的稳定,但通常情况下界面张力的降低程度是有限的,往往单靠降低界面张力不足以保证乳状液的稳定,除非 γ 值降至极小。例如戊醇能将油-水界面张力降至相当低,但却不能形成稳定的乳状液。而有些固体粉末的表而活性虽不高但却是效果极佳的乳化剂。可见还有其他因素影响乳状液的稳定性。

2. 吸附膜的强度

乳状液中的液珠由于Brown运动而频繁地相互碰撞,若吸附膜在碰撞时破裂,则液珠会相互聚结。如此下去,系统的界面能降低,最终导致乳状液的破坏。可见液珠的聚结是以吸附膜破裂为前提的,所以,吸附膜的机械强度是决定乳状液稳定性的主要因素之一。固体粉末的乳化作用主要是由于它能在油-水界面处形成坚固的吸附膜。实验结果表明,需要加入足够量的乳化剂才能有良好的乳化效果,主要是由于只有当乳化剂浓度高到一定程度后界面上才能形成比较紧密排列且具有一定强度的吸附膜。

除以上两个因素以外,外相的粘度以及有些电解质的浓度也会对乳状液的稳定性产生影响,此处不再详细介绍。

三、乳状液的变型与破坏

若改变某些条件,一种O/W型(或W/O型)的乳状液就变成W/O型(或O/W型),这种现象称为乳状液的变型。乳状液变型实际上是原来的分散相聚结成连续相,同时原来的连续相分裂成液滴的过程。对于确定的水和油,由于乳化剂的性质是决定乳状液类型的主要因素,所以使乳状液变型的途径有两种:① 更换乳化剂;② 改变原乳化剂的亲水与亲油性质。

乳状液在工农业生产和日常生活中具有广泛的应用。许多产生高聚物的聚合反应都

是在乳状液中进行的。农药工业中为了节省药量、提高药效,常将农药制成乳状液使用,许多食品和化妆品也都制成乳状液的形式。但有时乳状液的形成反而有害,例如原油是油包水型乳状液,在加工之前必须将乳状液破坏,以达到两相分离的目的,这就是所谓破乳。原油脱水、从污水中除去油珠、从牛奶中提取奶油等都是破乳过程的实例。

根据内相和外相的性质,可采用不同方法实现破乳,例如离心破乳即是用离心方法将两相分离;若乳化剂是离子型表面活性剂,则可在高压电场中使带电液珠移向一侧,称为静电破乳,利用超声波加速液滴间的聚集,也是工业上常用的一种破乳手段。

另一类破乳方法,是设法破坏吸附在界面上的乳化剂,使其失去乳化能力,常用方法是加入破乳剂。破乳剂其实是某种表面活性剂,一方面它具有很高的表面活性,因此能将界面上原来的乳化剂赶走以取而代之,另一方面它的分子具有分支结构,不能在界面上紧密排列成坚固的吸附膜,从而使乳状液的稳定性大大降低。例如由环氧乙烷与环氧丙烷共聚而成的聚醚表面活性剂,就是一种常用的原油破乳剂。

对于以固体粉末为乳化剂的乳状液,若加入润湿剂(也是一种表面活性剂),使粉末粒子被一相完全润湿,从而脱离界面进入该相之中,使乳状液破坏。

由上述可以看出,乳状液的稳定与破坏往往都利用表面活性剂,因此本节内容也可认为是表面活性剂的一个具体应用。

习 题

1. 20°C , 101325 Pa 下,把半径为 1 mm 的一个水滴分散成半径为 10^{-3} mm 的小水滴,问环境至少需做多少功? 已知 20°C 时水的表面张力为 $0.07288\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

2. 25°C 时水的表面张力 $\gamma=0.07197\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A}=-1.57\times 10^{-4}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 25°C , 101325 Pa 下可逆增大 2 cm^2 表面积,试求此程的 $Q, W, \Delta H, \Delta G$ 和 ΔS 。

3. 已知 20°C 水的表面张力为 $0.07288\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,如果把水分散成水小珠,半径分别为 10^{-3} 、 10^{-4} 和 10^{-5} cm 时,试计算曲面下的附加压力为多大?

4. 水蒸气迅速冷却至 25°C 时会发生过饱和现象。已知 25°C 时水的表面张力为 $0.07197\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,当过饱和水蒸气压为水的平衡蒸气压的 4 倍时,试求算:

- (1) 在此过饱和情况下,开始形成水滴的半径;
- (2) 此水滴中的附加压力;
- (3) 此水滴内含有多少个水分子。

5. 已知 25°C 时, CaSO_4 在水中的正常溶解度为 $15.33\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$,半径为 $3\times 10^{-5}\text{ cm}$ 的 CaSO_4 细晶溶解度为 $18.2\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{CaSO}_4)=2960\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,试求 CaSO_4 与水之间的界面张力。从计算出的数据看,固体的比表面能比液体的大还是小?

6. 20°C 时,乙醚-水、汞-乙醚和汞-水的界面张力分别为 0.0107 、 0.379 和 $0.375\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,在乙醚与汞的界面上滴一滴水,试求其接触角。

7. 20°C 时,水的表面张力为 $0.07288\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,汞的表面张力为 $0.483\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,而汞-水的界面张力为 $0.375\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,请判断:

- (1) 水能否在汞的表面上铺展开?
- (2) 汞能否在水的表面上铺展开?

8. 已知毛细管的半径为 $50\mu\text{m}$,将它插入盛有汞的容器中,在毛细管内汞面的下降高度为 11.20

cm, 汞与毛细管的接触角为 140° , 汞的密度为 $13600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求汞在此实验温度下的表面张力。

9. 在 273 K 时, CO 在 3.022 g 活性炭上的吸附数据如下:

p/kPa	13.33	26.66	39.99	53.32	66.65	79.98	93.31
V/cm^3	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

体积 V 已校正到标准状况。试证明它符合 Langmuir 公式, 并求 b, V_{max} 和 Γ_{max} 。

10. 273 K 时以 10 g 炭黑吸附甲烷, 不同平衡压力 p 下被吸附气体的体积 V (标准状况) 如下:

p/kPa	13.33	26.66	39.99	53.32
V/cm^3	97.5	144	182	214

试问该吸附系统对 Langmuir 吸附公式和 Freundlich 吸附公式中的哪一个符合得更好些?

11. 77 K 时测得 N_2 在 TiO_2 上的吸附数据如下:

p/p_v	0.01	0.04	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
V/cm^3	1.0	2.0	2.5	2.9	3.6	4.3	5.0

p_v 为液态 N_2 在 77 K 时的蒸气压, p 为吸附达平衡时 N_2 气的压力, V 为 1 g TiO_2 所吸附 N_2 的体积 (标准状况)。已知 N_2 分子的截面积为 $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 试用 BET 公式计算每克 TiO_2 固体的表面积。

12. 在 25°C 时用木炭吸附水溶液中的溶质 B, 已知 Freundlich 公式 $\Gamma = kc^{1/n}$ 中的常数 $n = 3.0$ $k = 0.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1/3}$, c 的单位是 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。此式中吸附量 Γ 的物理意义是什么? 若 1 dm^3 溶液中最初含有 2 g B , 问用 2 g 木炭可从该溶液中吸附多少克 B?

13. 在某硬脂酸子水面铺展的表面平衡实验中, 在宽 12.00 cm , 长 25.00 cm 的水面上单分子膜铺展需用此硬脂酸 0.0636 mg 。已知该硬脂酸的相对分子质量为 284 , 密度为 $0.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试计算硬脂酸分子的截面积及膜的厚度。

14. 已知水溶液中的蛋白质的相对分子质量为 60000 , 界面张力为 $0.070 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 设每个蛋白质分子面积的 25% 起疏水作用, 蛋白质的比表面为 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 试计算 1 mol 蛋白质分子间疏水作用的 ΔG (疏水作用是指溶液中的蛋白质分子凝聚成纯蛋白质的变化过程)。

15. N_2 在活性炭上的吸附数据如下:

标准状况下吸附气体的体积/mL	0.145	0.894	3.468	12.042
194K时的平衡压力/ p^*	1.5	4.6	12.5	66.4
273K时的平衡压力/ p^*	5.6	35.4	150	694

计算 N_2 在活性炭上的吸附热。

16. 下列数据是使用相同吸附剂在不同温度下为使被吸附气体在标准状况下的体积达到 10 mL 所需要的 CO 的压力, 试确定 CO 在该吸附剂上的吸附热:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Pa	4000	4946	6026	7199	8466	9733

17. 21.5℃时,测得β-苯基酸水溶液的表面张力 γ 和浓度 b 的数据如下:

$b/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.5026	0.9617	1.5007	1.7506	2.3515	3.0024	4.1146	6.1291
$\gamma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	69.00	66.49	63.63	61.32	59.25	56.14	52.46	47.24

试求当浓度为 $1.5\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时溶液的表面吸附量。

18. 乙醇溶液的表面张力符合公式:

$$\gamma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.072 - 5 \times 10^{-4} c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} + 2 \times 10^{-8} (c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2$$

其中 c 是乙醇的浓度,温度为25℃,计算 $500\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 乙醇溶液的表面超量。

19. 25℃时,用一机械小铲子刮去稀肥皂水液上很薄的表面层 300cm^2 ,这样得到 2cm^3 溶液,发现其中肥皂量为 $4.013 \times 10^{-5}\text{mol}$,而体相中同体积的溶液中含皂量为 $4.000 \times 10^{-5}\text{mol}$ 。假设此稀溶液的表面张力与浓度 c 成直线关系,试计算该溶液的表面张力。已知25℃时纯水的表面张力 $\gamma^* = 0.072\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。解题中做了哪些近似?

20. 将 $12\text{cm}^3 0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的KCl溶液和 $100\text{cm}^3 0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合以制备溶胶。试写出这个溶胶的胶团式,并画出胶团的结构示意图。

21. 今有某0.2%(质量分数)的金溶胶,粘度为 $0.0010\text{Pa} \cdot \text{s}$,已知其粒子半径为 $1.3 \times 10^{-8}\text{m}$,金的密度为 $19.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,求此溶胶在25℃时的渗透压及扩散系数。

22. 已知水晶的密度为 $2.6\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,20℃时蒸馏水的粘度为 $10.09 \times 10^{-4}\text{Pa} \cdot \text{s}$,试求20℃时直径为 $10\mu\text{m}$ 的水晶粒子在蒸馏水中下降50cm所需要的时间。

23. 有一20℃的汞溶胶,在某高度及比此高出0.1mm处1mL中分别含胶粒386个及193个。求出汞溶胶粒子的平均直径。所需数据请自己查阅。

24. 粒子半径为 $300\mu\text{m}$ 的金溶胶,在地心力场中达沉降平衡后,在高度相差0.1mm的某指定体积中,粒子数分别为277和166,已知20℃时金的密度为 $19.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,分散介质密度为 $10\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。试计算阿佛加得罗常数 L 。

25. 电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶在电压为210V,两极间距离为38.5cm时,通电36min12s,引起溶胶界面向正极移动3.2cm,已知溶胶的介电常数81.1,粘度为 $0.00103\text{Pa} \cdot \text{s}$,计算此溶胶的 ζ 电位(胶粒常数为113)。

26. 某 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶,在加入KCl使其最终浓度为 $80 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时恰能聚沉,加入 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度为 $0.4 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的恰能聚沉。问

(1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶的带电情况如何?

(2) 为使该溶胶聚沉,大约需要 CaCl_2 的浓度为多少?

27. 在三个烧瓶中分别盛 $20\text{cm}^3\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,各加入 NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 溶液使其聚沉,最少需加电解质的数量为:(1) $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 21cm^3 ; (2) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 125cm^3 ; (3) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 7.4cm^3 。试计算各电解质的聚沉值和聚沉能力(用聚沉值的倒数表示)之比,并说明溶胶的带电符号。

28. 对于混合等体积的 $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KI}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$ 溶液所得的溶胶,试确定下述电解质中哪一个的聚沉能力最强?

(1) CaCl_2 ; (2) Na_2SO_4 ; (3) MgSO_4 。

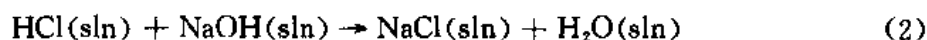
第十二章 化学动力学基础

化学热力学圆满地解决了化学反应及有关物理过程中的能量转换、过程的方向、限度以及各种平衡性质的计算,从而对科学研究和工业生产起了重大作用,但是,关于化学反应,热力学还有以下两个问题没有解决:①化学反应的速率;②化学反应的机理。

化学反应的速率,即化学反应的快慢,是化学及化工工作者十分关心的问题。一个化学反应若以极缓慢的速率进行,实际上相当于此反应没有发生。例如,热力学的结果告诉人们:在常温常压下,氢气和氧气的混合物几乎可以完全反应变成水蒸气,但实际上,氢气和氧气在同一容器中存放很长时间而不发生变化,可见在常温常压下该反应的速率已小得使人无法觉察到反应的存在。如果在高温条件下,上述反应则以极高的速率进行,甚至引起爆炸发生。这类问题是热力学无法回答的,因为速率问题必与时间因素有关,而热力学只关心过程的初末状态和过程进行的方式(如等温等压),而不考虑时间因素。热力学中研究化学反应的方向时固然有定量的判据,但它与速率的大小无关。例如,由热力学计算得到,298K 时以下两个反应的 Gibbs 函数变分别为:



$$\Delta_r G_{\text{m},1}^* = -237.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_{\text{m},2}^* = -79.91 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_{\text{m},1}^*$ 和 $\Delta_r G_{\text{m},2}^*$ 均为负值,所以两个反应在上述条件下都可自发进行。虽然 $\Delta_r G_{\text{m},1}^*$ 比 $\Delta_r G_{\text{m},2}^*$ 要负得多,但不能说反应(1)比(2)快得多。实际上,反应(1)慢得几乎没有发生,而反应(2)却是在瞬间内完成的快速中和反应。这足以说明,热力学中的判据与过程的速率毫不相干, $\Delta_r G_{\text{m}}^*$ 值很负的反应不一定是快速反应。

反应机理,也称反应历程,是指反应物究竟遵循什么具体途径,经过哪些步骤,才最终变成产物。热力学只管反应物与最终产物的状态以及反应过程的宏观条件(如温度、压力等),而不涉及反应途径的细节。反应机理是从微观角度研究反应的全过程,显然不属于热力学的范畴。

反应速率和反应机理是热力学没有解决的两个问题,但它们都是十分重要的。任何一个化工生产中的反应都必须以一定的速率进行,不讲速率的反应是没有生产价值的。对于热力学上 $\Delta_r G_{\text{m}}^*$ 小于 0 的化学反应,待解决的主要是速率问题。例如,工业生产中人们总希望在可能的条件下尽可能加快反应速率,从而缩短反应时间,提高产量。在有些场合,例如金属生锈、塑料老化等,人们又希望这些反应越慢越好。反应机理虽然属于微观内容,它是从更高层次上研究反应过程,对于控制反应过程是有指导意义的。要想自如地控制反应速率,研究反应机理是十分必要的。解决以上两个重要问题是化学动力学的主要任务。

化学动力学的基本任务是研究各种反应条件(例如温度、压力、浓度、介质及催化剂

等)对化学反应速率的影响,揭示化学反应的机理并研究物质结构与反应能力之间的关系。其最终目的是为了控制化学反应过程,以满足生产和科学技术的要求。

化学动力学作为一门独立学科,至今已有近百年的历史,有关理论已有不小的发展。特别是近20年来,微观反应动力学的建立和发展,将为动力学理论的进一步发展奠定基础。应该指出,目前动力学理论与热力学相比,尚有较大的差距,动力学理论的完善和实用还有待提高。

本章着重介绍各种人为控制条件对反应速率的影响,这部分内容称为化学动力学的唯象规律,它与化工生产紧密相关。同时简单介绍有关反应机理和反应速率理论的基本内容。

第一节 基本概念

一、化学反应速率

对于任意化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 我们用单位时间内在单位体积中化学反应进度的变化来表示反应进行的快慢程度,称化学反应速率(简称反应速率),用符号 r 表示,即

$$r = \frac{d\xi}{dt} \frac{1}{V} \quad (12-1)$$

其中体积 V 的单位为 m^3 , 反应进度 ξ 的单位为 mol , 时间 t 的单位为 s , 所以反应速率 r 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由反应进度 ξ 的定义知, $d\xi$ 与任意物质 B 的 dn_B 的关系为

$$d\xi = dn_B / \nu_B$$

代入前式得

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \frac{1}{V}$$

若反应在等容条件下进行,则可写作

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{d(n_B/V)}{dt}$$

即

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (12-2)$$

此处 c_B 为物质 B 的物质的量浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当物质 B 的分子式较复杂时为了书写方便。常将 c_B 记作 $[B]$ 。

式(12-1)叫做反应速率的定义式。而式(12-2)则是等容反应的反应速率定义,本章所讨论的反应均属于这种情况。 dc_B/dt 代表每秒钟内物质 B 浓度的变化。对产物, dc_B/dt 和 ν_B 同时为正;对反应物 dc_B/dt 和 ν_B 同时为负,因此反应速率 $r = (dc_B/dt)/\nu_B$ 永远为正值。显然,反应速率与 B 具体选用哪种物质无关,但与方程式的写法有关。例如,在一定温度下某容器中合成氨反应



的反应速率为 r_1 , 则

$$r_1 = \frac{1}{-3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

若将方程式写作



设反应速率为 r_2 , 则

$$r_2 = \frac{1}{-6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

因为容器中每发生 1mol 反应(1), 而反应(2)的进度却增加 0.5mol, 所以 $r_1 \neq r_2$, 而是 $r_1 = 2r_2$ 。因此在给出化学反应速率时, 应该具体写出反应方程式。

对任意反应



则反应速率为

$$r = \frac{1}{-a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} \quad (12-4)$$

此式不仅表明可选用任意一种反应物或产物描述反应速率, 而且表明了反应过程中各种物质浓度随时间的变化率^① 之间所服从的关系。

关于速率的表示, 有以下几个问题需要说明:

(1) 只有均相等容反应, 其速率才可用式(12-2)表示, 从而诸变化率有式(12-4)的关系。

(2) 实际上, 如果反应(12-3)的机理中包括多步, 即反应物 A 等先转化为一个或多个中间产物而不直接转化成产物, 则此时 dc_A/dt 与 dc_D/dt 等的瞬时关系可能是复杂的, 即式(12-4)的关系可能就不成立。但是如果在整个反应过程当中, 所有中间产物的浓度都非常小, 则它们对反应物和产物计量上的影响可以忽略, 通常情况即是如此, 所以式(12-4)的关系对于通常反应是适用的。

(3) 在理想气体混合物中, 分压 p_B 与浓度 c_B 成正比, 所以有时也用分压随时间的变化 $(1/\nu_B)(dp_B/dt)$ 来表示反应速率。这种表示方法本书不专门介绍。如遇到这类具体情况, 读者很容易导出两种表示式之间的关系, 例如

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} &= \frac{1}{\nu_B} \frac{d(n_B RT/V)}{dt} \\ &= \frac{RT}{\nu_B} \frac{d(n_B/V)}{dt} \\ &= \frac{RT}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \end{aligned}$$

由速率定义式(12-2)可以看出, 测定速率即是测定 dc_B/dt , 所以通过测定不同时刻系统中某反应物或某产物的浓度 c , 然后将测得的 $c-t$ 关系画成如图 12-1 所示的曲线, 由曲线上各点的斜率即可求出反应速率。由于用化学分析法测定不同时刻物质的浓度通常操

^① 在许多动力学书籍及文献中还存在如下定义: 对反应物 B, 将 $-dc_B/dt$ 称作 B 的消耗速率, 对产物 B, 将 dc_B/dt 称作 B 的生成速率。所以式(12-4)反映了化学反应速率、各种反应物消耗速率及各种产物生成速率之间的关系。

作繁琐,人们往往通过测定某个与浓度成单值函数关系的物理量与时间的关系。例如气相反应时系统的压力常随时间变化,有离子参加的溶液反应其电导随时间变化等。象压力、电导等都是易于准确、快速、连续测定的物理量。这类方法称做物理法,在物理化学中较为多用。

上述测定速率的方法只适用于一般进行不快的化学反应。对于快速反应,例如溶液中的酸碱中和反应,反应进行的时间往往与反应物相混合的时间(一般大于 1s)相当甚至更短,这种反应几乎是在反应物混合的同时就完成了, c_B-t 关系是无法测定的,所以快速反应要用特殊的方法进行测定。

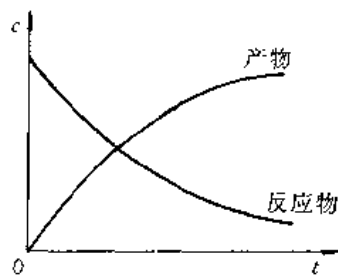
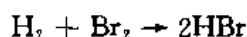


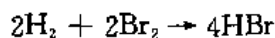
图 12-1 反应速率的测定

二、元反应及反应分子数

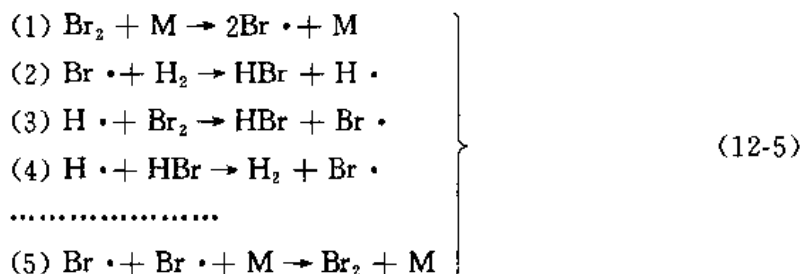
通常的化学反应方程式只给出反应的初态和末态以及参加反应的各物质之间的计量关系,因此也称做反应计量式,但不能给出反应是经过什么具体途径由初态变到末态的。例如合成 HBr 的气相反应,计量式为



但它并不是通过一个氢分子与一个溴分子直接碰撞时实现的,所以方程式只表示反应物及产物的状态以及 $\text{H}_2, \text{Br}_2, \text{HBr}$ 三者的计量关系,而不表明反应的机理,因此计量式也可写作

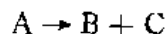


经研究发现,上述反应是分下列五个化学行为来完成的:



这五个步骤就是 HBr 合成反应的机理, $\text{H} \cdot$ 和 $\text{Br} \cdot$ 是中间产物,在计量式中并不出现。机理中的每一步叫做一个元反应(也称基元反应或基元步骤),它代表由分子(粒子)直接碰撞而完成的一次化学行为。例如元反应(1)的意义是:一个溴分子与 M 粒子相碰撞而分解成两个自由基 $\text{Br} \cdot$ 。M 可能是惰性分子或容器壁等,它在碰撞时将一定能量传给 Br_2 而使其分解,所以此处的 M 起到提供能量的作用,称 M 是能量供体。可见元反应代表着某一化学行为的实际情况,所以它的写法是唯一的。

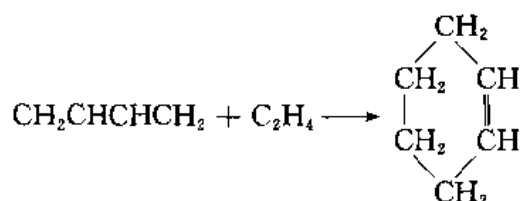
在元反应中,直接发生碰撞的粒子数称反应分子数。对于非元反应,当然无反应分子数之说。按照反应分子数的不同,元反应分别叫做单分子反应、双分子反应和三分子反应。例如,一个孤立分子的分解反应



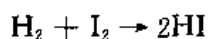
是单分子反应,此处 A 是激发态分子,因为一个孤立的处于基态的分子是不会分解的。在式(12-5)所示的机理中,(1)至(4)都是双分子反应,(5)是三分子反应。由于三个粒子同时碰撞的几率十分微小,所以三分子反应为数很少。至今人们尚未发现四分子反应。无论是气相反应还是液相反应,最常见的是双分子反应。

三、简单反应和复合反应

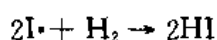
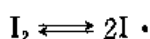
各个化学反应都有各自不同的机理,其中有的机理中只包括一个元反应,称为简单反应,而机理中包括两个或更多个元反应的称为复合反应。例如,丁二烯与乙烯合成环己烯的反应是一个双分子元反应,故为简单反应:



而气相合成碘化氢的反应



的机理由如下三步构成:



所以该反应为复合反应。

搞清楚一个反应的机理并不是一件容易的事情,往往需要长期的大量的动力学研究工作。例如上述合成 HI 的反应,在历史上曾被人们误认为是双分子反应,这种错误认识长达 40 年之久,至 1963 年以后,才有越来越多的实验的和理论的根据,确定了上述的反应机理。由于这方面工作的困难,至目前只有极少数化学反应的机理被人们搞清楚了。

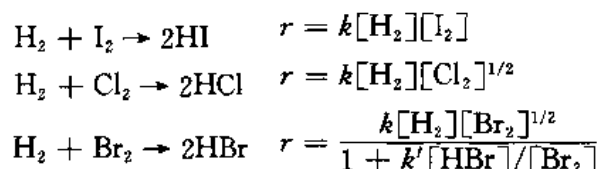
第二节 物质浓度对反应速率的影响

影响化学反应速率的因素是多方面的,但其中最主要的是浓度、温度、催化剂和溶剂^①的影响。有些反应还与光的强度有关,例如照像时在胶片上发生的化学反应就是这类反应。以下将分别讨论上述这些因素对速率的影响。本节先介绍通常情况下如何描述物质浓度对反应速率的影响。

一、速率方程

实验发现,在一定温度及催化剂的条件下,大部分化学反应的速率都与反应物(或产物)的浓度有关。例如,三种卤化氢合成反应的速率与浓度有如下关系:

^① 在溶液中进行反应,溶剂的种类和性质(例如粘度、介电常数、离子强度、反应物的溶剂化程度等)都显著影响反应速率,有关这方面的内容本书未予讨论。



这类描述速率与浓度的关系式称为化学反应的速率方程,其中 k 或 k' 均是经验常数。由上述实例可知,不同反应的速率方程互不相同,没有通式,所以对任意反应 $a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightarrow c\text{C} + \dots$,速率方程可记作

$$r = f(c_{\text{A}}, c_{\text{B}}, c_{\text{C}}, \dots) \quad (12-6)$$

可见,速率方程(12-6)是个微分方程。在特定条件下,这类微分方程往往可以求解,结果得到物质浓度与时间的函数关系,例如

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{A}} &= f(t) \\ c_{\text{B}} &= F(t) \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (12-7)$$

式(12-7)也称为速率方程。因此,速率方程具有微分式和积分式两种形式,两者是统一的,但在实际工作中,积分式往往用得更多。

化学反应的速率方程,对于化工生产设计和反应机理的研究都是十分有用的。但速率方程必须靠实验测定,需要测定大量的 $c-t$ 数据,由此求出大量的 $r-c$ 数据,最后从这些数据找到 $r-c$ 函数关系,所以,速率方程是大量实验的结果,实际上是经验方程。

二、元反应的速率方程——质量作用定律

长期的实验结果表明,元反应的速率方程不仅形式简单且有统一规律。对于任意元反应



即元反应的速率与反应物浓度的乘积成正比,其中各浓度的方次恰是反应式中各相应物质计量数的绝对值。元反应的这个规律称为质量作用定律,其中比例常数 k 称做速率系数(常数),关于它的意义我们将在下面详细讨论。元反应服从质量作用定律,这是不奇怪的,因为它是在一次直接碰撞中完成的反应,其速率必与参与碰撞的每个分子的浓度成正比。例如 $2\text{A} \rightarrow \text{C}$ 是两个 A 分子相碰撞,所以 $r = kc_{\text{A}}c_{\text{A}} = kc_{\text{A}}^2$; 而 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 是两个 A 分子和一个 B 分子间的三分子碰撞,所以 $r = kc_{\text{A}}c_{\text{A}}c_{\text{B}} = kc_{\text{A}}^2c_{\text{B}}$, 因此元反应的速率方程可根据反应式直接写出,不必测定。

实际上,只有对理想反应系统(即理想气体、理想溶液、理想稀薄溶液等)在速率方程中应用浓度才是严格正确的。为了方便,在动力学中一般都将系统当作理想系统。对于非理想系统中的速率方程我们将在本章第九节简单介绍。

三、反应级数与速率系数

从本质上说,一个反应的速率方程 $r = f(c_{\text{A}}, c_{\text{B}}, \dots)$ 是由反应机理所决定的,所以各种反应速率方程的具体形式应是各式各样的。但由于绝大多数反应的机理至今人们还不清楚

楚,于是在测定速率方程之前习惯令速率方程具有以下幂函数形式

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots \quad (12-9)$$

实验任务就是测定 k, α, β, γ 等这类经验常数。若多次实验后最终不能令人满意,则说明该反应的速率方程不具有上式的形式。实验表明,许多化学反应的速率方程都可表示成上式的具体形式。

式(12-9)中的 $\alpha, \beta, \gamma \dots$ 分别叫做反应对于物质 A, B, C, \dots 的分级数。它们分别代表各种物质的浓度对反应速率的影响程度。通常令

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots \quad (12-10)$$

n 叫做化学反应的总级数,简称反应级数。例如 HCl 气相合成反应的速率方程为 $r = k [H_2][Cl_2]^{1/2}$, 即该反应对 H_2 为 1 级,对 Cl_2 为 0.5 级,而该反应为 1.5 级反应,此式表明 H_2 浓度对速率的影响比 Cl_2 大些。

反应级数是纯经验数字,它可以是整数,也可以是分数;可以是正数,也可以是负数,还可以是零。它与元反应的反应分子数从意义到数值特点都是不同的,但对于元反应而言,其反应级数恰等于反应分子数。

式(12-9)中的比例常数 k 称速率系数,它相当于系统中各物质的浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时的反应速率,其大小取决于反应温度、催化剂的种类和浓度以及溶剂性质等,而与反应系统中各物质的实际浓度无关。为了对不同反应或同一反应在不同条件下进行比较,通常所说的一个反应进行得“快”或“慢”均是指 k 值的大小而言,因此,要提高一个反应的速率,实际上是设法增大 k 值。搞清了速率系数的物理意义之后,在具体运用这个量时还要注意对于不同级数的反应, k 的单位不同。这是由于在速率方程中, k 具有导出单位,它是由 $k = r / (c_A^\alpha c_B^\beta \dots)$ 决定的。显然,对一级反应 k 的单位为 s^{-1} ,对二级反应为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 等等。反过来,可以根据给定的速率系数来断定反应级数。例如若已知某反应的 $k = 2.0 \text{ m}^{2.1} \cdot \text{mol}^{-0.7} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应为 1.7 级反应。

只有当反应的速率方程可以表示成式(12-9)的幂函数形式时,才有级数和速率系数,否则,反应便无级数和速率系数可言。例如前面提到的 HBr 合成反应,其速率方程为

$$r = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

表明该反应无级数,其中的 k 和 k' 也不叫速率系数。

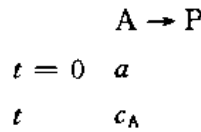
第三节 具有简单级数的化学反应

大部分化学反应都有级数,若速率方程 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$ 中的 α, β 等取值为 0, 1, 2, 3 等,则速率方程表现为简单幂函数,称为具有简单级数的化学反应。以下分别讨论这类反应的特点。

一、一级反应

一级反应是常见的,例如许多物质的分解、原子蜕变、异构化等表现为一级反应。对于任意一级反应 $A \rightarrow P$, 由纯 A 开始,反应物 A 的起始浓度为 a , 设反应进行过程中的任意

时刻 t 反应物 A 的浓度降为 c_A , 则记作



于是化学反应速率 r 为

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= kc_A & (12-11)^* \\ \frac{dc_A}{c_A} &= -kdt \end{aligned}$$

将此式在 $t=0$ 到任意时刻 t 之间积分

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_0^t kdt$$

得 $\ln\{c_A\} = -kt + \ln\{a\}$ (12-12)*

式(12-11)和(12-12)分别为一级反应速率方程的微分式和积分式。其中(12-12)式具体描述一级反应的反应物浓度随时间的变化关系。若反应进行了时间 t 后, A 的消耗百分数为 y , 则

$$c_A = a(1 - y) \quad (12-13)$$

将此式代入式(12-12)并整理, 得

$$\ln \frac{1}{1 - y} = kt \quad (12-14)$$

此式也常用于一级反应的计算。

由式(12-12)和(12-14)可以看出一级反应具有以下两个特点:

(1) 用 $\ln\{c_A\}$ 对 t 作图, 得一条直线, 且直线的斜率等于 $-k$ 。这一特点常被用来确定某反应为一级反应;

(2) 反应物消耗掉一半所需的时间称为反应的半衰期, 通常用 $t_{1/2}$ 表示。将 $y=1/2$ 代入式(12-14), 即可求得一级反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12-15)^*$$

可见, 一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关, 即不论反应物初始浓度多大, 消耗一半所用的时间是相等的。

例 12-1 已知反应 $A+B \rightarrow C+D$ 的速率方程为 $r=kc_A$, A 的初始浓度为 $300\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 320K 时的半衰期为 $2.16 \times 10^3\text{s}$ 。试求

(1) 反应进行到 40min 时的反应速率;

(2) A 反应掉 32% 所需要的时间。

解: (1) 由速率方程知该反应为一级反应, 可以由半衰期求速率系数

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2.16 \times 10^3\text{s}} = 3.21 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$$

当反应进行到 40min 时, A 的浓度为 c_A , 则

$$\ln\{c_A\} = -kt + \ln\{a\}$$

$$c_A = a \exp(-kt)$$

$$= 300 \times \exp(-3.21 \times 10^{-4} \times 40 \times 60) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 139 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$r = kc_A$$

$$= 3.21 \times 10^{-4} \times 139 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 4.46 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) A 消耗 32%, 即 $y=0.32$, 据式(12-14)

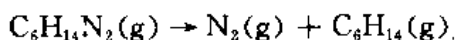
$$\ln \frac{1}{1-y} = kt$$

$$\ln \frac{1}{0.68} = (3.21 \times 10^{-4} \text{s}^{-1})t$$

$$t = 1200 \text{s} = 20 \text{min}$$

即 A 反应掉 32% 需 20min 的时间。

例 12-2 偶氮异丙烷的分解反应

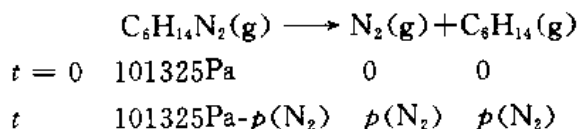


为一级反应。若分解反应在一恒容容器中进行, 初始压力为 101325Pa, 容器压力 p 随反应进行而逐渐增大, 显然 dp/dt 与反应速率有关。

(1) 试表示出反应速率 r 与 dp/dt 的关系;

(2) 在反应过程中测量了一系列的 $p-t$ 数据, 如何由这些数据求算速率系数 k ?

解: (1)



总压 $p = 101325\text{Pa} + p(\text{N}_2)$, 即

$$p(\text{N}_2) = p - 101325\text{Pa} \quad (1)$$

则反应速率 r 为

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{d\left[\frac{p(\text{N}_2)}{RT}\right]}{dt}$$

整理此式得

$$r = \frac{1}{RT} \frac{dp(\text{N}_2)}{dt} \quad (2)$$

由式①知, $dp(\text{N}_2) = dp$, 代入式②即得欲求的关系

$$r = \frac{1}{RT} \frac{dp}{dt}$$

可见 dp/dt 与 r 只差常数(即 RT)倍, 即 dp/dt 的大小可表示反应的快慢程度, 而 dp/dt 是极容易测量的。

(2) $p-t$ 数据直接告诉我们总压以及分压随时间的变化, 因此应将原速率方程换算成用分压表示的速率方程。已知

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]$$

将

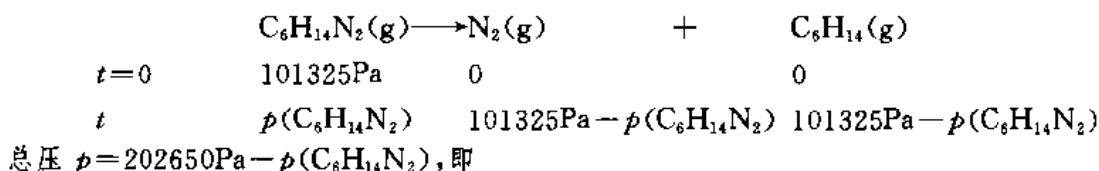
$$[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2] = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)}{RT}$$

代入前式并整理得

$$-\frac{dp(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)}{dt} = kp(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2) \quad (3)$$

此式即是用分压表示的速率方程,且此处的 k 就是原速率方程中的速率系数,这也是一级反应所具有的特点。对于其他级数的反应,用分压表示速率时的速率系数与用浓度表示的不同,本书中所求的都是后者,若用分压表示速率,应读者自己进行换算。

以下求 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ 的分压 $p(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)$ 与测量的总压 p 之间的关系



$$p(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2) = 202650\text{Pa} - p$$

代入式③

$$-\frac{d(202650\text{Pa} - p)}{202650\text{Pa} - p} = kdt$$

积分

$$\int_{101325\text{Pa}}^p \frac{d(202650\text{Pa} - p)}{202650\text{Pa} - p} = - \int_0^t kdt$$

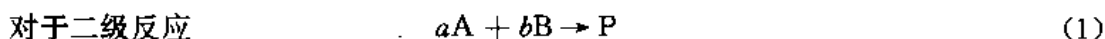
$$\ln \frac{202650\text{Pa} - p}{101325\text{Pa}} = -kt$$

$$\ln(202650 - p/\text{Pa}) = -kt + \ln 101325$$

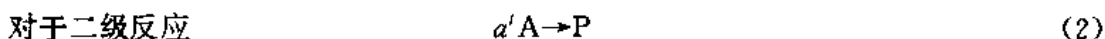
由此可见,利用 $p-t$ 数据,将 $\ln(202650 - p/\text{Pa})$ 对 t 绘图必得一条直线,该直线的斜率 $= -k$,由此求得速率数 k 。

由速率方程 $r = kc_A$ 可知,随反应进行,反应物的浓度 c_A 逐渐减小,从而反应速率逐渐变慢。当 c_A 变得十分微小时, $r \rightarrow 0$ 。因此由动力学观点来看,反应“完成”与“达平衡”所需要的时间无限长。除零级反应以外,其他具有正级数的反应皆是如此。但这并不意味着欲测定最后平衡浓度要等无限长的时间,实际上,只要不能觉察到浓度的变化即可。

二、二级反应

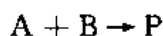


速率方程可能为 $r = kc_Ac_B$ 或 $r = kc_A^2$ 或 $r = kc_B^2$



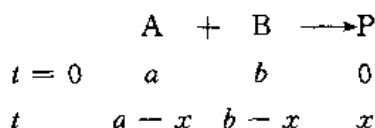
速率方程为 $r = kc_A^2$

若反应(1)中的 $A=B$,则就是反应(2),所以反应(2)可看作反应(1)的特例,于是只讨论反应(1)就可以了。由反应(1)的速率方程可以看出,二级反应的速率方程可分为两种类型:第一种类型是反应对两个反应物各为1级;第二种类型是反应对一个反应物为2级。下面我们分别予以讨论。为了简单,我们只讨论 A 和 B 的计量系数相同的反应,这类反应可写作



若由反应物开始,设 A 和 B 的初始浓度分别为 a 和 b ,反应过程中任意时刻 t 时 A 减少的

浓度为 x , 即



则速率方程为

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

即

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (12-16)$$

若 A 和 B 的初始浓度相同, $a=b$, 则速率方程的形式与上述的第二种类型相同; 若 $a \neq b$, 则速率方程就是上述的第一种类型。

1. 若 $a=b$, 则式(12-16)变为

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

在 $t=0$ 至 t 之间积分

$$\begin{aligned}
 \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} &= \int_0^t kdt & -\frac{1}{a-x} \Big|_0^x &= kt \\
 \frac{1}{a-x} &= kt + \frac{1}{a} & \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} &= kt \quad (12-17)
 \end{aligned}$$

此式是这类反应速率方程的积分式, 由此可以看出这类二级反应具有以下两个特点:

(1) 反应物浓度的倒数与时间成线性关系, 即 $\frac{1}{a-x}-t$ 是一条直线, 且直线的斜率等于速率系数 k 。

(2) 设反应物消耗 50%, 即 $x=a/2$, 代入式(12-17)求出反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (12-18)$$

此式表明, 二级反应的半衰期与反应物的初始浓度成反比。

2. 若 $a \neq b$, 则式(12-16)不可进一步化简。

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t kdt \quad \int_0^x \frac{dx}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) = kt$$

$$\frac{1}{b-a} \left[\ln \frac{a-x}{a} \Big|_0^x - \ln \frac{b-x}{b} \Big|_0^x \right] = kt \quad (12-19)$$

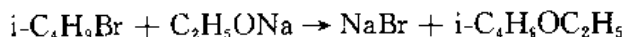
解得

$$\ln \frac{(a-x)(b)}{(b-x)(a)} = (a-b)kt + \ln \frac{a}{b}$$

其中 $(a-x)$ 和 $(b-x)$ 分别为反应过程中任意时刻 A 和 B 的浓度。所以上式表明 $\ln(c_A/c_B)-t$ 成直线, 直线的斜率 $= (a-b)k$ 。这就是这类二级反应的特点。由于 A 和 B 的初始浓度不同, 而二者的消耗速率相同, 使得在整个反应过程中它们的消耗百分数总是不同, 所

以对整个反应不存在半衰期。实际上,对于由多种反应物开始的任意化学反应,只有当反应物按照计量比投料时才有半衰期。

例 12-3 溴代异丁烷与乙醇钠在乙醇溶液中按下式反应:



溴代异丁烷的初始浓度 $a = 50.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 乙醇钠的初始浓度 $b = 76.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在 95.15°C 时测得反应在不同时刻溶液中乙醇钠的浓度如下:

t/min	0	5	10	20	30	50
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	76.2	70.3	65.5	58.0	53.2	45.1

- (1) 试求该二级反应的速率系数 k ;
- (2) 反应 1h 后溶液中溴代异丁烷的浓度为多少?
- (3) 溴代异丁烷反应掉 50% 所需要的时间为多少?

解: (1) 此反应是 $a \neq b$ 类型的二级反应, 乙醇钠的浓度即是 $(b-x)$, 溴代异丁烷的浓度即为 $(a-x)$ 。由测定的 $(b-x)$ 值很容易计算出 $(a-x)$ 值, 进而计算 $\ln \frac{a-x}{b-x}$, 结果如下:

t/min	0	5	10	20	30	50
$(b-x)/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	76.2	70.3	65.5	58.0	53.2	45.1
$(a-x)/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	50.5	44.6	39.8	32.3	27.5	19.4
$\ln \frac{a-x}{b-x}$	-0.3998	-0.4551	-0.4984	-0.5854	-0.6600	-0.8436

以 $\ln \frac{a-x}{b-x}$ 对 t 作图, 得一直线如图 12-2, 由图求得直线斜率为 $-8.645 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 即

$$(a-b)k = -8.645 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

所以

$$k = \frac{8.645 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{b-a}$$

$$= \frac{8.645 \times 10^{-3}}{76.2 - 50.5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$= 3.364 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

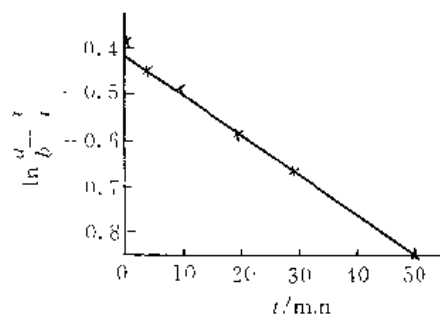


图 12-2 例 12-3 图示

(2) 当 $t = 60 \text{ min}$ 时, 据式(12-19)

$$\ln \frac{a-x}{b-x} = (a-b)k \cdot 60 \text{ min} + \ln \frac{a}{b}$$

$$= (50.5 - 76.2) \times 3.364 \times 10^{-4} \times 60 + \ln \frac{50.5}{76.2}$$

解得 $x = 33.7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

所以溴代异丁烷的浓度为

$$a-x = 50.5 - 33.7 = 16.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

(3) 当溴代异丁烷消耗 50% 时

$$a - x = 0.5a$$

$$x = 0.5a = 0.5 \times 50.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^3 = 25.25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

代入速率方程(12-19)

$$\ln \frac{25.25}{76.2 - 25.25} = [(50.5 - 76.2) \times 3.364 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}]t + \ln \frac{50.5}{76.2}$$

解得

$$t = 33.6 \text{ min}$$

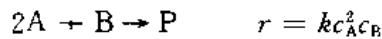
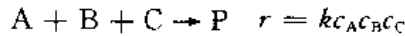
即反应进行 33.6min 后溴代异丁烷消耗一半。

三、三级反应和零级反应

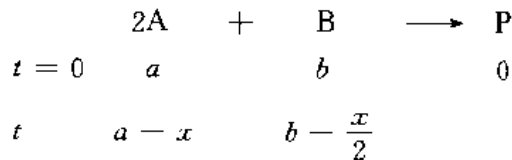
以上详细讨论了一、二级反应及其特点,所运用的方法是,先列出速率方程(微分方程),然后解出它的积分形式,最后根据积分式讨论其特点。原则上讲,这种处理问题的基本方法也适用于其他任意级数的化学反应。以下利用同样的方法简单讨论三级反应和零级反应。

1. 三级反应

三级反应可能有三种类型,在许多情况下它们的计量方程及速率方程如下:



反应方程式中的计量数实际上可能是多种多样的,为简单起见,我们写作以上形式。在上述三类三级反应中,第二种类型最为常见。若第一种类型中的 A 和 C 相同或二者的初始浓度相同,即 $a=c$,则其速率方程就变为第二种类型,所以第二种类型可看作第一种类型的特例。同理,第三种类型又可看作第二种类型的特例,以下仅以第二种类型为例讨论三级反应的特点。设三级反应。



其速率方程为

$$\frac{1}{-2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B$$

即

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = 2k(a-x)^2 \left(b - \frac{x}{2} \right)$$

若反应物 A 和 B 按照计量比投料, $a=2b$, 则

$$a-x = 2 \left(b - \frac{x}{2} \right)$$

于是上述速率方程变为

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)^3} = kdt$$

将此式在 0 至 t 之间积分得

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2kt + \frac{1}{a^2} \quad (12-20)^*$$

此即速率方程的积分形式,由此可知这类三级反应具有以下两个特点:

(1) $1/c_A^2$ 与 t 成直线关系,且直线 $1/c_A^2-t$ 的斜率等于 $2k$ 。

(2) 设反应进行到时刻 t 后, A 的消耗百分数为 y , 即 $a-x=(1-y)a$, 代入式(12-20)并整理得

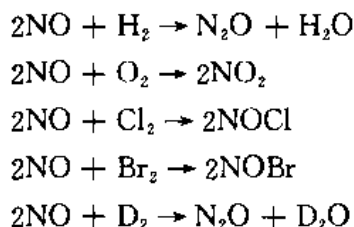
$$\frac{y(2-y)}{(1-y)^2} = 2ka^2t$$

若 $y=1/2$, 则可求得半衰期

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (12-21)^*$$

即此三级反应的半衰期与初始浓度的平方成反比。这就是这类三级反应的第二个特点。

气相中的三级反应是少见的,至目前仅有下面五个气相反应被确定为三级反应:

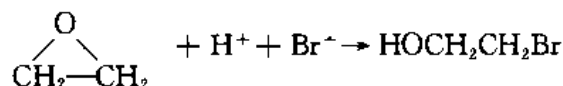


严格讲,在气相中的许多游离原子的化合反应属于三级反应,例如



其中 X 可能是 I, Br, H 等原子, M 的作用是接受 X 原子化合时放出的能量从而使 X_2 能够稳定存在,所以 M 也称为能量受体,实际上它并不参与化学反应。M 可能是第三种惰性分子或容器壁等,一般其浓度不发生变化,所以这类反应通常表现为二级反应。

液相中的三级反应多一些,例如环氧乙烷在水溶液中与氢溴酸的反应:



其速率方程为

$$r = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

其他三级反应还有不少。

2. 零级反应

零级反应是不受浓度影响的反应,若反应



为零级反应,则反应速率为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \quad (12-22)^*$$

解得

$$c_A = -kt + a \quad (12-23)$$

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t -k dt$$

$$c_A - a = -kt$$

其中 a 是 A 的初始浓度。由此可以看出零级反应具有以下特点：

- (1) c_A 对 t 作图, 得一直线, 直线的斜率等于 $-k$ 。
- (2) 若 $c_A = a/2$, 代入式(12-23)可求得半衰期

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$$

因此, 零级反应的半衰期与反应物的初始浓度成正比。

(3) 由于零级反应的速率完全不受浓度影响, 由(12-22)式可知, 在确定温度和催化剂的情况下其速率等于常数(即速率系数 k), 因此, 零级反应就好像物理运动学中的匀速运动一样, 在整个过程中速率是不变的, 由此决定了零级反应的另一个特点: 反应进行完全所需要的时间是有限的, 显然这个时间是 a/k 。

实际上, 零级反应并不多见。至目前, 已知的零级反应中大多数是在表面上发生的复相反应。例如, 高压下氨在钨表面上的分解反应 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 即是如此。这些反应之所以是零级的, 是由于它们都是在金属催化剂表面上发生的, 真正的反应物是吸附在固体表面上的原反应物分子, 因此反应速率取决于表面上反应物的浓度。如果金属表面对气体分子的吸附已达饱和, 再增加气相浓度也不能明显改变表面上的浓度, 此时反应速率就不再依赖于气相浓度, 即表现为零级反应。

以上分别介绍了几种具有简单级数的化学反应, 这些都是动力学的基本知识。为了便于读者进行比较和记忆, 将有关内容列于表 12-1。从中可以看出如下几点:

- (1) 零级反应, c_A-t 具有直线关系;
- 一级反应, $\ln\{c_A\}-t$ 具有直线关系;
- 二级反应, 若 $a=b$, $1/c_A-t$ 具有直线关系;
- 若 $a \neq b$, $\ln(c_A/c_B)-t$ 具有直线关系;
- 三级反应, 若 $a=2b$, $1/c_A^2-t$ 具有直线关系。

表 12-1 几种具有简单级数的反应

级数 n	反应类型	速率方程 (微分式)	速率方程 (积分式)	半衰期
0	$A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$a - c_A = kt$	$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$
1	$A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{a}{c_A} = kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$A+B \rightarrow P$ ($a=b$) 或 $A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{a}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$
	$A+B \rightarrow P$ ($a \neq b$)	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$	$\ln \frac{c_A}{c_B} = (a-b)kt + \ln \frac{a}{b}$	无
3	$2A+B \rightarrow P$ ($a=2b$)	$\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B = \frac{1}{2} kc_A^3$	$\frac{1}{c_A^2} = 2kt + \frac{1}{a^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$

(2) 就半衰期来看

- 零级反应, $t_{1/2}$ 与 a 成正比;
- 一级反应, $t_{1/2}$ 与 a 无关;
- 二级反应, $t_{1/2}$ 与 a 成反比;
- 三级反应, $t_{1/2}$ 与 a^2 成反比。

很容易证明, 对于任意级数的反应, 其半衰期与初始浓度的关系可以写成通式

$$t_{1/2} = Aa^{1-n} \quad (12-24)^*$$

其中 A 是与反应级数和速率系数有关的常数。所以上式表明, 对于任意反应, 半衰期与初始浓度的 $(1-n)$ 次方成正比。以上总结的简单级数反应的半衰期规律实际上是式(12-24)的具体应用。

(3) 零级反应, k 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$;

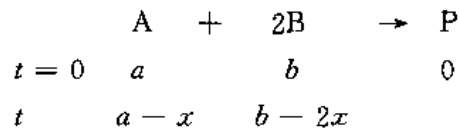
一级反应, k 的单位是 s^{-1} ;

二级反应, k 的单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

三级反应, k 的单位是 $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

0—3 级反应的以上动力学特征, 常被用来确定一个反应的级数。

上述各级反应的速率方程和半衰期公式都是与特定的反应类型相对应的。对于同一级数的反应, 若反应类型不同, 速率方程及半衰期公式有可能不同。另外即使对同一反应类型, 速率的描述方法不同, 得出的公式也可能有不同的表现形式。例如, 我们只介绍了 $a = 2b$ 时的 $2A + B \rightarrow P$ 型三级反应, 得到公式(12-20)和(12-21)。若反应仍为三级(对 A 为二级、对 B 为一级), 但反应类型为 $A + 2B \rightarrow P$, 即



则

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B$$

即

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2(b-2x)$$

若 A 和 B 按计量比投料, $2a = b$, 则 $2(a-x) = (b-2x)$, 所以速率方程为

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = 2k(a-x)^3$$

解得

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 4kt + \frac{1}{a^2}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{4ka^2}$$

显然以上二式与前面所讨论的三级反应公式(12-20)和(12-21)不同。

如果反应类型同为 $2A + B \rightarrow P$, 且 $a = 2b$, 但选用 B 描述此反应, 即

$$-\frac{dc_B}{dt} = kc_A^2c_B$$

则
$$-\frac{d\left(b - \frac{x}{2}\right)}{dt} = k(a - x)^2 \left(b - \frac{x}{2}\right)$$

因为
$$a - x = 2\left(b - \frac{x}{2}\right)$$

所以
$$-\frac{d\left(b - \frac{x}{2}\right)}{dt} = 4k\left(b - \frac{x}{2}\right)^3$$

解得

$$\frac{1}{\left(b - \frac{x}{2}\right)^2} = 8kt + \frac{1}{b^2}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{8kb^2}$$

此结果与式(12-20)和(12-21)虽然实质没有区别但二者的表观形式不同。由此看来,对具有简单级数的反应,在记忆各级反应的动力学特征的同时,重点要掌握上述处理问题的基本方法,即正确列出并求解微分方程,这样就可以正确处理各种具有级数的反应。

第四节 反应级数的测定

确定一个反应的速率方程对于工程设计和科学研究都有重要意义,而确定速率方程的关键是确定级数。反应级数是化学反应工程中反应器设计的基础数据,若不知反应级数,设计工作便成为无本之木。严格说,反应级数是由反应机理所决定的,但大多数反应机理至今还未搞清。为了搞清楚一个反应的机理,首先要参考速率方程,可见反应级数可为反应机理的研究提供信息。鉴于这种状况,人们还无法由理论算出反应的级数,而要靠具体的实验测定。

一、几点说明

实验测定反应级数,具体的测量手段是多种多样的。一般来说,从制订实验方案、确定测定方法,到最后处理实验数据,每一步都有大量的工作。作为确定反应级数的全过程,有以下三点须予以说明。

(1) 两种实验方案

确定级数可采用两种不同的实验方案:一种是通过测定单一样品的测定来确定级数,以下简称方案1;另一种是通过多个样品的测定来确定级数,一般应配制五个以上的样品,以下简称方案2。一般来说,方案2的实验工作量比方案1的大。

(2) 一种测定方法

不论采用哪种实验方案,具体测定的都是浓度与时间的对应关系,即 $c-t$ 数据,我们称为一种测定方法。通常为了更快速准确地测定浓度,往往把 c 转变成电信号、体积、压力等。不论把 c 变成什么物理量,但实验数据本质上仍反映 $c-t$ 关系。

(3) 两种数据处理方法

由同样的实验数据,一般可用积分法或微分法进行数据处理,从而确定反应级数。积分法是以速率方程的积分式为依据处理数据;微分法则是以速率方程的微分式为依据处理数据。有的实验数据既可以用积分法处理也可用微分法处理,但有的实验数据只适于用一种方法,这取决于具体的实验方案。

上述三点只是测定级数的一般原则。若对速率方程进行具体分析,可知速率方程分为两大类:一类是 $r = kc_A^n$, 即速率只与一种反应物浓度有关,速率是浓度的一元函数,此时只需测定一个指数 n ; 另一类为 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$, 即速率与多种物质浓度有关,表现为多元函数,此时需测定 α, β, γ 等多个指数。下面就两种情况分别予以讨论。

二、 $r = kc_A^n$ 型反应级数的测定

设反应 $A \rightarrow P$ 的速率方程为 $r = kc_A^n$, 为了测定级数 n , 可采用以下两种实验方案:

1. 方案 1.

一个实验样品,初始浓度为 a 。分别测定不同时刻反应物 A (也可能是其他参与反应的物质) 的浓度,设测得如下数据:

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	...
c_A	a	c_1	c_2	c_3	c_4	...

对上述实验数据可用积分法或微分法进行处理。

(1) 积分法

此法以速率方程的积分式为基础,具体又可分为作图法、尝试法和半衰期法三种。

① 作图法:根据各级反应的特点,分别利用实验数据作图。若 c_A 对 t 作图,得一直线,则为零级反应, $n=0$ 。若 c_A-t 不成直线,再作图 $\ln(c_A)-t$,若得直线,则为一级反应, $n=1$ 。若仍不成直线,再作图 $1/c_A-t$,若得直线,则 $n=2$ 。若不得直线则需继续作图,一直到得直线为止。

② 尝试法:其实上面介绍的作图法就是一种尝试法,此处所说的尝试法是指直接用实验数据进行尝试。据零级反应的速率方程 $c_A = -kt + a$, 则

$$k = \frac{a - c_A}{t}$$

将各组数据分别代入,求得

$$k_1 = \frac{a - c_1}{t_1}$$

$$k_2 = \frac{a - c_2}{t_2}$$

$$k_3 = \frac{a - c_3}{t_3}$$

$$k_4 = \frac{a - c_4}{t_4}$$

.....

若以上各 k 值近似等于常数,则反应为零级,且速率系数为以上各 k 的平均值。若各 k 值有较大差异,应继续试一级反应,即

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_A}$$

若各组 k 值近似为常数,则为一级反应,且速率系数取各 k 的平均值。否则,应继续尝试二级、三级反应等。

作图法和尝试法实际上是同一种方法,都是以各级反应速率方程的积分式为基础逐个地进行尝试。这种尝试往往带有盲目性,它只适用于那些具有简单级数的反应。例如某反应是 1.6 级,此级数就难以用作图法或尝试法求取,而下面介绍的半衰期法却可以克服上述缺点。

③ 半衰期法:据式(12-24),对任意级数反应,

$$t_{1/2} = Aa^{1-n}$$

两端取对数,得

$$\lg\{t_{1/2}\} = (1-n)\lg\{a\} + \lg\{A\} \quad (12-25)$$

此式表明,对于任意级数反应, $\lg\{t_{1/2}\}-\lg\{a\}$ 一定成直线关系,由直线的斜率即可求出级数:

$$\text{斜率} = 1 - n$$

$$n = 1 - \text{斜率}$$

式(12-25)描述半衰期与初始浓度的关系。若配制多个初始浓度不同的样品,分别测定其半衰期,即可由直线 $\lg\{t_{1/2}\}-\lg\{a\}$ 求得级数,但这样需要测定许多实验样品,工作量很大。实际上,对一个样品,若有较多而且较为密集的实验数据,同样可以发现 $t_{1/2}$ 与 a 的关系,而且这种方法往往减少实验工作量。

例 12-4 298K 时测得溶液中某分解反应 $2A \rightarrow B + C$ 的如下数据:

t/s	0	12	29	41	58	83
$c_A/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	4	3.2	2.4	2.0	1.6	1.2

试求该反应的级数。

解: 由以上数据可找到三个半衰期,如下所示

$c_A/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	4	3.2	2.4	2.0	1.6	1.2
t/s	0	12	29	41	58	83

可以看出,半衰期 $t_{1/2}=41\text{s}$,初始浓度为 $4\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $t'_{1/2}=46\text{s}$,初始浓度为 $3.2\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $t''_{1/2}=54\text{s}$,初始浓度为 $2.4\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。列表如下:

$t_{1/2}/s$	41	46	54
$a/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	4	3.2	2.4
$\lg(t_{1/2}/s)$	1.61	1.66	1.73
$\lg(a/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	0.602	0.505	0.380

据以上数据, $\lg(t_{1/2}/s)$ 对 $\lg(a/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ 作图, 得如图 12-3 所示的直线, 该直线的斜率为 -0.5 , 即

$$1 - n = -0.5$$

$$n = 1 + 0.5 = 1.5$$

即该反应为 1.5 级反应。

(2) 微分法

此方法以速率方程的微分式为基础, 具体处理过程分两步进行。第一步, 将实验数据 c_A 直接对 t 作图, 由 c_A-t 曲线上各点处的斜率求得一系列的反应速率, 如 r_0, r_1, r_2, r_3, r_4 等, 见图 12-4(a); 第二步, 由于 $r = kc_A^n$, 所以

$$\lg\{r\} = n\lg\{c_A\} + \lg\{k\}$$

于是将第一步中求得的一系列速率及相应的浓度分别取对数, 作图 $\lg\{r\}-\lg\{c_A\}$, 可得一直线, 见图 12-4(b), 则该直线的斜率等于反应级数。可见, 用微分法处理数据, 需要作两张图, 一般说来比积分法的处理工作量大一些。

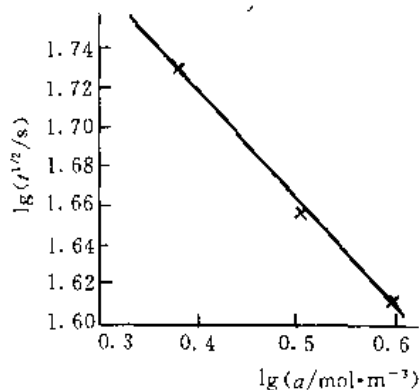


图 12-3 例 12-4 图示

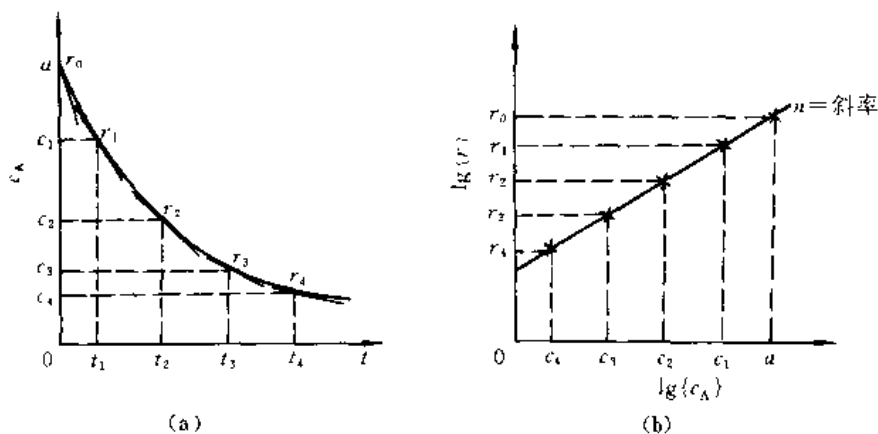


图 12-4 微分法求取反应级数

2. 方案 2

多个实验样品, 初始浓度分别为 a_1, a_2, a_3, \dots 。对于每一个样品, 分别测定 c_A 随 t 的变化。这样, 有几个样品, 就得到几个 c_A-t 数据群。

用微分法处理数据。首先将每个样品的 c_A-t 数据分别画成曲线, 然后由曲线起点处的

斜率分别求出各样品的初始速率,如 $r_{0.1}, r_{0.2}, r_{0.3}$ 等,见图 12-5(a)。再将初始速率的对数对初始浓度的对数作图,可得一条直线,见图 12-5(b),则该直线的斜率等于反应级数。

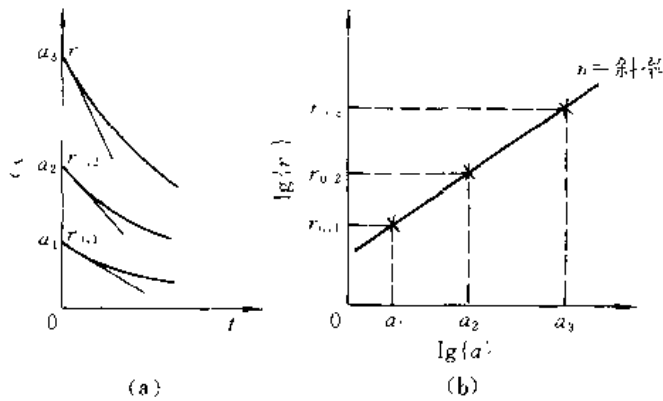


图 12-5 用微分法处理多个样品的实验数据

当用多个样品进行测定时,为了简化数据处理程序,可采用“加倍法”配制样品。例如,配制样品时使第二个样品的初始浓度恰是第一个样品的二倍,即 $a_2 = 2a_1$ 。当作出(a)图之后,若 $r_{0.2} = r_{0.1}$,表明初始浓度对初始速率无影响,则 $n = 0$;若 $r_{0.2} = 2r_{0.1}$,则 $n = 1$;若 $r_{0.2} = 4r_{0.1}$,则 $n = 2 \dots \dots$ 。可见,“加倍法”配制样品会使数据处理过程大为简化。

例 12-5 在某温度下测定乙醛分解反应,整理实验数据,发现乙醛的消耗速率与其消耗百分数 y 的关系如下:

$y \times 100$	0	5	10	15	20	25	30
$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	8.53	7.49	6.74	5.90	5.14	4.69	4.31

试求该反应的级数。

解: 设 CH_3CHO 的初始浓度为 a ,则任意时刻 t 乙醛的浓度 $[\text{CH}_3\text{CHO}] = (1-y)a$,若以 r 代表乙醛分解速率,则

$$r = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^n$$

即

$$r = k(1-y)^n a^n$$

两端取对数

$$\lg\{r\} = n\lg\{1-y\} + \lg\{ka^n\}$$

可见, $\lg\{r\}$ 对 $\lg(1-y)$ 作图必得直线,且斜率 $= n$ 。由所给数据算得 $\lg\{r\}$ 和 $\lg(1-y)$ 如下:

$y \times 100$	0	5	10	15	20	25	30
$r / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	8.53	7.49	6.74	5.90	5.14	4.69	4.31
$\lg(r / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.931	0.875	0.829	0.771	0.711	0.671	0.634
$\lg(1-y)$	0	-0.022	-0.046	-0.071	-0.097	-0.125	-0.155

将 $\lg(r/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) - \lg(1-y)$ 数据作图, 得如图 12-6 的直线, 斜率约为 1.98, 即 $n \approx 2$ 。因此, 乙醛分解反应为二级反应。

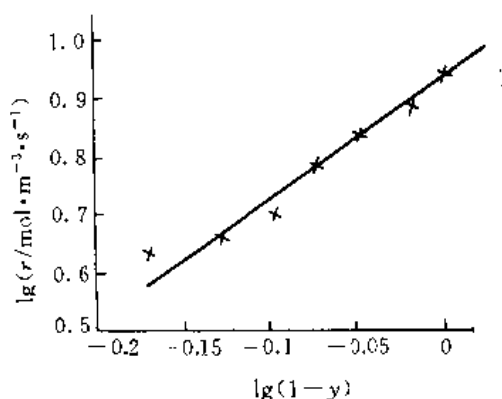


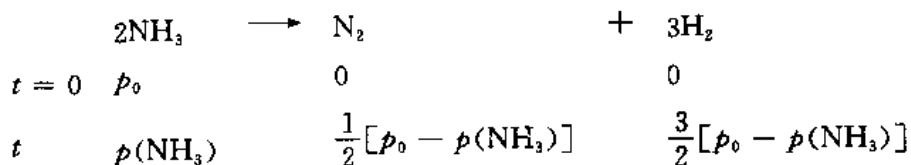
图 12-6 例 12-5 图示

例 12-6 856°C 时, 氨在钨丝上的催化分解反应中, 反应器的起始压力 $p_0 = 27.46$ kPa, 总压 p 随反应时间 t 而变化, 测得数据如下:

t/s	200	400	600	1000
p/kPa	30.40	33.33	36.40	42.40

求反应级数和速率系数。

解: NH_3 分解反应的速率与其分压 $p(\text{NH}_3)$ 随时间的变化率有关, 所以先由计量方程导出 $p(\text{NH}_3)$ 与 p 的关系



所以总压

$$p = p(\text{NH}_3) + \frac{1}{2}[p_0 - p(\text{NH}_3)] + \frac{3}{2}[p_0 - p(\text{NH}_3)]$$

$$p = 2p_0 - p(\text{NH}_3)$$

$$p(\text{NH}_3) = 2p_0 - p$$

对 n 级反应

$$\frac{1}{-2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k[\text{NH}_3]^n$$

由理想气体状态方程得:

$$[\text{NH}_3] = \frac{p(\text{NH}_3)}{RT}$$

代入速率方程并整理得

$$-\frac{dp(\text{NH}_3)}{dt} = \frac{2k}{(RT)^{n-1}} p^n(\text{NH}_3)$$

以下用尝试法求解。

若 $n=1$, 则速率方程为

$$-\frac{dp(\text{NH}_3)}{dt} = 2kp(\text{NH}_3)$$

在 0 至 t 之间积分

$$-\int_{p_0}^{p(\text{NH}_3)} \frac{dp(\text{NH}_3)}{p(\text{NH}_3)} = \int_0^t 2k dt$$

解得

$$\ln \frac{p_0}{p(\text{NH}_3)} = 2kt$$

$$k = \frac{1}{2t} \ln \frac{p_0}{p(\text{NH}_3)}$$

将 $p(\text{NH}_3) = 2p_0 - p$ 代入, 得

$$k = \frac{1}{2t} \ln \frac{p_0}{2p_0 - p}$$

按此式计算 k 值如下:

t/s	200	400	600	1000
p/kPa	30.40	33.33	36.40	42.40
k/s^{-1}	2.831×10^{-4}	3.007×10^{-4}	3.283×10^{-4}	3.927×10^{-4}

可见, 几个 k 值相差较大, 显然不是一级反应。

若 $n=0$, 则速率方程为

$$-\frac{dp(\text{NH}_3)}{dt} = 2kRT$$

即

$$-dp(\text{NH}_3) = 2kRT dt$$

在 0 至 t 之间积分

$$-\int_{p_0}^{p(\text{NH}_3)} dp(\text{NH}_3) = 2kRT \int_0^t dt$$

$$p_0 - p(\text{NH}_3) = 2kRT t$$

$$k = \frac{p_0 - p(\text{NH}_3)}{2RT t}$$

将 $p(\text{NH}_3) = 2p_0 - p$ 代入, 得

$$k = \frac{p - p_0}{2RT t}$$

按此式计算得 k 值如下:

t/s	200	400	600	1000
p/kPa	30.40	33.33	36.40	42.40
$k/mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	7.83×10^{-4}	7.82×10^{-4}	7.94×10^{-4}	7.95×10^{-4}

可见所得的 k 近似为常数, 所以该反应为零级反应, 且速率系数

$$k = \bar{k} \approx 7.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

三、 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$ 型反应级数的测定

如果速率方程形式为 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$, 即反应速率与多个反应物的浓度有关, r 是浓度的多元函数。一般情况下, 需要逐个测定分级数 α, β, \dots , 然后可由 $n = \alpha + \beta + \dots$ 求出总级数。对于多元函数, 如果几个变量同时变化, 情况将是十分复杂的, 所以处理这类问题的指导思想是在特定条件下将多元函数简化作一元函数。具体实验方案也有两种, 下面以测分级数 α 为例讨论。

1. 方案 1

配制一个实验样品, 反应物 A, B, C 的初始浓度分别为 a, b, c 。为了测定对 A 的分级数 α , 要使得样品中 A 的浓度远远小于其他反应物, 即 $b \gg a$ 且 $c \gg a$, 一般使 b 和 c 比 a 大几十倍到几百倍, 结果使得在整个反应过程当中 B 和 C 的浓度近似保持常数, 即速率方程 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$ 近似为

$$r = k' c_A^\alpha$$

其中 $k' = kc_B^\beta c_C^\gamma$ 。此式表明, 在这种特定条件下 r 是 c_A 的一元函数。这类反应级数的测定已在上面对详细介绍, 不再赘述。同样, 若 $a \gg b$ 且 $c \gg b$, 则可测定 β ; 若 $a \gg c$ 且 $b \gg c$, 可测定 γ 。

2. 方案 2

配制多个样品, 它们的区别只是 A 的初始浓度不同, 即

样品 1:	a_1	b	c
样品 2:	a_2	b	c
样品 3:	a_3	b	c
.....			

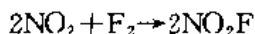
各样品初始速率的差别只是因 a 不同而引起的。在这种情况下, 初始速率变成 a 的一元函数

$$r_0 = k' a^\alpha$$

其中 $k' = kbc$ 为常数。

显然, 在测定每个样品的 c_A-t 数据之后, 可由 c_A-t 图分别求得各样品的初始速率: $r_{0.1}, r_{0.2}, r_{0.3}, \dots$ 。然后以 $\lg(r_0)$ 对 $\lg(a)$ 作图, 所得直线的斜率即等于 α , 这方面的内容已在前面详述。同样, 可测定 β 和 γ 。

对于多元函数的情况, 为使情况简化, 以利测定级数, 制备样品的方法具有多种。除以上介绍的方法以外, 还经常采用按计量比配料的方法, 例如, 反应



初始浓度为 $a \quad b \quad 0$

若使得 $a=2b$, 则反应过程中始终存在关系

$$[\text{NO}_2] = 2[\text{F}_2]$$

此时速率方程

$$r = k[\text{NO}_2]^a[\text{F}_2]^b$$

即简化成

$$r = \frac{k}{2^b}[\text{NO}_2]^n = k'[\text{NO}_2]^n$$

或

$$r = k2^a[\text{F}_2]^n = k''[\text{F}_2]^n$$

可见, 通过对该样品的实验测定可求得总级数 n 。

由以上讨论可以看出, 对于 $r = kc_a^a c_b^b \dots$ 型反应, 通过一个样品最多只能确定一个数字 (即一个分级数或总级数), 欲用一个样品同时测定几个级数是不可能的。

例 12-7 气相反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ 的速率方程服从

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2]^a [\text{Br}_2]^{1.5} [\text{HBr}]^{\gamma}$$

在某温度下, 测得如下数据:

序号	$[\text{H}_2]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[\text{Br}_2]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[\text{HBr}]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$
①	100	100	2000	r_1
②	100	400	2000	$8r_1$
③	200	400	2000	$16r_1$
④	100	200	3000	$1.88r_1$

试求各分级数, 该反应为几级反应?

解: 样品①和②只是 $[\text{Br}_2]$ 不同, 所以

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{400^\beta}{100^\beta}$$

即

$$8 = 4^\beta$$

$$\beta = 1.5$$

同理

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{200^\alpha}{100^\alpha}$$

即

$$2 = 2^\alpha$$

$$\alpha = 1$$

$$\frac{r_1}{r_4} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \left(\frac{2}{3}\right)^\gamma$$

即

$$\frac{1}{1.88} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1.5} \left(\frac{2}{3}\right)^\gamma$$

解得

$$\gamma = -1$$

因此反应级数为：

$$n = \alpha + \beta + \gamma = 1.5$$

关于反应级数，有以下两点需要说明：

(1) 一个反应的级数是有条件的，即反应条件改变可能引起级数改变。有些反应的级数随温度、压力、浓度及溶剂的性质而变，所以不能认为一个反应级数是一成不变的。

例如由实验得知某气相反应 $2A + B \rightarrow P$ 的精确速率方程为

$$r = \frac{k_1 c_A^2 c_B}{k_2 + k_3 c_A}$$

其中 k_1, k_2 和 k_3 均是常数。显然，在一般条件下此反应无级数可言。但反应若在很高的压力范围内进行， c_A 大得使 $k_3 c_A \gg k_2$ ，则

$$k_2 + k_3 c_A \approx k_3 c_A$$

速率方程变为

$$r = \frac{k_1}{k_3} c_A c_B$$

即

$$r = k c_A c_B$$

所以，在高压下反应为 2 级。若在很低的压力下反应，则 $k_2 \gg k_3 c_A$ ，使得

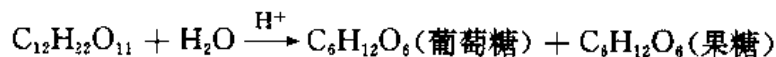
$$k_2 + k_3 c_A \approx k_2$$

于是速率方程为

$$r = k c_A^2 c_B$$

其中 $k = k_1/k_2$ ，因此，在低压下该反应为 3 级。由此可见，该气相反应的速率方程随压力而变化。

另外，在某些条件下，反应还可能表现为假级数。例如，在酸作催化剂时的蔗糖水解反应



人们发现速率方程为 $r = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$ ，即为 1 级。但更精确的实验发现 $[H_2O]$ 和 $[H^+]$ 的变化都会改变反应速率，且速率为 $r = k'[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]^6[H^+]$ 即该反应实际为 8 级反应。但在通常情况下 H_2O 的浓度很高，以致在反应过程中 $[H_2O]$ 几乎不变，同时在一次实验中 $[H^+]$ 为常数，所以 $[H_2O]^6[H^+]$ 可与速率系数 k' 合并，写作 k ，这就是人们通常所测得的速率系数。为此，有人称蔗糖水解为假 1 级反应，也有人称准 1 级反应。此处， H_2O 的高浓度和 $[H^+]$ 不变就是 $n=1$ 的条件。

(2) 测定反应级数的两种实验方案不同，所得级数的含义不同。方案 1 只用一个样品，所测得的级数是在时间进程中表现出来的，称为对时间而言的级数，用符号 n_t 表示。一般情况下，速率方程 $r = k c_A^\alpha$ 或 $r = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots$ 都是由实验测定的经验方程，其中的浓度都是反应物浓度。在反应过程中，如果某个产物的浓度也影响反应速率，例如某些自催化反应就是如此，这种影响将算到反应物级数的账上，可见，级数 n_t 往往包含着产物对速率的影响。方案 2 使用多个样品，通过测定各样品的初始速率求取反应级数。由于初始速率不受产物影响，所以这样得到的级数真正代表着反应物浓度对速率的影响，因而称为对浓度而

言的级数,用符号 n_c 表示。因为 n_c 真正代表级数本身的含义,所以人们也常称 n_c 为真正级数。显然,对不存在产物影响的反应, n_c 和 n_i 的值是相同的,但对于存在产物影响的反应, n_c 和 n_i 不仅含义不同,而且数值也不相等。为了便于读者复习,将测定反应级数的主要实验方法和数据处理方法总结于图 12-7 中。不难看出,测 n_c 实验量较小,而测 n_i 实验量较大。

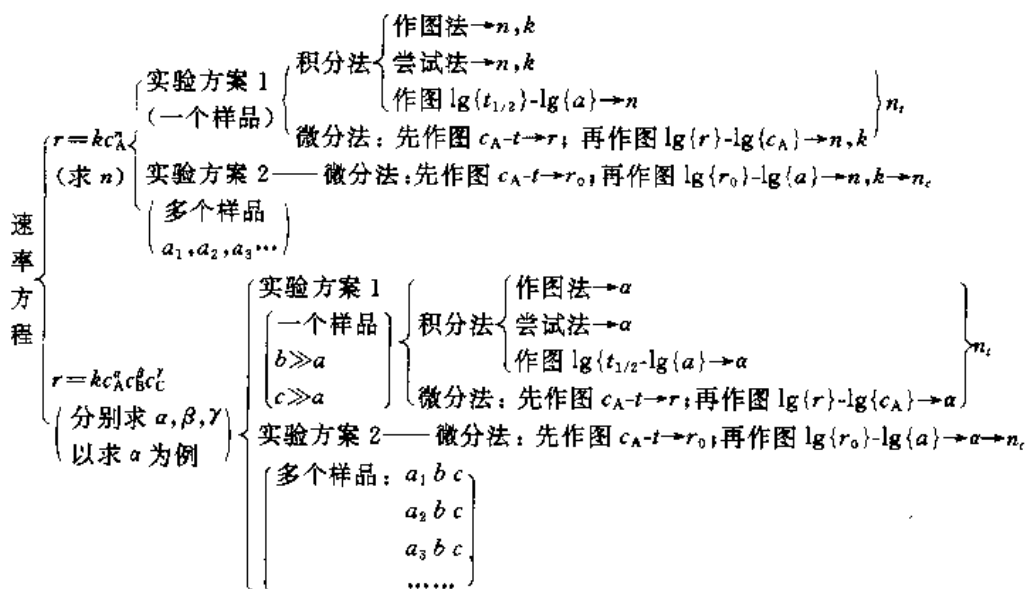


图 12-7 反应级数的测定总结

第五节 温度对反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响是早已被人们所了解的事实。一般来说,温度对速率的影响程度较浓度的影响要大得多。若一个反应具有级数,其速率方程为 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$,显然温度对速率 r 的影响具体表现为对速率系数 k 的影响。

一、经验规则

大部分化学反应的速率随温度升高而增大,但也有例外。严格说来温度对速率的影响是个复杂问题,速率系数对温度的具体关系至目前已经发现如图 12-8 所示的五种类型,其中第一种类型最为常见,研究得最多。在大量实验基础上,人们得到了许多经验性的规律,van't Hoff 规则就是其中之一。该规则写作

$$\frac{k_{T+10nK}}{k_T} = 2^n \sim 4^n \quad (12-26)$$

其中 $n=1, 2, 3, \dots$ 等正整数, k_T 和 k_{T+10nK} 分别代表温度为 T 和 $T+10nK$ 时的速率系数。若令 $n=1$,则上式为

$$\frac{k_{T+10K}}{k_T} = 2 \sim 4$$

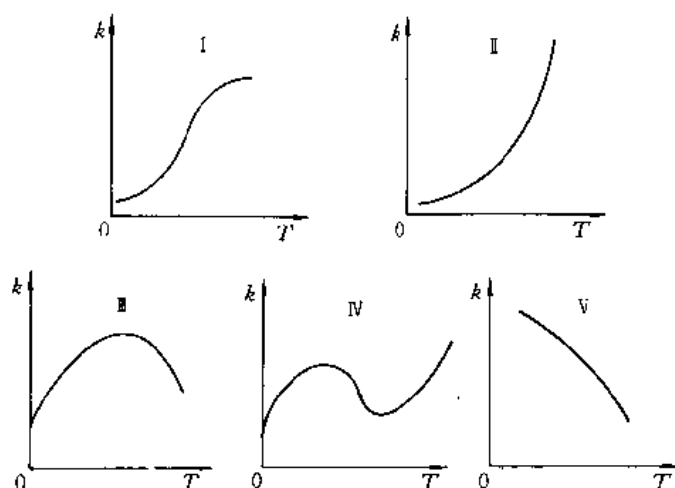


图 12-8 温度对速率影响的几种类型

此结果表明:温度每升高 10K,反应速率增加 2~4 倍。人们常将这个结论称作 van't Hoff 规则。该规则向人们大致描述了温度对一般反应速率的影响程度,但若用作定量计算未免过于粗糙。后来 Arrhenius 提出了一个用于定量计算的公式。

二、Arrhenius 公式

1889 年,Arrhenius(阿累尼乌斯)总结了大量的实验事实,提出如下经验公式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12-27)^*$$

人们称此式为 Arrhenius 公式。其中 E 称为反应的阿氏活化能,简称活化能。活化能的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 A 称为指前因子,与 k 有相同的量纲,可以认为 A 是升高温度时 k 的极限值。对于一个反应来说, E 和 A 实际上是两个经验常数。

Arrhenius 公式一方面具体描述了反应速率系数与温度的定量关系;另一方面又表示,一个反应的速率系数 k 可以用反应的 E 和 A 两个参量来表示。 E 和 A 在动力学中起着重要作用,称为化学反应的动力学参量。在化学动力学的研究中,一个十分重要的工作就是求取反应的 E 和 A 值,并对其加以理论解释。表 12-2 列出了一些反应的动力学参量。

表 12-2 一些一级反应的动力学参量

反 应	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
$\text{NH}_4\text{CNO}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{aq})$	97.1	3.98×10^{12}
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	103.3	5.01×10^{13}
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	219.7	3.16×10^{13}
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{g}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2(\text{g})$	272.0	1.58×10^{12}

若将式(12-27)两端取对数,得

$$\ln\{k\} = -\frac{E}{RT} + \ln\{A\} \quad (12-28)^*$$

两端对温度求导

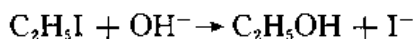
$$\frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (12-29)^*$$

以上两式也叫 Arrhenius 公式。式(12-28)表明,若测定不同温度下的速率系数,以 $\ln\{k\}$ 对 $1/T$ 作图得一直线。实验结果证实,对于许多化学反应,在温度变化不很大的范围内都能较好地服从 Arrhenius 公式,这也是该公式至今仍被广泛应用的原因。它不仅表明反应速率随温度升高而加快,而且还解决了如何由反应的动力学参量计算任意温度下的速率系数。若将式(12-29)写作

$$E = RT^2 \frac{d\ln\{k\}}{dT} \quad (12-30)$$

此式也称为活化能的定义式。

例 12-8 实验测得二级反应



在 288.3K 时的速率系数为 $5.030 \times 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若该反应的活化能为 $8.838 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求 363.6K 时的速率系数。

解: 设 $T_1=288.3\text{K}$ $k_1=5.030 \times 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $T_2=363.6\text{K}$ 。据 Arrhenius 公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

即
$$\ln \frac{k_2/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5.030 \times 10^{-8}} = \frac{8.838 \times 10^4}{8.314} \left(\frac{1}{288.3} - \frac{1}{363.6} \right)$$

解得
$$k_2 = 1.19 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

即 363.6K 时速率系数为 $1.19 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,比 288.3K 时提高了四个数量级。

Arrhenius 公式给出了速率系数与反应温度的定量关系,但要具体搞清楚温度如何影响一个反应的速率系数,还必须考虑化学反应的 E 和 A 。尤其是 E ,由于在指数项上,必对 k 产生重要影响,下面我们专门讨论这个问题。

第六节 活化能及其对反应速率的影响

在化学动力学中,各种理论及观点都承认活化能参量的存在,但对于活化能的含义和数值的认识,各种理论却不尽相同。由于这是个在理论上还没完全解决的问题,所以本节所介绍的只是其中的某些观点。

一、元反应的活化能

元反应是由反应粒子直接碰撞面发生的一次化学行为。因此,表征元反应的动力学参量 E 有明确的物理意义。

例如元反应 $A+B \rightarrow P$ 。若把相互碰撞的一对 A, B 分子看成一组, 则在发生碰撞的各该组 A, B 分子中, 一般来说它们的能量不同。显然, 并非所有的碰撞分子都能发生反应。因为如果所有碰撞都能引起反应, 由物理学中的碰撞频率可知, 气体分子的互碰频率是个巨大的数字, 于是所有气体反应都会在瞬间完成, 显然这与实际情况相矛盾。实际上只有少数能量较大的分子组(对两分子也可称分子对)碰撞后才可能引起化学反应。这种能量越高的分子组叫做活化分子, 也称为活化态的分子。

Tolman(托尔曼)曾指出: 元反应的活化能是指 1mol 活化分子的平均能量比普通分子的平均能量的超出值。若用 ϵ_R 代表一组普通反应物分子的平均能量, 用 ϵ^\ddagger 代表一组活化态分子的平均能量, 则可记作

$$E = (\epsilon^\ddagger - \epsilon_R)L \quad (12-31)$$

其中 L 是 Avogadro 常数。所以, 活化能是两个统计平均能量的差值, 如图 12-9 所示。根据这种观点, 活化能是一个统计量。

因为只有活化分子才有可能变成产物, 普通分子只有获得相当于 E 的能量后方可反应, 因此活化能是 1mol 普通反应物分子发生反应所需要的能量。可见 E 相当于处在反应物与产物之间的一个能垒, 只有那些能够越过这个能垒的反应物分子才有资格发生反应。从这个意义上讲, 一个反应的活化能较高, 能越过能垒的分子越少, 反应速率就越慢; 反之, 活化能越低, 分子就越容易越过能垒, 反应速率越快。这与 Arrhenius 公式的结果是一致的。

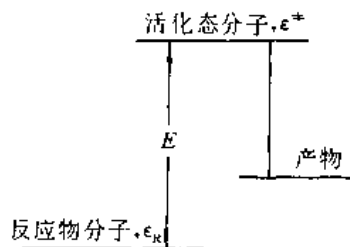


图 12-9 元反应活化能的意义

二、微观可逆性原理及其推论

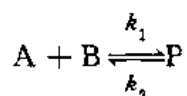
微观可逆性原理是力学中的一个原理, 它来源于经典的和量子的力学方程。在力学方程中若把时间变量 t 用 $-t$ 代替, 同时速度 v 用 $-v$ 代替, 则力学方程不变, 这称做力学方程的时间反演对称性。时间反演对称性意味着力学过程是可逆的。这里的“可逆”不是热力学上的含义, 而是指过程可以逆转。即对于每一个力学过程, 例如分子的碰撞, 存在着一个完全逆转的过程, 在逆过程中系统经历正过程中的所有状态, 不过运动方向恰好相反。这好像一部电影倒过来放映。

从力学角度看, 元反应是反应物分子的一次碰撞行为, 因而它服从力学定律。把微观可逆性原理应用于元反应, 可以叙述为: 一个元反应的逆反应也必是元反应, 而且正反应和逆反应通过相同的过渡态。这就是化学动力学中微观可逆性原理的表述, 其中的“过渡态”是指过程中间系统所经历的所有状态。

微观可逆性原理具有以下两个推论:

1. 推论 1

对元反应



其中 k_1 和 k_2 分别为正、逆反应的速率系数。设正反应的速率为 r_1 , 逆反应为 r_2 , 根据质量作用定律

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_A c_B \\ r_2 &= k_2 c_P \end{aligned}$$

当反应达平衡时

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2 \\ k_1 c_A c_B &\stackrel{\text{eq}}{=} k_2 c_P \\ \frac{k_1}{k_2} &\stackrel{\text{eq}}{=} \frac{c_P}{c_A c_B} \end{aligned}$$

可以证明, 对于任意元反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 上式写作

$$\frac{k_1}{k_2} \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B c_B^{\nu_B} \quad (12-32)^*$$

即任意一个元反应的正、逆速率系数之比等于平衡时的浓度积。以下我们对液相反应和气相反应分别进行更深入的讨论。

对液相反应, 将浓度积写作

$$\prod_B c_B^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^*} c^* \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^*} \right)^{\nu_B} \prod_B (c^*)^{\nu_B}$$

若将活度系数当作 1, 则达平衡时 $\prod_B (c_B/c^*)^{\nu_B} = K^*$, 所以上式为

$$\prod_B c_B^{\nu_B} = K^* (c^*)^{\sum_B \nu_B}$$

代入式(12-32), 得

$$\frac{k_1}{k_2} = K^* (c^*)^{\sum_B \nu_B} \quad (12-33a)^*$$

其中 K^* 是液相反应的平衡常数, c^* 是标准浓度, 习惯取 $c^* = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 指数 $\sum_B \nu_B$ 是元反应方程式中各物质的化学计量数的代数和, 所以对于指定的元反应, $(c^*)^{\sum_B \nu_B}$ 是常数。式(12-33a)表明, 液相元反应的正、逆速率系数之比与平衡常数成正比。此式把 k_1 和 k_2 这两个动力学量与热力学量 K^* 联系起来, 具有重要意义。

对气相反应, $c_B = p_B/RT$, 所以

$$\begin{aligned} \prod_B c_B^{\nu_B} &= \prod_B \left(\frac{p_B}{RT} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \left(\frac{p^*}{RT} \right)^{\nu_B} \\ &= \prod_B \left(\frac{p_B}{p^*} \right)^{\nu_B} \prod_B \left(\frac{p^*}{RT} \right)^{\nu_B} \end{aligned}$$

若气体为理想气体, 则达平衡时 $\prod_B (p_B/p^*)^{\nu_B} = K^*$, 所以上式为

$$\prod_B c_B^{\nu_B} = K^* \left(\frac{p^*}{RT} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

代入式(12-32), 得

$$\frac{k_1}{k_2} = K^* \left(\frac{p^*}{RT} \right)^{\sum_B \nu_B} = k_c \quad (12-33b)^*$$

其中 K^* 是气相反应的平衡常数, p^* 是标准压力, 习惯取 $p^* = 101325 \text{ Pa}$ 。式(12-33b)表

明,气相元反应的正、逆速率系数之比与平衡常数之间具有确定的关系,在一定温度下两者成正比。

由以上讨论可知,元反应的 k_1/k_2 与 K^* 成正比,对液相反应比例系数为 $(c^*)^{\sum \nu_B}$,对气相反应比例系数为 $(p^*/RT)^{\sum \nu_B}$ 。这就是由微观可逆性原理得出的第一个推论。

2. 推论 2

根据微观可逆性原理,正元反应与逆元反应具有相同的活化态,设两者的活化能分别为 E_1 和 E_2 ,如图 12-10 所示。由元反应活化能的意义

$$E_1 = (\epsilon^\ddagger - \epsilon_R)L$$

$$E_2 = (\epsilon^\ddagger - \epsilon_P)L$$

两式相减得:

$$E_1 - E_2 = (\epsilon_P - \epsilon_R)L$$

此结果表明,元反应中正、逆过程的活化能之差等于 1mol 产物分子的平均能量与 1mol 反应物分子的平均能量之差。这就是 $(E_1 - E_2)$ 的物理意义。为了用可测定的宏观量表示 $(E_1 - E_2)$,我们进行如下讨论。

据活化能的定义式(12-30)可知

$$E_1 = RT^2 \frac{d \ln\{k_1\}}{dT}$$

$$E_2 = RT^2 \frac{d \ln\{k_2\}}{dT}$$

$$E_1 - E_2 = RT^2 \frac{d \ln\{k_1/k_2\}}{dT} \quad (12-34)$$

对液相反应,将式(12-33a)代入上式,得

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= RT^2 \frac{d \ln\{K^* (c^*)^{\sum \nu_B}\}}{dT} \\ &= RT^2 \left[\frac{d \ln K^*}{dT} + \sum \nu_B \frac{d \ln\{c^*\}}{dT} \right] \\ &= RT^2 \left[\frac{\Delta_r H_m^\ddagger}{RT^2} + 0 \right] \end{aligned}$$

即

$$E_1 - E_2 = \Delta_r H_m^\ddagger \quad (12-35a)^*$$

所以,液相反应的 $E_1 - E_2$ 等于反应的标准焐变。

对气相反应,将式(12-33b)代入式(12-34),得

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= RT^2 \frac{d \ln\{K^* (p^*/RT)^{\sum \nu_B}\}}{dT} \\ &= RT^2 \left[\frac{d \ln K^*}{dT} + \sum \nu_B \frac{d \ln\{p^*/R\}}{dT} - \sum \nu_B \frac{d \ln\{T\}}{dT} \right] \\ &= RT^2 \left[\frac{\Delta_r H_m^\ddagger}{RT^2} + 0 - \frac{\sum \nu_B}{T} \right] \end{aligned}$$

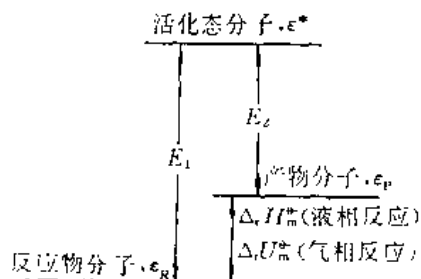


图 12-10 元反应中正、逆反应活化能的关系

$$= \Delta_r H_m^\ddagger - \sum_B \nu_B \cdot RT$$

即
$$E_1 - E_2 = \Delta_r U_m^\ddagger \quad (12-35b)'$$

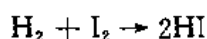
所以,气相反应的 $(E_1 - E_2)$ 等于反应的标准内能变。

式(12-35a)适用于液相反应,但对液相反应总有 $\Delta_r H_m^\ddagger \approx \Delta_r U_m^\ddagger$,这就变成了式(12-35b)。从这个意义上讲,式(12-35b)适用于任意元反应。在等容条件下, $\Delta_r U_m^\ddagger$ 近似等于反应热,所以上述结果表明:正、逆反应的活化能之差等于反应热。这就是微观可逆性原理的第二个推论。

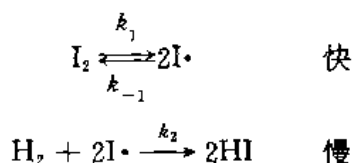
严格来说,以上两个推论只有对元反应才是正确的。但人们有时也把它们应用于一些复合反应,这就降低了其严格性和准确性。

三、复合反应的活化能

以上较详细地讨论了元反应的活化能。对于复合反应,例如碘化氢的气相合成反应



其机理为



第二步慢反应生成HI,其速率为

$$\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k_2 [H_2] [I\cdot]^2$$

由于第二步是慢反应,所以第一步的快速可逆步骤近似维持动态平衡,即可认为

$$k_1 [I_2] = k_{-1} [I\cdot]^2$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[I\cdot]^2}{[I_2]}$$

或

$$[I\cdot]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2]$$

将此结果代入前面的速率方程,得

$$\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H_2] [I_2]$$

这是由反应机理推出的速率方程。而实验测得的速率方程为

$$\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k [H_2] [I_2]$$

比较以上两个方程,可知

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

这说明实验测定的表现速率系数是由机理中各元反应的速率系数所决定的。由 Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

将这些关系代入前式并整理,得

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}\right)$$

所以

$$A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}$$

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

由此可见,对复合反应,Arrhenius公式中的活化能是表观活化能,它是机理中各元反应活化能的代数和。所以复合反应的活化能已无明确的物理意义,它不再是反应物与产物之间的能垒。有少数复合反应的活化能甚至是负值,此时它只表明该反应的速率有负的温度系数(即温度升高,速率下降,例如图12-8V),除此之外没有其他意义。

四、活化能对反应速率的影响

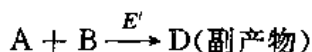
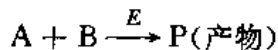
在 Arrhenius 公式(12-27)中,由于活化能在指数项上,所以它对 k 具有显著影响。这种影响包括两个方面:

1. 活化能越高,速率系数越小;反之,速率系数越大。此结果的意义已在前面解释了。通常情况下,一般反应的活化能为 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,若 $E < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则称快速反应。

2. 活化能的大小是速率系数对温度敏感程度的标志。由 Arrhenius 公式

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

可知, E 值越大, $d \ln\{k\}/dT$ 就越大,表明 k 对 T 的敏感程度越大。对于活化能较高的反应,虽然反应速率较慢,但当温度变化时其速率的变化却更剧烈。在生产中,常利用这一原理来抑制副反应。例如反应物 A 和 B 同时存在如下两个反应



若 $E \gg E'$,提高温度虽然会同时加速两个反应,但生成产物 P 的速率将增加得更多。可见提高温度相当于抑制副反应。反之,若 $E \ll E'$,则降低温度会抑制副反应。

以上只是定性的讨论了如何通过改变反应温度来抑制副反应。在具体生产过程中,除了抑制副反应以外,还会遇到如必须保证产物 P 以一定的速率生成等其他问题。所以任何一个生产过程都要综合考虑各种因素,即应该选择最适宜的反应温度,而不应单纯为了抑制副反应无限制地提高或降低反应温度。

* 五、Arrhenius 公式的修正

根据 Arrhenius 公式, E 和 A 是常数, 所以 $\ln\{k\}$ 对 $1/T$ 作图得直线。后来人们进一步的实验结果表明, 在温度变化不超过 100K 的情况下, 一般反应的 $\ln\{k\}-1/T$ 都能较好的成直线关系。当温差进一步增大时开始出现明显偏差, 当 $\Delta T > 500\text{K}$ 时 $\ln\{k\}-1/T$ 已不可视为直线, 即温度变化超过 500K 时 Arrhenius 公式不再适用。这表明 Arrhenius 公式具有误差, 只不过在温差不很大时这种误差不够明显。通过更准确的实验, 发现一部分反应的 $\ln\{k/\sqrt{T}\}-1/T$ 有较好的直线关系, 在温度差足够大的情况下这种关系仍能保持。于是人们把这部分反应的 Arrhenius 公式修正为

$$k = AT^{1/2}\exp\left(-\frac{E_{\text{const}}}{RT}\right) \quad (12-36)$$

其中 A 和 E_{const} 均为经验常数。此式两端取对数

$$\ln\{k\} = \ln\sqrt{T} - \frac{E_{\text{const}}}{RT} + \ln\{A\} \quad (12-37)$$

即
$$\ln\{k/\sqrt{T}\} = -\frac{E_{\text{const}}}{RT} + \ln\{A\} \quad (12-38)$$

此式表明 $\ln\{k/\sqrt{T}\}$ 与 $1/T$ 呈直线关系。与 Arrhenius 公式相比, 以上三式更符合实际情况。

将式(12-38)对 T 微分

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} - \frac{1}{2T} = \frac{E_{\text{const}}}{RT^2}$$

整理得

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E_{\text{const}} + \frac{1}{2}RT}{RT^2}$$

据活化能的定义

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

对比以上两式, 得

$$E = E_{\text{const}} + \frac{1}{2}RT \quad (12-39)$$

其中 E_{const} 是经验常数。此结果表明, 活化能与温度有关。而在 Arrhenius 公式中把 E 作为常数, 这是 Arrhenius 公式造成误差的主要原因之一。在温度变化不很大的情况下, 式(12-39)中的 $(1/2)RT$ 项的变化对 E 值影响不大, 因为对一般反应 E 值高达 $60 \sim 250\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若温差很大, 则 $(1/2)RT$ 项的影响就不可忽略, 否则会引起较大误差。

为了对 Arrhenius 公式进行普遍化修正, 人们在足够准确的实验中常用下面的三参量公式代替式(12-36)

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_{\text{const}}}{RT}\right)$$

其中 n 是要由实验确定的常数。实验表明, 对于一部分反应, 特别是溶液中的一些反应, n

值可能很大(例如有的 $n=6$)或很小(例如有的 $n=-34.3$)。

在一般动力学测量准确度下,很难区别公式(12-27)和(12-36)。因此,除非要求实验准确度很高或 E 值很小,一般不考虑温度对活化能的影响,而仍使用 Arrhenius 公式。

六、活化能的求取

从动力学角度考虑,活化能越低对反应越有利,因此活化能数据在动力学中十分有用。但至今为止,人们还无法完全从理论上计算反应的活化能,主要靠实验测定。

1. 利用 Arrhenius 公式求取活化能

根据

$$\ln\{k\} = -\frac{E}{RT} + \ln\{A\}$$

通过测定不同温度下的速率系数,以 $\ln\{k\}$ 对 $1/T$ 作图,得一直线,该直线的斜率 $= -E/R$,所以

$$E = -R \times \text{斜率}$$

若只测定 T_1 和 T_2 两个温度下的速率系数 k_1 和 k_2 ,显然不必作图,可直接由公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12-40)$$

计算 E 。直接用公式(12-40)固然简单,但只要两个速率系数中有一个未测准,则求得的 E 就毫无意义。所以欲获得活化能的准确值,就应该由多组 $k-T$ 数据利用上述作图法求得。

利用实验数据由 Arrhenius 经验公式求取的活化能只是表观活化能。一方面由于在公式中,除活化能以外,指前因子实际上也与温度有关,因此 $\ln\{k\}$ 对 $1/T$ 作图常显示轻度弯曲;另一方面由于许多反应情况复杂,曲线可能变得复杂。例如有的存在一个甚至多个副反应,由于温度对速率的影响不同,可能某一反应在低温下占优势,另一反应在高温下占优势,在这种情况下整个曲线可能出现转折,如图 12-11 所示。

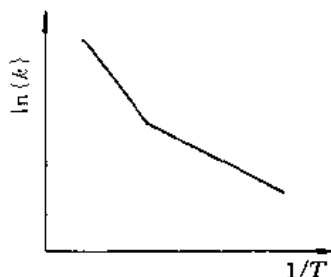
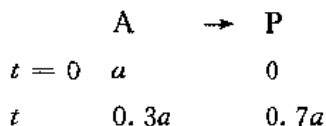


图 12-11 反应优势发生转化

例 12-9 用两个完全相同的样品分别在不同温度下进行实验。样品 1 在 120°C 下进行,实验测得当反应物消耗 70%时需要时间 10min;样品 2 在 20°C 下进行,反应物消耗 70%时需要 7d。试求该反应的活化能。

解: 由 Arrhenius 公式可知,要求 E 需首先求出两个温度下的速率系数比 k_1/k_2 。题中给出了两温度下的速率,由此出发求出 k_1/k_2 。设反应为 n 级,



$$T_1 = 393\text{K}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^n$$

$$-\frac{dc_A}{c_A^n} = k_1 dt$$

$$-\int_a^{0.3a} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_1} k_1 dt$$

同理, $T_2 = 293\text{K}$, 则

$$-\int_a^{0.3a} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_2} k_2 dt$$

由于两温度下的初始浓度相同, 且进行程度相同, 所以上面两式左端的两个积分值必相同, 因此得:

$$k_1 t_1 = k_2 t_2$$

或

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12-41)$$

此式的意义是: 对于同一个样品, 反应进行到相同程度所需要的时间与其速率系数成反比, 所以

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{24 \times 60 \times 7}{10} = 1008$$

由 Arrhenius 公式

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln 1008 = \frac{E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{393} \right)$$

解得

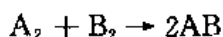
$$E = 66.2 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该反应的活化能为 $66.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 由键能估算活化能

元反应是反应物分子在碰撞中使原化学键断开, 所以元反应的活化能可由反应物中需要断开的化学键的键能进行估算。在这方面, 人们得到如下经验规则:

(1) 对元反应



需要断开的化学键为 A—A 和 B—B, 它们的键能之和为 $\epsilon_{\text{A-A}} + \epsilon_{\text{B-B}}$, 实验表明, 这类元反应的活化能约等于键能的 30%, 即

$$E = 0.3(\epsilon_{\text{A-A}} + \epsilon_{\text{B-B}})$$

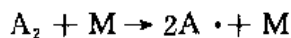
(2) 对于由一个自由基与一个分子作用生成一个新自由基的反应



由于其中一个反应物是高活性的自由基(或原子), 若反应为放热反应, 所需的活化能约为断开化学键键能的 5.5%, 即

$$E = 0.055\epsilon_{\text{B-C}}$$

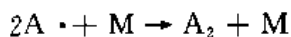
(3) 对分子裂解为自由基的反应



因只需断开化学键 A—A, 而无新键形成, 所以其活化能约等于键能, 即

$$E = \epsilon_{A-A}$$

(4) 对自由基化合反应



因为自由基十分活泼,在化合时不需要破坏任何化学键,所以

$$E = 0$$

对复合反应,由于不是直接断开反应物中化学键的简单过程,所以不能用以上规则进行估算。即使对元反应,上述估算方法也只是经验性的,所得结果也很粗糙。尽管如此,在分析反应速率问题时,估算出的活化能仍然是有启发和帮助的。

第七节 元反应速率理论

元反应是一步完成的反应,它的初始状态是彼此远离的反应物分子。当反应物分子相互接近到价电子可能相互作用的距离时,原子便重新排列,结果是反应物分子转变为产物分子。产物分子彼此远离后即是元反应的末态。元反应速率理论就是描述元反应的上述全过程,并根据反应系统的已知物理和化学性质,定量地计算反应速率(严格说是速率系数),从而对元反应的动力学特征做出理论上的解释和预测。关于元反应的速率理论,本节主要介绍碰撞理论和过渡状态理论。

一、碰撞理论

碰撞理论以气体分子的相互碰撞为基础,所解决的是双分子气相反应的速率系数如何计算的问题。

1. 碰撞理论要点

碰撞理论主要有以下三个要点:

(1) 反应物分子只有碰撞才能发生反应。

(2) 只有那些激烈碰撞才属于反应碰撞。详细分析两个分子的碰撞过程,可分为三种不同的情况:一种是弹性碰撞,碰撞后两个分子重新分开,此过程动量守恒,分子的内部运动没发生变化;另一种是非弹性碰撞,不遵守动量守恒,碰撞前分子的一部分动能在碰撞时转化为分子的内部运动(例如转动和振动)。碰撞后,分子的转动和振动虽然加剧,但分子本身的组成及结构均未发生变化;最后一种是通过碰撞使原子重新排列,结果是分子本身发生变化。显然,前两种碰撞是物理过程,称为物理碰撞,第三种是化学过程,称为反应碰撞。碰撞理论认为,只有那些激烈的碰撞才能引起化学反应,即对于反应才是有效的,为此也将反应碰撞叫做有效碰撞。显然有效碰撞只占全部碰撞的一部分。在动力学中,碰撞的激烈程度是用碰撞分子的相对平动能来描述的

$$E_r = \frac{1}{2} M^* v^2 \quad (12-42)$$

其中 E_r 是相对平动能,单位 $J \cdot mol^{-1}$; M^* 是约化摩尔质量

$$M^* = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

M_A 和 M_B 分别为分子 A 和 B 的摩尔质量, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; v_r 是两分子的相对速度, 单位 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由以上讨论可知, 对指定的反应, 只有那些相对平动能大于某个值的碰撞才是有效的, 这个值称为临界能, 用符号 E_c 表示, 所以 E_c 实际上是区分物理碰撞与反应碰撞的分水岭。显然, 对于指定的反应, E_c 是一个与温度无关的常数。

(3) 分子是无结构的硬球。这一观点显然不符合实际情况, 只是为了使问题简化所做的假设。

2. 气体分子的相互碰撞频率

分子的热运动是无规则的。在同一时刻, 各分子的运动速度(大小和方向)互不相同。因此, 对于大量的气体分子只能用平均速度代替它们的速度。所谓平均速度是指大量气体分子速度的算术平均值

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$$

由分子物理的知识可知, 平均速度 \bar{v} 与气体的温度 T 和分子质量 m 有关, 它的大小为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (12-43)$$

在室温下, 气体分子的热运动速度是很大的, 平均速度 \bar{v} 可达几百 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但是在离我们几米远处打开一瓶挥发性很强的酒精, 酒精味并不立刻嗅到, 而要经过几秒钟乃至更长的时间才能嗅到。这一现象似乎与气体分子运动速度相矛盾。但仔细分析一下会发现, 二者并不矛盾。分子运动速度虽然很大, 但在单位体积中气体的分子数巨大。在标准状况(273.15K, 101325Pa)下, 1mL 的气体中所含分子可达 10^{16} 个之多, 所以, 一个分子在前进过程中, 势必与其他分子发生频繁的碰撞。每发生一次碰撞, 分子运动速度的方向及大小均要发生变化, 因此它走过的是一系列曲折的道路, 这就是我们要经过较长时间才能闻到酒精气味的原由。

我们把单位时间单位体积内分子相互碰撞的次数称为分子的互碰频率。用符号 Z 表示, 其单位是 $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。分子的互碰频率是关系到气体的扩散、热传导、粘滞性以及气相化学反应速率等物理化学过程的一个重要物理量。

分子的每一次碰撞, 都是两个分子先相互接近而后再散开的过程。在两种不同气体的混合物中, A 和 B 分别代表两个不同种类的互碰分子。我们把分子近似视为球体, 如图 12-12 所示。当 A 和 B 相距很近时, 分子间表现为斥力。随分子间距离变小, 斥力急剧增加。一旦斥力变得很大, 分子便改变原来的运动方向而相互远离, 这就完成了一次碰撞过程。相互碰撞时, 两个分子的质心所能达到的最小距离为

$$d_{AB} = \frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2}$$

d_{AB} 称作碰撞直径, 其值等于两项之和, 其中 d_A 和 d_B 分别叫作分子 A 和 B 的有效直径, 而 $d_A/2$ 和 $d_B/2$ 是它们的有效半径, 显然其值大于 A 和 B 本身的半径。

为了求取不同气体分子的互碰频率 Z_{AB} , 先看一个 A 分子在单位时间内与其他 B 分子的碰撞次数。为使问题简化, 我们假设: ①分子 A 是一个以 A 的质心为球心, 以碰撞直径 d_{AB} 为半径的球体, 而 B 的所有分子均视为质点。如图 12-12 中的虚线部分视为分子 A,

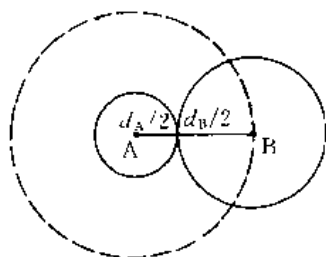


图 12-12 分子的相互碰撞及碰撞直径

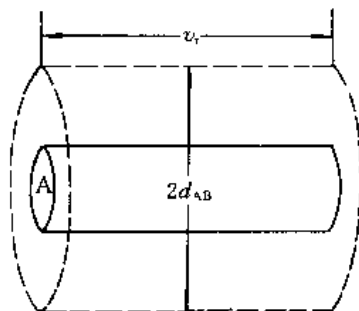


图 12-13 分子碰撞频率的推导

而以 B 的质心来代表分子 B；②分子 A 以它与分子 B 的相对速度 v_r 运动 1s 而其他分子都静止不动。则在此 1s 内，分子 A 在空间“扫”过的体积是以 d_{AB} 为半径，长度为 v_r 的圆柱体，如图 12-13 所示。圆柱体的底面积为 πd_{AB}^2 叫做碰撞截面，而圆柱体的体积为 $\pi d_{AB}^2 v_r$ 。不难理解，在此时间内，凡是质心落在此圆柱体内的分子 B 均将与 A 发生碰撞。由前面假设知，分子 B 都是静止的，所以圆柱体内含有 $\bar{N}_B \pi d_{AB}^2 v_r$ 个 B 分子。其中 \bar{N}_B 是 B 的分子浓度，单位为 m^{-3} （即单位体积中包含的 B 分子数）。这就是说，在单位时间内一个 A 分子与 B 种分子相互碰撞 $\bar{N}_B \pi d_{AB}^2 v_r$ 次。设 A 的分子浓度为 \bar{N}_A ，则在单位时间单位体积中 A、B 分子的碰撞次数，即不同气体分子的互碰频率为

$$Z_{AB} = \bar{N}_A \bar{N}_B \pi d_{AB}^2 v_r \quad (12-44)$$

式中 v_r 是 A 和 B 分子的相对运动速度。混合气体中 \bar{N}_A 和 \bar{N}_B 都是庞大数字，即使我们把两种气体分子的运动速度分别视为它们的平均速度，即认为所有 A 分子均以平均速度 \bar{v}_A 运动而所有 B 分子均以平均速度 \bar{v}_B 运动，A 和 B 分子的相对运动也是一个复杂问题。任意两个分子可能同向、可能反向、也可能呈其他任意角度。因此，平均说来，可以认为分子以 90° 角相互碰撞，如图 12-14，则 A 和 B 分子的相对运动速度为

$$v_r = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2}$$

将式(12-43)代入上式，得

$$v_r = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A} + \frac{8kT}{\pi m_B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}}$$

其中 M_A 和 M_B 分别为气体 A 和 B 的摩尔质量，单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，于是

$$v_r = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A M_B / (M_A + M_B)}}$$

其中 $M_A M_B / (M_A + M_B)$ 是约化摩尔质量，以符号 M^* 表示，单位 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。于是上式化简为

$$v_r = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}} \quad (12-45)$$

代入式(12-44)，得

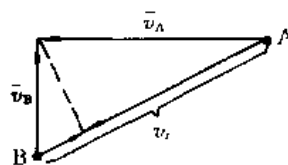


图 12-14 分子的相对运动

$$Z_{AB} = \bar{N}_A \bar{N}_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \quad (12-46)^*$$

此即不同气体分子的互碰频率公式。由此可以看出,分子的互碰频率不仅与气体的温度、气体分子浓度(即 \bar{N}_A 和 \bar{N}_B)有关,还与分子的质量及分子的大小有关。也就是说,在相同的分子浓度和相同的温度下,气体种类不同,分子的互碰频率也不相同。

以上讨论的是不同气体分子的相互碰撞。在气体 A 和 B 的混合物中,除 A 和 B 的分子相互碰撞外,A,A 分子及 B,B 分子也发生相互碰撞,叫做同种气体分子的相互碰撞。对于纯气体中的分子碰撞,当然属于这种情况。通过与上述相同的处理方法,可以得到同种分子的互碰频率公式。对于同种分子碰撞,以 A,A 碰撞为例,式(12-46)中的 $\bar{N}_A \bar{N}_B$ 应改为 \bar{N}_A^2 ,碰撞直径 d_{AB} 应改为 A 分子的有效直径 d_A ,而同种气体的约化摩尔质量 M^* 根据定义

$$M^* = \frac{M_A M_A}{M_A + M_A} = \frac{M_A}{2}$$

即应为气体摩尔质量的一半。必须注意的是,每一次碰撞涉及到两个 A 分子。而在互碰频率公式(12-46)推导过程中,先求出一个 A 分子在单位时间内与其他分子的碰撞次数,然后乘以 A 的分子浓度 \bar{N}_A 。如果是同种分子相碰,这种处理方法势必将同一次碰撞计算成两次。因此应将式(12-46)的计算结果扣去一半。于是式(12-46)便改写为:

$$Z_{AA} = \left[\bar{N}_A^2 d_A^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_A/2}} \right] \frac{1}{2}$$

$$\text{即} \quad Z_{AA} = 2\bar{N}_A^2 d_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} \quad (12-47)^*$$

这就是同种气体分子的互碰频率公式。

例 12-10 已知 O_2 分子的有效直径为 $3.57 \times 10^{-10} \text{m}$,试计算 298.15K,101325Pa 的氧气中分子的互碰频率。

解: 根据理想气体状态方程

$$pV = N_A kT$$

$$\text{于是} \quad \bar{N}_A = \frac{N_A}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{101325}{1.3806 \times 10^{-23} \times 298.15} \text{m}^{-3} = 2.461 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

$$\text{又知} \quad d_A = 3.57 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$M_A = 32.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据式(12-47),互碰频率为

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2 \times (2.461 \times 10^{25})^2 \times (3.57 \times 10^{-10})^2 \\ &\quad \times \sqrt{\frac{3.14 \times 8.314 \times 298.15}{32.0 \times 10^{-3}}} \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 7.61 \times 10^{34} \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

由此可见,在常温常压下,在 1m^3 的氧气中,1s 内分子便会发生 7.61×10^{34} 次相互碰撞。因此,在一般情况下,气体分子的碰撞频率是一个非常大的数字。需要说明的是,分子的互碰频率是变化的。用式(12-46)和(12-47)计算的只是互碰频率的平均值,因此 Z_{AB} 和 Z_{AA}

也叫做气体分子的平均互碰频率。

3. 速率系数的计算

对双分子气相反应 $A+B \rightarrow P$, 设反应物分子的互碰频率为 Z_{AB} , 其中有效碰撞分数为 q , 则在 1s 内 1m^3 中有 $Z_{AB}q$ 上述单元的反应发生。据反应速率的定义, 得

$$r = \frac{Z_{AB}q}{L} \quad (12-48)$$

其中 L 是 Avogadro 常数。

同理, 对双分子反应 $2A \rightarrow P$, 反应速率为

$$r = \frac{Z_{AA}q}{L} \quad (12-49)$$

由以上两式可以看出, 不论对不同气体的双分子反应还是同种气体的双分子反应, 为了求出化学反应速率 r , 都需求出分子互碰频率 Z_{AB} (或 Z_{AA}) 及有效碰撞分数 q 。 Z_{AB} 和 Z_{AA} 已由式 (12-46) 和 (12-47) 给出, 以下求有效碰撞分数 q :

设在某段时间内系统中相互碰撞的反应物分子对总数为 N , 其中参与有效碰撞 (相对平动能大于临界能) 的为 N^* , 显然有效碰撞分数为 $q = N^*/N$, 如图 12-15 所示。

由 Maxwell 速度分布定律以及由它所得出的能量分布公式可知, 能量在 dE 区间内的分子分数为

$$\frac{1}{RT} \exp(-E/RT) dE$$

由此可知能量大于 E_c 的分子对所占的分数, 即有效碰撞分数为

$$q = \frac{N^*}{N} = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{RT} \exp(-E/RT) dE$$

即

$$q = \exp(-E_c/RT) \quad (12-50)$$

因此有效碰撞分数就是 Boltzmann 因子 $\exp(-E_c/$

$RT)$, 这表明平衡态的 Boltzmann 分布定律对反应系统仍能适用。显然, 只有当反应速率比分子间传能速率慢得多的时候这个结论才是正确的。

将式 (12-46) 和 (12-50) 代入式 (12-48), 得反应 $A+B \rightarrow P$ 的反应速率为

$$r = \frac{1}{L} \bar{N}_A \bar{N}_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

由于 \bar{N}_A 和 \bar{N}_B 分别为在 1m^3 中 A 和 B 的分子数, 所以

$$\bar{N}_A = c_A L, \quad \bar{N}_B = c_B L$$

代入前式并整理, 得

$$r = L d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) c_A c_B$$

由质量作用定律, 反应 $A+B \rightarrow P$ 的反应速率为

$$r = k c_A c_B$$

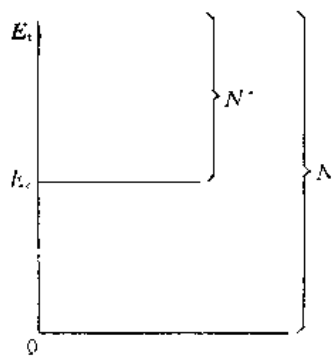


图 12-15 q 的意义

比较以上两式,得

$$k = Ld_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (12-51)^*$$

此式即为碰撞理论计算双分子气相反应 $A+B \rightarrow P$ 的速率系数的公式。

同样将式(12-47)和(12-50)代入(12-49),整理后即可得到计算双分子气相反应 $2A \rightarrow P$ 的速率系数公式

$$k = 2Ld_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (12-52)^*$$

在应用式(12-51)和(12-52)时应注意以下三个问题:

- (1) 公式只适用于双分子气相反应,其中各量均用 SI 单位, k 是化学反应速率系数。
- (2) 若将式(12-51)写作

$$k = BT^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

其中

$$B = Ld_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi R}{M^*}}$$

对指定反应, B 是与温度无关的常数。前式两端取对数

$$\ln\{k\} = \ln\{B\} + \frac{1}{2}\ln\{T\} - \frac{E_c}{RT}$$

因为 B 和 E_c 均与 T 无关,所以两端对 T 微分得

$$\frac{d\ln\{k\}}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2}$$

即

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E_c + \frac{1}{2}RT}{RT^2}$$

与 Arrhenius 公式比较,得

$$E = E_c + \frac{1}{2}RT \quad (12-53)^*$$

此式一方面表明活化能与温度有关,与式(12-39)相似;另一方面具体描述了临界能 E_c 与活化能的关系,提供了求算临界能的方法,即

$$E_c = E - \frac{1}{2}RT$$

在温度不太高的情况下,一般反应的 E 要比 $\frac{1}{2}RT$ 大得多,所以通常可用 E 近似 E_c ,即

$$E_c \approx E \quad (12-54)$$

显然,式(12-53)和(12-54)也适用于同种气体分子的反应,此处不再赘述。但应该指出,在一般情况下,即活化能不很小且温度不很高的情况下,虽然 E_c 与 E 近似相等,但它们的意义是不同的: E 是两个平均能量的差值,而 E_c 是反应所需要的最小相对平动能值。

(3) 对一部分反应,碰撞理论计算出的 k 值与实验结果的符合是满意的。但对大量反应二者是不符合的,其中除个别反应外,大多数的计算值都比实验值大得多。为此,引入校

正因子 P 来修正这种偏差,于是将碰撞理论公式(12-51)和(12-52)分别改写作

$$k = PLd_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (12-55)$$

和

$$k = 2PLd_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (12-56)$$

P 常叫做方位因子,其取值可从 1 到 10^{-9} ,表 12-3 列出了一些反应的 P 值。 P 值对 1 的偏离代表了碰撞理论的假设所引起的全部误差。 P 值小于 1,表明以 Boltzmann 分布定律为依据算出的有效碰撞分数 q 大于实际的有效碰撞分数,即有些能量高于 E_c 的碰撞实际上并未发生反应。这种情况显然不是由于碰撞能量不够,而很可能是由于分子碰撞时在空间相互取向的不合适而引起的。在这种情况下,反应分子的相对平动能可能并不是发生反应的唯一判据。也就是说,即使两个分子碰撞时的能量达到要求,但由于相互碰撞的方位不合适,这样的碰撞仍然不是有效的。因此, P 实质上不是一个能量因素,而是与分子构型有关的方位因素,这就是 P 被称为方位因子的原因。

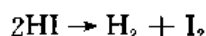
表 12-3 298K 时一些反应的方位因子 P

反 应	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	73.6	0.12
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	111.3	0.038
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	9.6	0.008
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	41.8	9.5×10^{-4}
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FCIO}_2 + \text{F}$	36.0	7.5×10^{-4}
$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CCl}_3$	24.3	8.3×10^{-5}
2-环戊二烯 \rightarrow 二聚物	60.7	3.0×10^{-7}

碰撞理论是元反应速率理论,即使对元反应,其计算结果也时常很不理想。鉴于多数反应的机理至今尚不清楚,所以人们也时常用碰撞理论来处理一些实际上具有复杂机理的反应。严格说,这种处理是没有意义的。

碰撞理论有两个问题没有解决:一个是无法从理论上给出 E_c 值;另一个是无法解释和预测一个反应的 P 。这是由于碰撞理论把分子当作硬球,不考虑分子的内部结构,因而它不可能得出与价电子相互作用有关的反应所需要能量的临界值,所以在计算中不得不用 E 值代替 E_c 。同样,正是由于不考虑分子的结构,就无法说明分子碰撞的合适取向,从而不能解决 P 的量级。碰撞理论是 20 世纪初建立起来的,尽管存在上述弱点,但它为双分子反应描绘了一张清晰的图象,在理论上是有意义的。

例 12-11 在 556K 时碘化氢的分解反应



已知反应的活化能为 $177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,HI 分子直径为 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$,HI 的相对分子质量为 127.9。若方位因子为 1,试计算速率方程

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

中的 k 值。

解: 欲求的 k 是 HI 的消耗速率系数, 它等于该化学反应速率系数的 2 倍。设化学反应速率系数为 k' , 则 $k=2k'$, 据碰撞理论公式

$$k' = 2Ld^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

其中, $d=3.5 \times 10^{-10} \text{m}$, $M=127.9 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_c \approx E=177.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以

$$\begin{aligned} k &= 4Ld^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\ &= 4 \times (6.023 \times 10^{23}) \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \\ &\quad \cdot \sqrt{\frac{3.14 \times 8.314 \times 556}{127.9 \times 10^{-3}}} \exp\left(-\frac{177.8 \times 10^3}{8.314 \times 556}\right) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.96 \times 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

二、势能面和反应坐标简介

从分子角度来说, 化学反应是某些化学键断裂和某些新键生成的过程, 具体表现为原子间相互作用的变化, 因此要了解化学反应步骤的动力学实质(例如活化能), 就必须研究原子间的相互作用。

原子间相互作用表现为原子间势能 E_p 的存在。对双原子分子 AB, 设核间距为 r , 如图 12-16, 势能 E_p 是 r 的函数

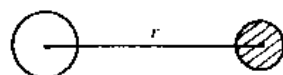


图 12-16 双原子分子

$$E_p = f(r) \quad (12-57)$$

根据量子力学的结果, 将这种函数关系画成曲线, 称势能曲线, 如图 12-17 所示。图中 r_0 为分子的平衡核间距。可以看出, 当 $r=r_0$ 时, 势能最低。在所有其他核间距 r 时势能都升高, 因为当 $r>r_0$ 时, 需对抗原子间的化学键能而做功; 而当 $r<r_0$ 时, 要对抗核间斥力而做功。当 $r \rightarrow \infty$ 时, $E_p=0$, 可见式(12-57)是以 $r \rightarrow \infty$ 为势能零点的。

对三原子系统, 设分别为 A, B, C, 则系统的势能由 A-B, B-C 和 A-C 三个核间距决定

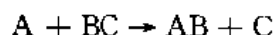
$$E_p = f(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) \quad (12-58)$$

三个核间距的意义如图 12-18 所示。这个三元函数也可选 AB 与 BC 的键角 φ 代替 r_{AC} 作为变量, 这样就有

$$E_p = F(r_{AB}, r_{BC}, \varphi) \quad (12-59)$$

不论用哪种坐标形式, 要想把三原子系统的势能 E_p 用图表示出来, 都是四维空间图形, 这是不可能画出来的。

我们感兴趣的主要是原子间能发生化学反应的系统的势能。下面以一个原子 A 和一个分子 BC 间的反应



为例, 来讨论反应过程中的势能变化。这是个三原子系统, 为简单起见我们只讨论线性三原子系统, 此时式(12-59)中的 $\varphi = \pi$, 则

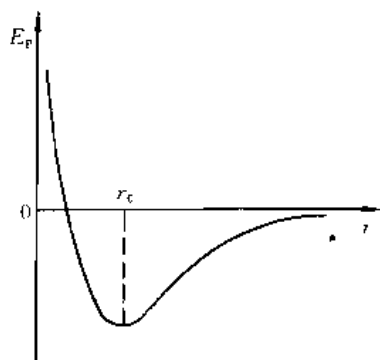


图 12-17 双原子分子的势能曲线

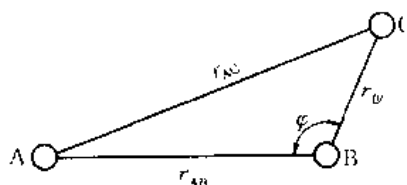


图 12-18 三原子系统的核间距

$$E_p = F(r_{AB}, r_{BC}) \quad (12-60)$$

于是,该系统的势能可以用三维空间的曲面来表示,称作势能面,若利用量子力学中三原子系统的势能公式,算出各种 r_{AB}, r_{BC} 给定值时的 E_p 值,即可画出势能面。这是个立体图形,画起来和看起来都不方便。为此,我们将这种立体的势能面投影到 r_{AB} 和 r_{BC} 所确定的平面上,把势能相同的各点用一条线连起来称为等势能线。这就像在地图上用等高线来表示地形高低一样。图 12-19 就是上述线性三原子系统势能面的投影图。因为文献上经常使用的就是这种势能面的投影图,所以一般也称作势能面。图中等势能线旁标出的势能值是相对的,数值越大,表示势能越高。等势能线的密集程度代表势能变化的陡度。例如,当 r_{AB} 和 r_{BC} 都很小时,如图中 S 点,随核间距变小势能急剧升高,相应一个陡峭的势能峰;当 r_{AB} 和 r_{BC} 都很大时,势能变化缓慢,相当于一个势能的平缓高原。D 点处在高原顶端,它所代表的状态是三个孤立的原子;R 点代表 A 远离 BC 的状态,即反应物,显然它处于势能深谷之中;同理,P 点代表产物,处于另一个势能深谷之中。这也表明,相对来说,反应物和产物都是处于势能较低的稳定状态,而三个孤立原子(A+B+C)是势能较高的不稳定状态。

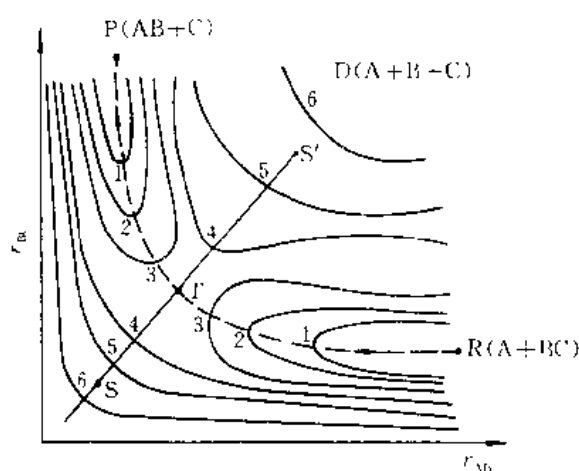
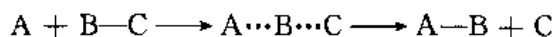


图 12-19 线性三原子系统 $A+BC \rightarrow AB+C$ 的势能面

下面借助势能面来讨论化学反应过程。如果我们从势能面上寻找一条由反应物 R(A+BC)变为产物 P(AB+C)的反应途径,无疑应是一条耗能最少的途径,即图中虚线所示的途径,这条耗能最少的途径常称为反应坐标。

沿着反应坐标由 R 至 P 比沿 R→D→P 途径耗能少。也就是说, A+BC→AB+C 的反应过程不是先破坏 B—C 键(R 至 D),然后再形成 A—B 键(D 至 P),而是沿着下面途径:



其中 $A \cdots B \cdots C$ 是图中 T 点所表示的状态。此状态时, B—C 键即将断裂, A—B 键即将生成,一般称为反应的过渡状态。可见该反应的具体情况为: A, B, C 三个原子始终处在一条直线上,当 A 原子向 B—C 分子靠近时, B—C 间的化学键逐渐松弛,同时开始逐渐形成新的 A—B 键,到达过渡状态。此后, B—C 键断裂,同时原子 C 逐渐远离 A—B 分子,到达末态 P。

沿反应坐标的上述过程,通过势能剖面图可以看得很清楚。如果以反应坐标为横坐标,沿此坐标的势能为纵坐标作图,也就是沿反应坐标做出势能面的一个剖面,就得到图 12-20 所示的图形。可以看出,反应坐标上存在一个势垒 E_b ,过渡状态就是势垒的顶点,所以是不稳定的构型。在这一点上,过渡状态不同于一般所说的中间产物。作为反应的中间产物,不论其寿命长或短,它们总是处于相对的深或浅的势能谷中的构型。另一方面如果在过渡状态处垂直于反应坐标方向上画一个势能剖面,即沿图 12-19 中 SS' 取截面,则过渡状态却是势能的最低点,如图 12-21 所示。就整体来看,在过渡状态附近的势能面类似一个马鞍形,因此过渡状态又称鞍点。如果把过渡状态看作一个分子,它沿着反应坐标是不稳定的,而沿着其他坐标则是相对稳定的,这就是它的两重性。

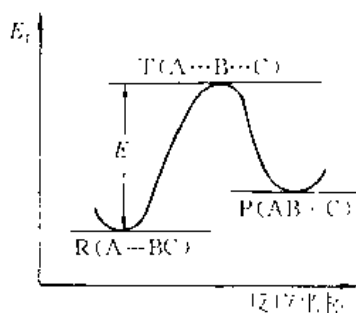


图 12-20 沿反应坐标的势能剖面图

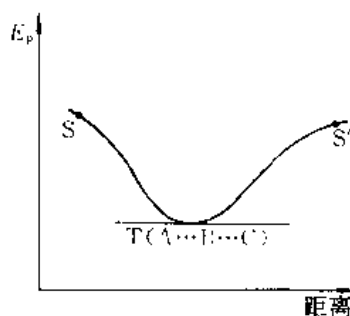


图 12-21 SS' 方向的势能剖面

反应坐标是由反应物变成产物的最省能途径,但由于反应坐标上存在势垒,如图 12-20 中的 E_b ,所以反应物 A+BC 必须具有足够的能量才能克服势垒 E_b 变为产物 AB+C。反应势垒的存在是活化能这个物理量的实值。

以上利用势能面,从能量角度描述了元反应的全过程。原则上讲,可以用量子力学的计算方法得到任意系统的势能面,从而确定过渡状态的构型和势垒高度 E_b ,最终计算出活化能,但实际上,对稍复杂的反应系统,量子力学还无法进行准确计算。

$$r = \frac{k_B T}{h} [M^\ddagger] \quad (12-63)$$

其中 k_B 和 h 分别为 Boltzmann 常数和 Planck 常数。浓度 $[M^\ddagger]$ 虽然难于测定, 但由于 M^\ddagger 与反应物 $A+BC$ 维持平衡

$$\frac{k_1}{k_2} \stackrel{\text{eq}}{=} \frac{[M^\ddagger]}{[A][BC]}$$

$$[M^\ddagger] = \frac{k_1}{k_2} [A][BC]$$

代入式(12-63), 得

$$r = \frac{k_B T}{h} \frac{k_1}{k_2} [A][BC]$$

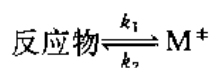
据质量作用定律, 元反应 $A+BC \rightarrow AB+C$ 的化学反应速率为

$$r = k[A][BC]$$

比较以上两式, 得速率系数为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{k_1}{k_2} \quad (12-64)$$

此式虽由指定反应 $A+BC \rightarrow AB+C$ 为例导出, 但它适用于任何元反应。其中 k_1/k_2 等于任意元反应中步骤



的平衡浓度积, 即

$$\frac{k_1}{k_2} \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B c_B^{\nu_B}$$

$$K^\ddagger \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

设

则

$$\frac{k_1}{k_2} = K^\ddagger (c^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

即

$$\frac{k_1}{k_2} = K^\ddagger (c^\ominus)^{1-n}$$

其中 n 是反应分子数。将此结果代入式(12-64)得

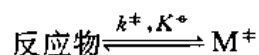
$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (c^\ominus)^{1-n} \quad (12-65)^*$$

此式是过渡状态理论的基本公式。它适用于求取 n 分子反应的速率系数, 其中 K^\ddagger 是反应物与活化配合物间呈平衡时的相对浓度积, c^\ominus 是标准浓度, 习惯取 $c^\ominus = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

应用式(12-65)时主要困难是如何求 K^\ddagger 。由于 M^\ddagger 的浓度难于测定, 所以不宜用求平衡活度积的方法求 K^\ddagger , 一般用统计方法和热力学方法。下面分别介绍这两种方法:

(1) 统计方法

对于理想气体反应, 设反应物与活化配合物之间维持平衡



由 $K^{\ddagger} \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_{\text{B}} \left(\frac{c_{\text{B}}}{c^{\ddagger}} \right)^{\nu_{\text{B}}}$, $K^{\circ} \stackrel{\text{eq}}{=} \prod_{\text{B}} \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ddagger}} \right)^{\nu_{\text{B}}}$ 。因为 $c_{\text{B}} = p_{\text{B}}/RT$, 于是很容易导出 K^{\ddagger} 与 K° 的关系为

$$K^{\ddagger} = K^{\circ} \prod_{\text{B}} \left(\frac{p^{\ddagger}}{c^{\ddagger} RT} \right)^{\nu_{\text{B}}} \quad (12-66)$$

K° 是平衡常数, 据式(7-38)

$$K^{\circ} = \prod_{\text{B}} \left(\frac{q_{\text{B}}^{\ddagger}}{N} \right)^{\nu_{\text{B}}} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta_r U_m^{\ddagger}(0\text{K})}{RT} \right]$$

代入前式, 得

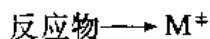
$$K^{\ddagger} = \prod_{\text{B}} \left(\frac{q_{\text{B}}^{\ddagger} p^{\ddagger}}{N c^{\ddagger} RT} \right)^{\nu_{\text{B}}} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta_r U_m^{\ddagger}(0\text{K})}{RT} \right] \quad (12-67)$$

此式即用统计方法求 K^{\ddagger} 的公式。对溶液反应的公式此处不再列出。

由此可以看出, 用统计方法求 K^{\ddagger} , 进而求 k , 主要需要计算各反应物和活化配合物的标准配分函数 q^{\ddagger} 以及 $\Delta_r U_m^{\ddagger}(0\text{K})$ 。反应物的 q^{\ddagger} 可自光谱数据用统计方法计算。由于至今还无法得到 M^{\ddagger} 的光谱数据, 所以它的 q^{\ddagger} 还不能用此法求出, 但是如果能够做出真实、准确的反应势能面, 则过渡状态的构型和振动频率等原则上均可自势能面求出, 因此 q^{\ddagger} 也可以求出。此外, 从势能面上沿反应坐标的势垒高和零点能还可求出 $\Delta_r U_m^{\ddagger}(0\text{K})$ 。因此, 不依赖于化学动力学的数据而算出速率系数的理论值, 至少在原则上是可行的。从这个意义上讲, 过渡状态理论有时也被叫做绝对速率理论。

(2) 热力学方法

对于任意元反应, 为了求反应物活化步骤



的 K^{\ddagger} , 我们设 $\Delta^{\ddagger} G_m$, $\Delta^{\ddagger} S_m$ 和 $\Delta^{\ddagger} H_m$ 为反应物和 M^{\ddagger} 的浓度均为 $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时上述步骤的热力学函数变, 分别叫做活化 Gibbs 函数、活化熵和活化焓。由热力学知识可以证明

$$\begin{aligned} \Delta^{\ddagger} G_m &= -RT \ln K^{\ddagger} = \Delta^{\ddagger} H_m - T \Delta^{\ddagger} S_m \\ K^{\ddagger} &= \exp \left(- \frac{\Delta^{\ddagger} G_m}{RT} \right) = \exp \left(\frac{T \Delta^{\ddagger} S_m - \Delta^{\ddagger} H_m}{RT} \right) \end{aligned}$$

即
$$K^{\ddagger} = \exp \left(\frac{\Delta^{\ddagger} S_m}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta^{\ddagger} H_m}{RT} \right) \quad (12-68)$$

将此结果代入基本公式(12-65), 得

$$k = \frac{k_{\text{B}} T}{h} (c^{\ddagger})^{1-n} \exp \left(\frac{\Delta^{\ddagger} S_m}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta^{\ddagger} H_m}{RT} \right) \quad (12-69)$$

此式是过渡状态理论的基本公式用热力学方法处理后所得的结果, 通常直接利用此式, 它比由统计方法所得结果有用得多。

下面讨论式(12-69)中活化焓 $\Delta^{\ddagger} H_m$ 的值与 E 的关系。将基本公式

$$k = \frac{k_{\text{B}} T}{h} K^{\ddagger} (c^{\ddagger})^{1-n}$$

两端取对数

$$\ln\{k\} = \ln\{T\} + \ln K^\ddagger + \ln\left\{\frac{k_B}{h}(c^\ddagger)^{1-n}\right\}$$

对 T 微分, 得

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad (12-70)$$

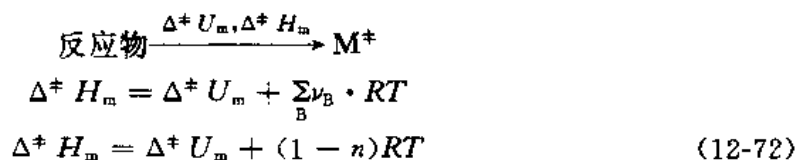
对气相反应, 由式(12-66)可以求得

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U_m}{RT^2}$$

此时(12-70)式为

$$\begin{aligned} \frac{d \ln\{k\}}{dT} &= \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U_m}{RT^2} \\ \frac{d \ln\{k\}}{dT} &= \frac{\Delta^\ddagger U_m + RT}{RT^2} \end{aligned} \quad (12-71)$$

对活化过程



其中 n 为元反应的反应分子级。将此式代入(12-71)式, 并整理得

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger H_m + nRT}{RT^2} \quad (12-73)$$

此式与 Arrhenius 公式

$$\frac{d \ln\{k\}}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

相比较, 可以看出, 对 n 分子气相反应

$$E = \Delta^\ddagger H_m + nRT \quad (12-74)$$

此式表明, 气相反应的活化能比活化焓大 nRT 。

对液相反应, K^\ddagger 是反应物活化步骤和平衡常数, 所以

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT^2}$$

此时(12-70)式为

$$\begin{aligned} \frac{d \ln\{k\}}{dT} &= \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT^2} \\ \frac{d \ln\{k\}}{dT} &= \frac{\Delta^\ddagger H_m + RT}{RT^2} \end{aligned} \quad (12-75)$$

此式与 Arrhenius 公式相比较, 得

$$E = \Delta^\ddagger H_m + RT \quad (12-76)$$

所以, 液相反应的活化能比活化焓大 RT 。

由以上讨论可知, 气相反应的 $\Delta^\ddagger H_m$ 比 E 小 nRT , 液相反应的 $\Delta^\ddagger H_m$ 比 E 小 RT 。由于反应分子数 n 不超过 3, 所以任意反应的 $\Delta^\ddagger H_m$ 与 E 的差异不会超过 $3RT$ 。在 E 不

很小且 T 不很高的情况下, nRT 与 E 相比应略掉 nRT 。因此, 在一般情况下, 可近似认为

$$\Delta^\ddagger H_m \approx E \quad (12-77)$$

即对通常温度下的一般反应, 可用活化能来近似代替活化焓。

在式(12-69)中, 除 $\Delta^\ddagger H_m$ 之外还有 $\Delta^\ddagger S_m$ 。要对 $\Delta^\ddagger S_m$ 进行定量理论计算, 首先要有真实、准确的势能面, 搞清过渡状态的构型, 然后用统计热力学方法计算 $\Delta^\ddagger S_m$ 值。由于稍复杂系统的势能面迄今还搞不清楚, 所以对大多数反应, 这种计算方法还不可行。近些年来新发展的热化学动力学, 利用大量官能团的热力学数据, 根据推测的过渡状态构型来计算 $\Delta^\ddagger S_m$ 。

总之, 过渡状态理论以势能面为基础, 实际上是以量子力学为基础的理论。它提供了由理论上计算速率系数的可能性, 而且对一些简单系统已经获得了成功。但对多数反应目前还是做不到的, 另外也不能从理论本身获得 $\Delta^\ddagger H_m$ 值, 而只能借助 E 来求 $\Delta^\ddagger H_m$ 。这些都是此理论的不足, 其次, 人们有时利用过渡状态理论处理和讨论复合反应, 这样得到的结果是无意义的。

例 12-12 双环[2,1]戊-2-烯的异构化是单分子反应, 已知其速率系数 k 与温度的关系服从

$$\ln(k/s^{-1}) = 32.73 - \frac{1.124 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}$$

试求反应的 E 和 323K 时的 $\Delta^\ddagger S_m$ 。

解:

$$\ln(k/s^{-1}) = 32.73 - \frac{1.124 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}$$

即为 Arrhenius 公式, 所以

$$E = 112.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

据过渡状态理论,

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ddagger)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT}\right)$$

对单分子反应 $n=1$

$$\Delta^\ddagger H_m = E - RT$$

所以前式为

$$k = \frac{ek_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\Delta^\ddagger S_m = \frac{E}{T} + R \ln \frac{kh}{ek_B T}$$

当 $T=323\text{K}$ 时,

$$\ln(k/s^{-1}) = 32.73 - \frac{1.124 \times 10^5}{8.314 \times 323}$$

解得

$$k = 1.085 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta^\ddagger S_m = \left(\frac{1.124 \times 10^5}{323} + 8.314 \ln \frac{1.085 \times 10^{-4} \times 6.626 \times 10^{-34}}{2.718 \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 323} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 18.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因该反应的 $E = 112.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 此值不很小, 且 $T = 323 \text{ K}$ 不很高, 所以可近似 $\Delta^\ddagger H_m \approx E$, 于是

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\Delta^\ddagger S_m = \frac{E}{T} + R \ln \frac{kh}{k_B T}$$

$$= \left(\frac{1.124 \times 10^5}{323} + 8.314 \ln \frac{1.085 \times 10^{-4} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.3806 \times 10^{-23} \times 323} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 26.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于活化熵值很小, 所以近似法具有较大误差。在单分子反应中, 反应物分子与过渡状态在构型上差异较小, 所以单分子反应的 $\Delta^\ddagger S_m$ 都很小。

四、两个速率理论与 Arrhenius 公式的比较

Arrhenius 公式是经验公式, 记作

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

碰撞理论为

$$k = PLd_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

和

$$k = 2PLd_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

而过渡状态理论公式的热力学形式为

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT}\right)$$

我们从以下三个方面对它们进行比较:

(1) 在 Arrhenius 公式中, 指前因子 A 被视为与温度无关的常数, 而两个速率理论表明 A 与温度有关。现以与碰撞理论比较为例说明 Arrhenius 公式的这一偏差。为便于比较, 将碰撞理论公式中的 E_c 用 E 表示

因为
$$E_c = E - \frac{1}{2}RT$$
 ~~(A) (B) (C) (D) (E) (F) (G) (H) (I) (J) (K) (L) (M) (N) (O) (P) (Q) (R) (S) (T) (U) (V) (W) (X) (Y) (Z) (AA) (AB) (AC) (AD) (AE) (AF) (AG) (AH) (AI) (AJ) (AK) (AL) (AM) (AN) (AO) (AP) (AQ) (AR) (AS) (AT) (AU) (AV) (AW) (AX) (AY) (AZ) (BA) (BB) (BC) (BD) (BE) (BF) (BG) (BH) (BI) (BJ) (BK) (BL) (BM) (BN) (BO) (BP) (BQ) (BR) (BS) (BT) (BU) (BV) (BW) (BX) (BY) (BZ) (CA) (CB) (CC) (CD) (CE) (CF) (CG) (CH) (CI) (CJ) (CK) (CL) (CM) (CN) (CO) (CP) (CQ) (CR) (CS) (CT) (CU) (CV) (CW) (CX) (CY) (CZ) (DA) (DB) (DC) (DD) (DE) (DF) (DG) (DH) (DI) (DJ) (DK) (DL) (DM) (DN) (DO) (DP) (DQ) (DR) (DS) (DT) (DU) (DV) (DW) (DX) (DY) (DZ) (EA) (EB) (EC) (ED) (EE) (EF) (EG) (EH) (EI) (EJ) (EK) (EL) (EM) (EN) (EO) (EP) (EQ) (ER) (ES) (ET) (EU) (EV) (EW) (EX) (EY) (EZ) (FA) (FB) (FC) (FD) (FE) (FF) (FG) (FH) (FI) (FJ) (FK) (FL) (FM) (FN) (FO) (FP) (FQ) (FR) (FS) (FT) (FU) (FV) (FW) (FX) (FY) (FZ) (GA) (GB) (GC) (GD) (GE) (GF) (GG) (GH) (GI) (GJ) (GK) (GL) (GM) (GN) (GO) (GP) (GQ) (GR) (GS) (GT) (GU) (GV) (GW) (GX) (GY) (GZ) (HA) (HB) (HC) (HD) (HE) (HF) (HG) (HH) (HI) (HJ) (HK) (HL) (HM) (HN) (HO) (HP) (HQ) (HR) (HS) (HT) (HU) (HV) (HW) (HX) (HY) (HZ) (IA) (IB) (IC) (ID) (IE) (IF) (IG) (IH) (II) (IJ) (IK) (IL) (IM) (IN) (IO) (IP) (IQ) (IR) (IS) (IT) (IU) (IV) (IW) (IX) (IY) (IZ) (JA) (JB) (JC) (JD) (JE) (JF) (JG) (JH) (JI) (JJ) (JK) (JL) (JM) (JN) (JO) (JP) (JQ) (JR) (JS) (JT) (JU) (JV) (JW) (JX) (JY) (JZ) (KA) (KB) (KC) (KD) (KE) (KF) (KG) (KH) (KI) (KJ) (KK) (KL) (KM) (KN) (KO) (KP) (KQ) (KR) (KS) (KT) (KU) (KV) (KW) (KX) (KY) (KZ) (LA) (LB) (LC) (LD) (LE) (LF) (LG) (LH) (LI) (LJ) (LK) (LL) (LM) (LN) (LO) (LP) (LQ) (LR) (LS) (LT) (LU) (LV) (LW) (LX) (LY) (LZ) (MA) (MB) (MC) (MD) (ME) (MF) (MG) (MH) (MI) (MJ) (MK) (ML) (MN) (MO) (MP) (MQ) (MR) (MS) (MT) (MU) (MV) (MW) (MX) (MY) (MZ) (NA) (NB) (NC) (ND) (NE) (NF) (NG) (NH) (NI) (NJ) (NK) (NL) (NM) (NO) (NP) (NQ) (NR) (NS) (NT) (NU) (NV) (NW) (NX) (NY) (NZ) (OA) (OB) (OC) (OD) (OE) (OF) (OG) (OH) (OI) (OJ) (OK) (OL) (OM) (ON) (OO) (OP) (OQ) (OR) (OS) (OT) (OU) (OV) (OW) (OX) (OY) (OZ) (PA) (PB) (PC) (PD) (PE) (PF) (PG) (PH) (PI) (PJ) (PK) (PL) (PM) (PN) (PO) (PP) (PQ) (PR) (PS) (PT) (PU) (PV) (PW) (PX) (PY) (PZ) (QA) (QB) (QC) (QD) (QE) (QF) (QG) (QH) (QI) (QJ) (QK) (QL) (QM) (QN) (QO) (QP) (QQ) (QR) (QS) (QT) (QU) (QV) (QW) (QX) (QY) (QZ) (RA) (RB) (RC) (RD) (RE) (RF) (RG) (RH) (RI) (RJ) (RK) (RL) (RM) (RN) (RO) (RP) (RQ) (RR) (RS) (RT) (RU) (RV) (RW) (RX) (RY) (RZ) (SA) (SB) (SC) (SD) (SE) (SF) (SG) (SH) (SI) (SJ) (SK) (SL) (SM) (SN) (SO) (SP) (SQ) (SR) (SS) (ST) (SU) (SV) (SW) (SX) (SY) (SZ) (TA) (TB) (TC) (TD) (TE) (TF) (TG) (TH) (TI) (TJ) (TK) (TL) (TM) (TN) (TO) (TP) (TQ) (TR) (TS) (TT) (TU) (TV) (TW) (TX) (TY) (TZ) (UA) (UB) (UC) (UD) (UE) (UF) (UG) (UH) (UI) (UJ) (UK) (UL) (UM) (UN) (UO) (UP) (UQ) (UR) (US) (UT) (UU) (UV) (UW) (UX) (UY) (UZ) (VA) (VB) (VC) (VD) (VE) (VF) (VG) (VH) (VI) (VJ) (VK) (VL) (VM) (VN) (VO) (VP) (VQ) (VR) (VS) (VT) (VU) (VV) (VW) (VX) (VY) (VZ) (WA) (WB) (WC) (WD) (WE) (WF) (WG) (WH) (WI) (WJ) (WK) (WL) (WM) (WN) (WO) (WP) (WQ) (WR) (WS) (WT) (WU) (WV) (WW) (WX) (WY) (WZ) (XA) (XB) (XC) (XD) (XE) (XF) (XG) (XH) (XI) (XJ) (XK) (XL) (XM) (XN) (XO) (XP) (XQ) (XR) (XS) (XT) (XU) (XV) (XW) (XX) (XY) (XZ) (YA) (YB) (YC) (YD) (YE) (YF) (YG) (YH) (YI) (YJ) (YK) (YL) (YM) (YN) (YO) (YP) (YQ) (YR) (YS) (YT) (YU) (YV) (YW) (YX) (YY) (YZ) (ZA) (ZB) (ZC) (ZD) (ZE) (ZF) (ZG) (ZH) (ZI) (ZJ) (ZK) (ZL) (ZM) (ZN) (ZO) (ZP) (ZQ) (ZR) (ZS) (ZT) (ZU) (ZV) (ZW) (ZX) (ZY) (ZZ)~~

所以
$$k = PLd_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12-78a)$$

将此式与 Arrhenius 公式相比较, 得

$$A = PLd_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \quad (12-78b)$$

这就表明 A 实际上与 T 有关, 这一结论已被实验结果证实。

若将(12-78b)式进一步改写作

$$A = \frac{P\sqrt{e}}{L} \left[L^2 d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \right]$$

据式(12-46)可知,上式中的 $L^2 d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}}$ 在数值上恰等于当 $\bar{N}_A = \bar{N}_B = 6.023 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ 时的分子碰撞频率,即气体浓度 c_A 和 c_B 均为 $1 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时的碰撞频率。这表明指前因子与单位浓度时的碰撞频率有关,所以 A 也称为频率因子。这样,碰撞理论不仅指明 Arrhenius 公式中的 A 应与 T 有关,而且还解释了 A 的物理意义。

(2) Arrhenius 公式中, E 被视为与 T 无关的常数,而两个速率理论都表明 E 与温度有关。碰撞理论引出临界能 E_c ,过渡状态理论引出势垒 E_b ,这就进一步揭示了活化能这个量的实质。

(3) 两个速率理论相比较。碰撞理论由于把分子当作硬球,无法解释式中因子 P 的意义,更无法预测 P 的量级。但过渡状态理论解决了这个问题。现以气相反应为例加以说明。

对双分子气相反应,过渡状态理论的热力学形式为

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^*)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_m}{RT}\right)$$

由于

$$\Delta^\ddagger H_m = E - 2RT$$

所以上式为

$$k = \frac{k_B T e^2}{h c^*} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12-78c)$$

将此式与改写后的碰撞理论公式(12-78a)相比较,得

$$P L d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} = \frac{k_B T e^2}{h c^*} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \quad (12-78d)$$

实际计算结果表明,对许多双分子气相反应,上式左端的 $L d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}}$ 与右端的 $\frac{k_B T e^2}{h c^*}$ 有大致相同的数量级,因此, P 与 $\exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right)$ 的数值相当,即

$$P \approx \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R}\right) \quad (12-78e)$$

这说明方位因子 P 与活化熵有关。两个气体分子形成活化配合物,类似于聚合或化合, $\Delta^\ddagger S_m$ 一般为负值,因此相对地减少了 M^\ddagger 形成的机会,而降低了生成产物的速率。这样,过渡状态理论比较合理地解释了碰撞理论中的因子 P 。由上式计算因子 P 虽然粗糙,但毕竟提出了用过渡状态理论公式的统计力学表示式近似估计 P 的一种方法。

由上述可知,碰撞理论能揭示 Arrhenius 公式中的指前因子与碰撞频率密切相关,能解释作为经验规则的 Arrhenius 公式成立的原因,因此碰撞理论比 Arrhenius 公式前进了一步;而过渡状态理论因克服了碰撞理论中把分子看作无结构、无内部运动的硬球的缺点,正确地考虑了分子的内部结构与运动,因此能较正确地估算并解释碰撞理论中的因子 P 。可以认为过渡状态理论比碰撞理论又前进了一步,因此,两个速率理论的应用虽然都有很大的局限性,其本身也还有许多问题没有解决,用以解决实际问题还不得心应手,但

它们为从理论上最终较好地解决反应速率奠定了基础。

第八节 反应机理

本节讨论有关反应机理的问题。首先介绍几种具有特殊机理的复合反应,在掌握它们的特点的基础上,讨论由反应机理推导速率方程的基本方法,然后介绍如何推测反应机理以及微观反应动力学的发展简况。

复合反应的机理是多种多样的,可能包含许多元反应。若仔细观察便会发现,机理中的元反应主要有以下三种不同的组合方式:



两个元反应互为逆反应,这种反应组合称为对峙反应,也称可逆反应。

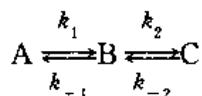


相同的反应物能同时进行多个相互独立的反应,这些反应具有不同的产物,这种反应组合称为平行反应。



一个反应的产物是另一个反应的反应物,这种组合称为连续反应,也叫连串反应。

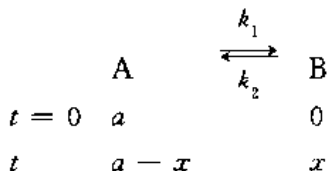
机理中元反应的其他关系一般是以上三种组合方式的组合。例如,反应



实际上是连续反应与对峙反应的组合,称为连续对峙反应。因此,分别研究以上三类组合的特点和规律,对我们认识复合反应的机理是必要的。

一、对峙反应

对峙反应中的正反应和逆反应可能级数相同,也可能级数不同。下面以 1-1 级型的对峙反应为例讨论这类反应的动力学规律。为了方便,只讨论化学计量数的绝对值为 1 的情况,例如 1-1 级反应



由于正反应的速率为 $k_1(a-x)$,同时逆反应的速率为 k_2x ,所以净反应速率为

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x \quad (12-79a)^*$$

此式即是 1-1 级对峙反应的速率方程(微分式)。将此式整理后积分

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1 a - (k_1 + k_2)x} = \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_2)x} = (k_1 + k_2)t \quad (12-79b)$$

此即速率方程的积分形式,它描述产物浓度 x 与时间的关系。

若正反应比逆反应快得多, $k_1 \gg k_2$, 则 $k_1 + k_2 \approx k_1$, 此时(12-79b)式变为

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

此即一级反应的速率方程。此结果表明,若对峙反应中的两个反应快慢悬殊,即可略去慢反应而直接当作单向反应处理。这是对峙反应的一个重要特点,通常的单向反应实际上就属于这种情况。

若要真正应用式(12-79b),就必须事先求出其中的两个速率系数 k_1 和 k_2 。为此,我们把此式改写成另外的形式,具体做法如下:

当反应达平衡时,产物 B 的浓度不再随时间而变化, $dx/dt=0$ 。由式(12-79a)得

$$k_1(a - x^{eq}) = k_2 x^{eq} \quad (12-80)$$

$$k_1 a = (k_1 + k_2)x^{eq} \quad (12-81)$$

其中 x^{eq} 代表 B 的平衡浓度,将此式代入式(12-79b)并整理得

$$\ln \frac{x^{eq}}{x^{eq} - x} = (k_1 + k_2)t \quad (12-82)$$

由此可见,只要测定一系列的 $t-x$ 数据和平衡浓度 x^{eq} ,即可根据式(12-82)将 $\ln[x^{eq}/(x^{eq}-x)]$ 对 t 绘图,得一直线。该直线的斜率即为 $(k_1 + k_2)$;然后再将平衡浓度代入式(12-80),求得 k_1/k_2 。最后将求得的 $(k_1 + k_2)$ 与 k_1/k_2 联立,便可得到 k_1 和 k_2 。

除上述方法外,也可用下面方法求 k_1 和 k_2 :用多个初始浓度不同的样品重复进行上述测定,用其中任一样品的 $t-x$ 数据都可按上述方法求出 $(k_1 + k_2)$ 。所不同的是需要将每个样品的初始速率 r_0 求出,由于 $t=0$ 时只有正反应,所以 $r_0 = k_1 a$,于是将多个样品的 r_0 对 a 绘图,即可由直线的斜率求出 k_1 。然后可由 $(k_1 + k_2)$ 值求出 k_2 。

对峙反应在实际工作中是常遇到的。有时需要按照人为的意志加强反应的一方或控制另外一方,往往可通过改变反应温度来达到目的。若对峙反应吸热,即 $\Delta H > 0$ (或 $\Delta U > 0$),由 K^* 与温度的关系可知

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^*}{RT^2} > 0$$

所以升高反应温度, K^* 值增大。由式(12-33a)和(12-33b)可知,对 1-1 级对峙反应有 $K^* = k_1/k_2$,所以上式为

$$\frac{d \ln(k_1/k_2)}{dT} > 0$$

即

$$\frac{d(k_1/k_2)}{dT} > 0$$

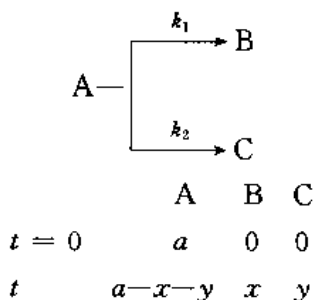
因此随温度升高 k_1/k_2 值增大,意味着 k_1 比 k_2 增大得更多。所以升温对正反应有利;反

之,对放热的对峙反应,升温对逆反应有利。掌握了对峙反应的这一规律,对分析实际问题是有意义的。

对于其他类型的对峙反应,也可照上面的方法进行处理,当然它们的速率方程与 1-1 级的不同,但基本规律却是相同的。

二、平行反应

我们只讨论由两个反应组成的 1-1 级平行反应。为了方便,只讨论化学计量数的绝对值为 1 的情况,设反应为



由此可以列出三个速率方程:

反应 1 的速率为

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x-y) \quad (12-83)$$

反应 2 的速率为

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a-x-y) \quad (12-84)$$

因为反应 1 以速率 $k_1(a-x-y)$ 消耗 A,同时反应 2 以速率 $k_2(a-x-y)$ 消耗 A,所以 A 的净消耗速率为

$$\begin{aligned}
 -\frac{d(a-x-y)}{dt} &= k_1(a-x-y) + k_2(a-x-y) \\
 &= (k_1 + k_2)(a-x-y)
 \end{aligned} \quad (12-85)$$

将此式积分,即得

$$\ln \frac{a}{a-x-y} = (k_1 + k_2)t \quad (12-86)^*$$

此结果与一级反应的速率方程形式相似,所不同的是其中的速率系数换成了 $(k_1 + k_2)$ 。这表明,1-1 级平行反应,对反应物来说相当于一个以 $(k_1 + k_2)$ 为速率系数的一级反应。

若取式(12-83)与(12-84)之比,得

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2}$$

解此微分方程,得

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12-87)^*$$

此式的意义是,在反应过程中两个产物的浓度比不变,始终等于两个反应的速率系数之比。也就是说,随反应进行, x 和 y 都逐渐增加,但 x 总保持在 y 的 k_1/k_2 倍,如图 12-22 所

示,图中 $k_1/k_2=2$ 。在一定温度下,产物的浓度比等于常数,这就是平行反应的重要特点。

在具体处理平行反应时,重要问题是必须知道两个速率系数 k_1 和 k_2 。为此,要做实验分别测定不同时刻系统中产物 B 和 C 的浓度,即 x 和 y 值。然后根据式(12-86),以 $\ln[a/(a-x-y)]$ 对 t 作图,由所得直线的斜率求出 (k_1+k_2) ,再由每一组 x, y 值之比求出 k_1/k_2 。最后将求出的 (k_1+k_2) 与 k_1/k_2 联立,就可求得 k_1 和 k_2 。

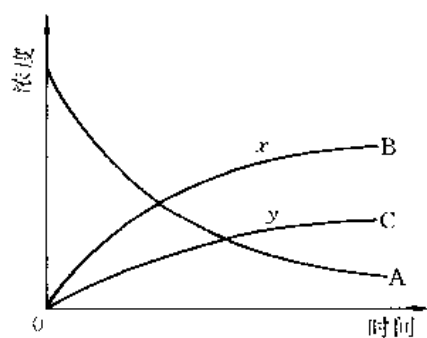


图 12-22 平行反应的浓度-时间图

对于平行反应,往往其中的一个反应是人们所需要的主反应,而另一个是不需要的副反应。例如上述反应中若 B 是产物而 C 是副产物,为了进一步提高 B 的比例,即提高 x/y ,由平行反应的特点可知必须设法提高比值 k_1/k_2 。若两反应的活化能差别较大,则可通过改变温度达到目的。这一内容已在讨论活化能对反应速率的影响时介绍过。若 $E_1 > E_2$,则改变温度时 k_1 和 k_2 将按图 12-23 所示发生变化,其中(a)为 $A_1 > A_2$; (b)为 $A_1 < A_2$ 。不论哪种情况,由于 k_1 对温度更为敏感,提高温度时比值 k_1/k_2 都将增大,即升高温度将增大产物 B 的比例。若 $E_1 < E_2$,要提高 B 的含量则应降低温度。

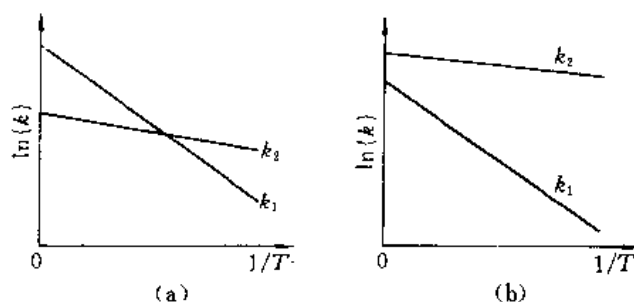
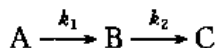


图 12-23 对 $E_1 > E_2$ 的平行反应,比值 k_1/k_2 随温度升高而增大

三、连续反应

现以 1-1 级连续反应为例进行讨论。设反应为



B 是中间产物, C 是最终产物,显然整个连续反应的速率只能用 C 的生成速率表示。设各物质的浓度情况如下:

	A	$\xrightarrow{k_1}$	B	$\xrightarrow{k_2}$	C
$t = 0$	a		0		0
t	x		y		z

很明显, x, y, z 这三个浓度中只有两个是独立的, 它们满足 $x+y+z=a$ 。但为了书写方便, 我们将三个浓度分别用三个变量代表。由质量作用定律可写出以下三个速率方程:

反应 1 消耗 A, 其速率为

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x \quad (12-88)$$

反应 2 生成 C, 其速率为

$$\frac{dz}{dt} = k_2y \quad (12-89)$$

B 既与反应 1 有关也与反应 2 有关, 其浓度随时间的变化率为

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \quad (12-90)$$

解式(12-88)得

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{x} &= k_1t \\ x &= a\exp(-k_1t) \end{aligned} \quad (12-91)^*$$

此式是一级反应速率方程的另一种写法, 它表明反应物浓度随时间呈指数方式衰减。

若将式(12-91)代入(12-90), 整理后为

$$\frac{dy}{dt} + k_2y - k_1a\exp(-k_1t) = 0$$

这是一个一阶线性微分方程, 它的解为

$$y = \frac{k_1a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)] \quad (12-92)^*$$

以上分别求得了 x 和 y , 所以 C 的浓度为

$$z = a - x - y$$

将式(12-91)和(12-92)代入上式并整理, 得

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2t) \right] \quad (12-93)^*$$

此式即为产物 C 的浓度与时间的关系, 实际上它就是微分方程式(12-89)的解。可以看出, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $z = a$, 表明反应物全部变为产物 C。

由以上结果可以看出, 连续反应具有下面两个特点:

(1) 若两个速率系数 k_1 和 k_2 可以比较, 即二者不是相差悬殊, 画出式(12-91)~(12-93)的三条曲线, 即得到如图 12-24 所示的图形。

由图可以看出, 反应物和产物的浓度对时间有单调关系: 反应物浓度 x 随时间单调减少, 产物浓度 z 随时间单调增加, 这是与一般反应相同的正常规律。但中间产物 B 的浓度则是先增加后减少, 在曲线上出现极大点。在 k_1 和 k_2 可以比较时, 中间产物的浓度在反应过程中存在极大值, 这是连续反应的一个重要特征。

将(12-92)式求导, 并令 $dy/dt=0$, 则可求得出现极大值的时间为

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (12-94)^*$$

将此式代入(12-92), 便求得浓度极大值

$$y_{\max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (12-95)^*$$

因此,要计算 t_{\max} 和 y_{\max} , 需要知道 k_1 和 k_2 。显然,通过测定反应过程中 $t-x$ 数据,即可求得 k_1 ; 若直接拿纯中间产物做实验,则只有 $B \xrightarrow{k_2} C$ 一个反应,测定 $t-y$ 或 $t-z$ 数据均可求得 k_2 (关于速率系数的测定方法已在前面详细介绍)。反之,式(12-94)和(12-95)还表明,若能够对连续反应的中间产物进行跟踪,测得 t_{\max} 和 y_{\max} , 则可由此求出 k_1 和 k_2 。

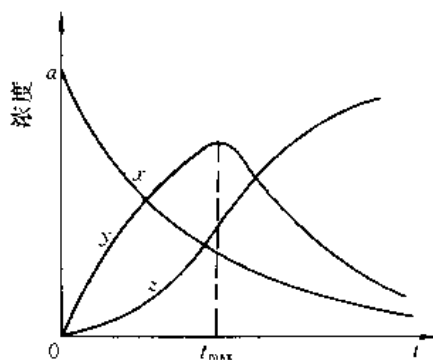


图 12-24 连续反应的浓度-时间图

由于中间产物的浓度具有极大值,所以如果中间产物是所希望的产品,则应选择合适的反应时间(即 t_{\max})以保证产品含量最高。这对生产具有实际意义。

(2) 上面讨论了一般连续反应的特点,即 k_1 与 k_2 接近或相差不很大的情况。现在看 k_1 与 k_2 相差悬殊的情况。由于整个连续反应的速率用最终产物的生成速率表示

$$r = k_2 y$$

将式(12-92)代入,得

$$r = \frac{ak_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (12-96)$$

若 $k_1 \gg k_2$, 则 $k_2 - k_1 \approx -k_1$, 且 $\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \approx -\exp(-k_2 t)$, 于是式(12-96)可写作

$$\begin{aligned} r &\approx -ak_2 [-\exp(-k_2 t)] \\ r &= ak_2 \exp(-k_2 t) \end{aligned} \quad (12-97)$$

表明整个反应速率只与 k_2 有关。

同理,若 $k_2 \gg k_1$, 则

$$r = ak_1 \exp(-k_1 t) \quad (12-98)$$

表明此时整个反应速率只与 k_1 有关。

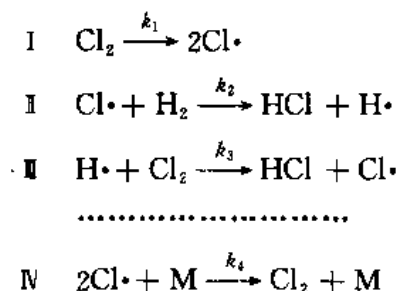
以上两式表明,若连续反应中的一步比其他步骤慢得多,则整个反应的速率主要由其中最慢的一步所决定。也可以说,整个连续反应的速率由其中最慢的步骤所控制。通常把这最慢的步骤叫做“决速步”或“速控步”,意思是说它在整个反应速率中起主要作用。这是不难理解的,因为连续反应中的每一步(第一步除外)都以前一步的产物为原料,整个反应就好像一条生产流水线。若其中最慢的一步得不到改善,整个速率是不会明显提高的;反之,若最慢步骤的速率加快,则整个反应随之加快。

就一个具有复杂机理的反应来说,机理中会出现多个中间产物,前面步骤生成的中间产物必是后面步骤的反应物。所以就机理中的某个局部来看,情况可能是多种多样的,但就整体而言却类似于一个单向连续反应。在这种情况下,最慢步也必是决速步。讨论反应速率就必须抓住决速步这个主要矛盾。

以上我们分别讨论了对峙反应、平行反应和连续反应三种典型复合反应的动力学特征。虽然都是以 1-1 级的简单情况为例,而且所使用的方法都是先列出微分方程;然后解微分方程;最后讨论特点。这个方法具有普遍意义,其他非 1-1 级的情况可同样处理。尽管具体细节可能不同,但基本特征与 1-1 级的相同。

四、链反应

动力学中有这样一类化学反应,一旦由外因(例如加热)诱发系统中产生高活性的自由基(或自由原子),反应便自动地连续不断地进行下去,称为链反应。在链反应中,开始诱发出的自由基虽然在反应中被消耗,但反应本身能够不断再生自由基,就像链条一样,一环后而又产生新的一环。自由基的不断再生,是链反应得以自动连续进行的根本原因。例如, HCl 的合成反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 就是链反应,其机理如下:



在第 I 步产生自由基 $Cl\cdot$ 后,第 II 步在消耗 $Cl\cdot$ 的同时产生新的自由基 $H\cdot$, 第三步在消耗 $H\cdot$ 的同时又重新生成 $Cl\cdot$ 。如此不断地进行下去,不断生成 HCl。

由于链反应是一类很普遍的反应,所以研究它具有重要意义。

1. 链反应的特点

链反应的每一步都与自由基(或自由原子)有关。由于自由基本身具有未成对电子,所以它是高活性粒子,能引起稳定分子间难以发生的反应。正是由于高活性,新生成的自由基在与分子或其他自由基碰撞时极易被消耗,因而自由基一定是短寿命的。

在非链反应中,外因也可能诱发出像自由基这样的中间产物,但一旦将诱发的外因撤除,反应亦将停止。而链反应开始之后,系统中的自由基主要靠反应本身产生。

2. 链反应的步骤

任意链反应的机理,具体情况可能是复杂的,但就整个反应过程而言都可分为三步:链引发、链传递和链终止。

(1) 链引发

此步是链反应的开始,通过加热、光照、辐射、加入引发剂等外界作用在系统中产生自由基。HCl 合成反应机理的第 I 步就是链引发步骤。在此步中需将反应物分子的化学键断开,因而活化能较大,约等于键能。

(2) 链传递

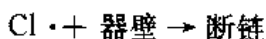
在链传递的每一步一般总是由一个自由基与一个分子反应。它有两个特点:一是由于高活性的自由基参加反应,反应很容易进行,所以此步的活化能较小,约等于断开键键能的 5.5%,一般不超过 $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而两个分子的反应一般为 $100 \sim 400\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;二是

由一个自由基参加反应,必定会产生一个或多个新的自由基。链传递步骤的这两个特点一方面使得链反应本身能够得以持续发展,另一方面也说明使反应按链式历程进行比按分子反应历程有较大的优势,这也是链反应普遍存在的原因。正因为如此,链式机理的发现,在历史上曾大大促进了动力学的发展。HCl 合成反应机理中的第 I 和第 II 步即为链传递步骤,一个自由基消失同时产生一个新的自由基。

(3) 链终止

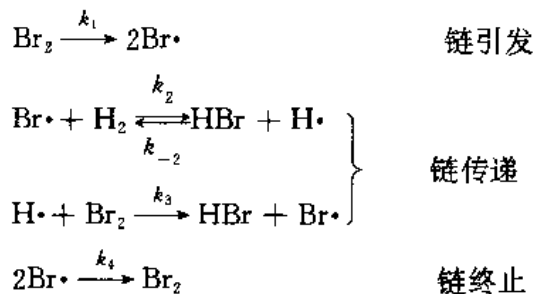
链终止也称为断链,这是自由基销毁的步骤。在 HCl 合成反应的第 IV 步中,两个 $\text{Cl}\cdot$ 结合成稳定分子,是链终止步骤。虽然系统中还可能有 $2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ 和 $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}$ 的链终止情况,但与实验结果相比较可知,反应 IV 是主要的断链方式。由于自由基是高活性粒子,它们的结合不需要破坏任何化学键,所以链终止步骤不需要活化能,即活化能等于零。

应该指出,除上面所述的自由基化合的断链方式以外,在低压时还有器壁断链方式



器壁效应是链反应的一个特点,通过改变反应器形状或内表层涂料等来观察反应速率的变化情况,往往有助于判断反应是否链反应。

链反应都分作如上三个步骤,例如反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ 的机理为:



3. 直链反应和支链反应

按照链传递步骤的不同,链反应可分为直链反应和支链反应两类。直链反应在链传递时,一个自由基消失的同时产生另一个自由基,象一根链条一样,一个环节接着一个环节,如图 12-25(a) 所示;而在支链反应的链传递步骤中,一个自由基参加反应生成两个新自由基,如图 12-25(b)。

在链反应中多数是直链反应,在链传递过程中自由基数目不变,所以直链反应开始后很快达到稳定,此时链引发速率与断链速率相等。以上所举的 HCl 以及 HBr 的合成反应都是直链反应的实例。对这类链反应,常引用链长这个名词,其定义为

$$\text{链长} = \frac{\text{链反应速率}}{\text{链引发速率}} \quad (12-99)$$

由于稳定后链引发速率与断链速率相等,因此上述定义的意义是,引发的自由基直至其真正消亡,这个过程中所消耗的反应物或生成的产物的数量,因而链传递的次数越多,链越长,所消耗的反应物或生成的产物就越多,反应速率也就越快。因此,链长可以用来度量链反应速率。由于在同一反应中,实际上各条链长并不一样,所以式(12-99)所定义的是平均链长。

支链反应虽然为数较少,但它所代表的是一类特殊反应——爆炸,下面我们简单介绍

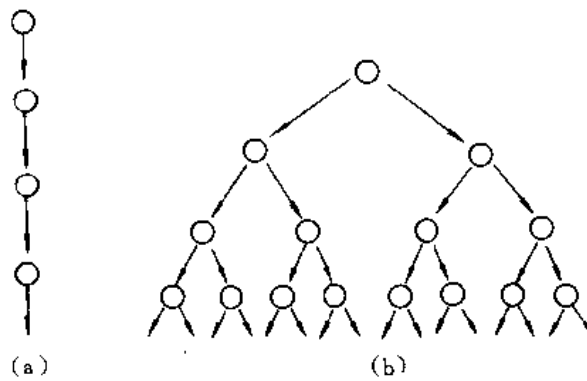


图 12-25 直链反应和支链反应

这方面的内容。

由动力学角度,爆炸是速率大得无法控制的化学反应,即 $r \rightarrow \infty$ 时表现为爆炸。就引起爆炸的原因分析,可分为两种:一种是放热反应,若导热不良则温度升高,温度升高会使反应速率以指数规律增大,于是以更大的速率生热,如此恶性循环很快使反应速率几乎无止境的增加下去, $r \rightarrow \infty$ 。这种爆炸称为热爆炸。另一种是支链反应,在链传递反应中自由基倍增,称为链支化。若断链速率不够大,则系统中的自由基会越来越多,反应速率越来越快,最终 $r \rightarrow \infty$ 。这种爆炸称为支链爆炸。

在爆炸反应中, H_2-O_2 爆炸人们研究得最多,以下讨论此例。在一定温度下用爆鸣气(即 $n(H_2)/n(O_2) = 2 : 1$)做实验,发现其反应速率随初始总压的变化如图 12-26 所示。当 $p < p_1$ 时, r 随压力升高逐渐增大;当 $p_2 < p < p_3$ 时,同样 r 随 p 逐渐增大;当 $p_1 < p < p_2$ 或 $p > p_3$ 时反应总是以爆炸形式进行。 p_1, p_2, p_3 分别称为第一、二、三爆炸界限。进一步实验表明,温度不同时爆炸界限也不同,若以爆炸界限对温度绘图,得图 12-27 所示的图形。此图表明,降低温度第一、二界限逐渐趋近,在 733K 时二者重合;升高温度第二、三界限逐渐趋近,至 873K 时二者重合。这条爆炸界限曲线将坐标平面分为两部分,左边是稳定区,右边是爆炸区。

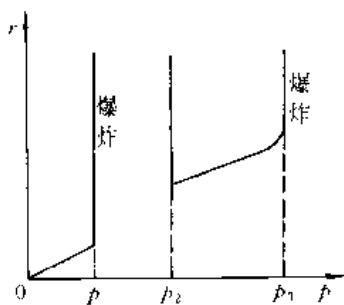


图 12-26 H_2-O_2 系统的爆炸界限

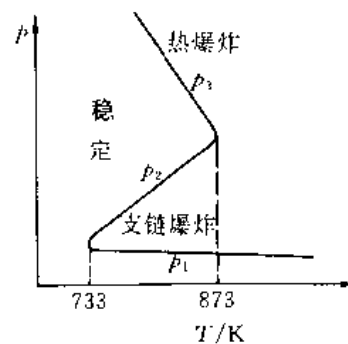
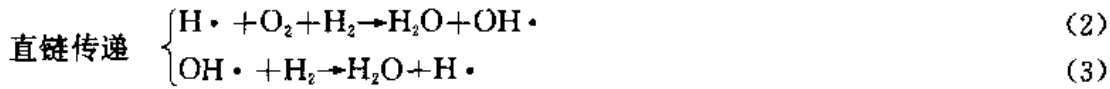


图 12-27 H_2-O_2 系统爆炸界限与温度的关系

为了解释上述实验规律,需分析反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 的机理。该反应的机理十分复杂。其中有些细节至今尚不能完全确定,以下只是一种可能的机理:



由机理分析,是否发生爆炸决定于系统中的自由基数目是否增加,所以我们关心系统中自由基的变化。(1),(4),(5)三个反应产生自由基,它们的总合表现为自由基有增殖速率 r_i ; (6)和(7)在气相中链终止,表现为自由基有气相销毁速率 r_g ; (8)和(9)为器壁断链,表现为自由基有器壁销毁速率 r_s 。若系统中自由基的总销毁速率为 r_d ,则 $r_d = r_g + r_s$,即

$$\left. \begin{array}{l} \text{链引发} \\ \text{链支化} \end{array} \right\} r_i (\text{增殖速率})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{气相断链: } r_g \\ \text{器壁断链: } r_s \end{array} \right\} r_d (\text{销毁速率})$$

显然,若 $r_i > r_d$,发生爆炸;若 $r_i \leq r_d$,则不会发生爆炸。

自由基增殖速率 r_i 与温度和压力有关:温度升高, r_i 将增大;压力增大,即浓度增大,自由基与分子的碰撞频率增加, r_i 将增大。 自由基销毁速率 r_d 也与温度和压力有关;与 r_i 相比,温度对 r_d 的影响要小一些,这是由于在任何情况下系统中的自由基数目都比分子数目少得多;压力增大,气相销毁速率 r_g 将增大,但器壁销毁速率 r_s 却减小,若压力减小则情况相反。因此,自由基的销毁速率 r_d 主要受压力影响,当压力改变时 r_d 是增大还是减小要取决于 r_g 和 r_s 的变化哪个占优势。

由以上分析不难看出,当升高温度时, r_i 增大,同时由于 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 是放热反应,放热速率将随之加快,因而支链爆炸和热爆炸的可能性都将增大。所以不论压力如何,当温度升高到某个值(此值不超过 873K)时必然发生爆炸,如图 12-27 所示。再看压力的影响:在一定温度(733~873K)下,若气体压力小于 p_1 , $p < p_1$,此时自由基器壁销毁速率 r_s 很大,使得 $r_d \geq r_i$,不会发生爆炸;当压力升高到 $p_1 < p < p_2$ 时, r_s 减小但 r_i 增加,但由于此时 r_s 还不是太大,结果 $r_i > r_d$,发生爆炸;继续升高压力,至 $p_2 < p < p_3$,此时 r_s 已变得很大,结果 $r_d \geq r_i$,无爆炸发生;当压力升至 $p > p_3$ 时,将发生热爆炸。

以上讨论的是爆鸣气的情况,对其他比例的 $\text{H}_2 - \text{O}_2$ 混合气体也可能发生爆炸。实际上还有另外一种爆炸界限,按照 H_2 在 $\text{H}_2 - \text{O}_2$ 混合物中所占的体积分数划分。实验表明 H_2 含量为 4%~94%的 $\text{H}_2 - \text{O}_2$ 混合气,遇到火种均可能发生爆炸。4%和 94%分别称为 H_2 在 O_2 中的爆炸低限和爆炸高限。在低限至高限之间属于爆炸区,在此范围之外是无爆炸危险的。

测定各种易燃气体在空气中的爆炸界限,对化工生产和实验室的安全具有重要意义,表 12-4 列出了一些气体的数据。

表 12-4 一些气体在空气中的爆炸界限

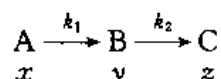
气 体	爆炸界限	气 体	爆炸界限
H ₂	4%~74%	CS ₂	1.25%~44%
NH ₃	16%~27%	C ₂ H ₂	2.5%~80%
CO	12.5%~74%	C ₂ H ₄	3.0%~29%
CH ₄	5.3%~14%	CH ₃ OH	7.3%~36%
C ₂ H ₆	3.2%~12.5%	C ₂ H ₅ OH	4.3%~19%

五、稳态假设与平衡假设

以上我们分别讨论了对峙反应、平行反应和连续反应,它们的机理都不很复杂,所列出的速率方程都能够严格求解,但对于许多机理比较复杂的反应,机理中会出现许多中间产物,例如上面所讨论的链反应,要对它们进行动力学处理,就要列出许多个微分方程。从数学上严格求解许多联立的微分方程,从而求出反应过程中出现的各个物质的浓度,是十分困难的,甚至是不可能的。为了由较复杂的机理推导出反应的速率方程,动力学中常采取两种近似方法,分别称为稳态假设和平衡假设。用这两种方法能够以解代数方程代替解微分方程,从而极简单地求出许多中间产物的浓度的近似值。下面我们分别介绍稳态假设和平衡假设的内容,以及如何利用它们由反应机理推导速率方程。

1. 稳态假设

由前面讨论知道,连续反应



在 k_1 与 k_2 可比较时,中间产物的浓度在反应过程中有极大值

$$y_{\max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

设想在 k_1 不变的情况下 k_2 逐渐增大,即第二步反应逐渐加快,表明 B 的活性增加。当 $k_2 \gg k_1$ 时, B 为高活性中间产物,此时上式变为

$$y_{\max} \approx a \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (12-100)$$

由于其中 $(k_1/k_2) \ll 1$, 所以此式表明,对高活性中间产物,浓度极大值 y_{\max} 微不足道,即 $y-t$ 曲线变化平缓。图 12-28 是 $k_1/k_2=5$ 和 $k_1/k_2=1/10$ 时连续反应的浓度-时间曲线。由图可以看出, $k_1/k_2=1/10$ 时的 $y-t$ 曲线比 $k_1/k_2=5$ 时平缓得多。

在 $k_2 \gg k_1$ 时 $y-t$ 曲线变化平缓,表明连续反应中高活性中间产物的浓度随时间变化缓慢。为了进一步搞清 y 随 t 的变化情况,我们将式(12-91)和(12-92)同时代入(12-89),得

$$\frac{dy}{dt} = k_1 a \exp(-k_1 t) - \frac{k_2 k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (12-101)$$

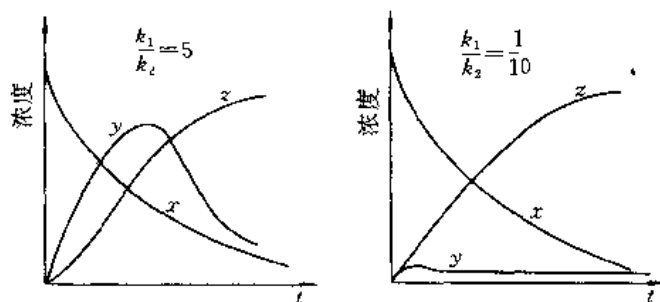


图 12-28 k_1/k_2 值对连续反应浓度-时间曲线的影响

这是任意情况下连续反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中变化率 dy/dt 与时间的关系。若 $k_2 \gg k_1$, 则 $k_2 - k_1 \approx k_2$, $\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \approx \exp(-k_1 t)$, 所以, 式(12-101)变为

$$\frac{dy}{dt} \approx k_1 a \exp(-k_1 t) - k_1 a \exp(-k_1 t)$$

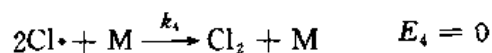
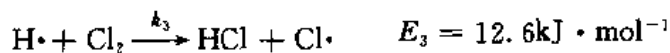
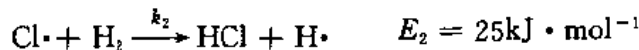
即 $\frac{dy}{dt} \approx 0$ (12-102)

此结果的意义是: 高活性中间产物的浓度近似不随时间变化, 但这并不是说中间产物的浓度是常数, 例如反应刚开始时 B 必逐渐增加。另外, 在整个反应过程中反应物浓度因消耗逐渐减少, 产物浓度逐渐增加, 显然 y 和 dy/dt 也随时间 t 变化。所以式(12-102)只说明, 在 $k_2 \gg k_1$ 时, 第二个反应比第一个快得多, 由第一个反应产生的 B 能被第二个反应及时地消耗掉, 因而在反应过程中 y 始终很小, 相对于 x 和 z 而言, 其值微乎其微, 所以 y 随时间的变化幅度就十分微小了。以上分析可知, “当反应达稳定之后, 高活性中间产物的浓度不随时间而变”, 这种说法只是一种近似, 或一种假设, 所以称为稳态假设。

对于许多机理复杂的反应, 例如直链反应, 从整体看类似于连续反应, 有时也称为复杂连续反应, 其中的高活性中间产物(例如自由基)也服从稳态假设。但应指出, 象爆炸这样的反应, 由于在系统中根本就不存在稳态, 所以不能对这种反应使用稳态假设。

稳态假设为由复杂机理推导速率方程提供了一种可行的方法, 对复合反应的动力学处理具有重大意义。

例 12-13 已知气相合成反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 的机理如下:



试由此机理导出合成反应的速率方程。

解: 由机理知, 只有第二步反应消耗 H_2 , 所以可由该步写出 HCl 合成反应的速率方程, 即

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2]$$

由于 $[\text{Cl}\cdot]$ 是难于测定的量,所以应该用反应物(或产物)的浓度取代速率方程中的 $[\text{Cl}\cdot]$ 。根据稳态假设

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0$$

$$\text{即} \begin{cases} \frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2 = 0 & (1) \\ \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] = 0 & (2) \end{cases}$$

这是一个关于 $[\text{Cl}\cdot]$ 和 $[\text{H}\cdot]$ 的代数方程组,将(2)代入(1)解得

$$[\text{Cl}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (3)$$

此式表明了 $[\text{Cl}\cdot]$ 与反应物 Cl_2 的浓度之关系,代入原速率方程,得

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$$

这就是 HCl 合成反应的速率方程,可简写作

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$$

这表明该反应为1.5级,与实验结果一致,同时还表明实验测定的表观速率系数 k 与几个元反应的速率系数的关系为

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$$

根据此关系,我们可对上述机理进一步分析。由 Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_4 = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right)$$

将此四式代入前面关系式,得

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)}{RT}\right]$$

$$\text{所以} \quad A = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

$$= 25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{1}{2} \times (243 - 0)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 146.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

假设 HCl 合成反应是由分子 H_2 和 Cl_2 直接碰撞来完成的,从速率方程来说,它应该是2级反应,这与实验不符;从能量角度说,则所需要的活化能不是 $146.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而应近似

服从 30% 规则, 即:

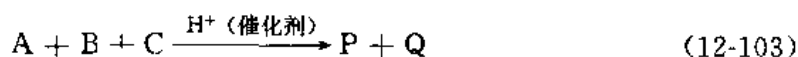
$$E = 0.3(\epsilon_{H-H} + \epsilon_{Cl-Cl}) \\ = 0.3 \times (435.1 + 242.7) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 203 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此值大于 $146.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。两种机理相比, 显然链式反应机理是个省能途径, 所以这个反应不可能不走这样的捷径。

近些年来电子计算机的迅速发展, 使得过去不能严格求解的复杂联立微分方程可以较快地求出解答, 这将为稳态假设提供一个检验其是否正确的方法。不过在一般的复杂反应动力学处理中, 从计算所需的时间和工作量来说, 稳态假设仍是有优越性的。试想在上面的例题中若不用稳态假设而直接由 $d[\text{Cl}\cdot]/dt$ 和 $d[\text{H}\cdot]/dt$ 等求解 $[\text{Cl}\cdot]$, 那将是十分困难的。

2. 平衡假设

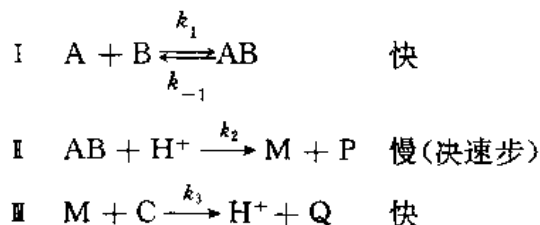
在反应中, 若其中一步比其他各步慢得多, 则该最慢的一步是决速步, 意义是: 最慢的一步是决定总反应速率的关键。除此之外, 决速步在动力学中还有两个引深的意义: ①决速步之后的步骤不影响总反应速率; ②决速步之前的对峙步骤保持平衡。例如, 实验测得溶液反应。



的速率方程为

$$r = k[\text{A}][\text{B}][\text{H}^+] \quad (12-104)$$

即该反应为三级, 且速率与反应物 C 无关。设反应机理为:



其中 AB 和 M 是高活性中间产物, 反应 II 是决速步。按照以上观点, ①反应 III 在决速步之后, 它不影响总反应的速率, 即表观速率系数 k 中不包括 k_3 。一般来说, 决速步之后的元反应的反应物是决速步的产物, 所以它们必受决速步的制约, 它们的速率完全由决速步决定, 因此决速步之后的各步对总反应速率不产生影响是合乎道理的。②反应 I 是决速步之前的对峙步骤, 它保持平衡。这一条的正确性值得研究。粗想起来, 由于 II 步很慢, 使得 I 步中的正、逆反应有足够时间达到平衡。但仔细分析, 在一个正在进行的化学反应中, 是不可能存在平衡的。只要 II 和 III 在进行, I 就不可能保持真正的平衡。严格说, 这种平衡只能是近似的, 所以称为平衡假设。与稳态假设一样, 它也是对复合反应进行动力学处理的一种近似方法。例如, 可由上述反应的机理推导其速率方程如下:

因为只有反应 II 生成产物 P, 所以可由该步写出总反应的速率方程, 即

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{AB}][\text{H}^+]$$

为了求出中间产物浓度 $[\text{AB}]$, 应用平衡假设。由平衡假设可知, I 保持平衡, 即

$$k_1[A][B] = k_{-1}[AB]$$

$$[AB] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B]$$

将此结果代入速率方程,得

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][B][H^+] \quad (12-105)$$

写作

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B][H^+]$$

其中 $k = k_1 k_2 / k_{-1}$, 此结果与实验相符合, 并且表明 k 中不包括决速步之后的 k_2 , 与前面①中的分析一致。进一步分析可知, 速率方程中之所以不包括 $[C]$, 是由于反应物 C 只出现在不影响反应速率的步骤Ⅲ中。

在上例中, 平衡假设认为步骤 I 保持平衡。但决不能以热力学中化学平衡的观点看待步骤 I, 不能认为 I 中的各物质的量都不再随时间而变化。如果是这样的话, 反应 I 即停止, 表明 A 和 B 的消耗速率均等于零, 这显然是错误的。实际上, 由于 A 和 B 的消耗速率等于产物 P (或 Q) 的生成速率, 所以每当决速步 I (或步骤Ⅲ) 的元反应进行 1mol 时, I 中必同时发生了 1mol 朝正方向的净变化。因此, 平衡假设只能理解为: 在处理决速步时, 可把其前面的对峙步骤视为平衡, 即对于决速步而言, 其前面的对峙步骤保持平衡; 而对于对峙步骤自己本身而言却并不平衡。这就是说, 平衡假设不仅是一种近似, 同时还具有相对性。在具体应用时应该注意。

在上面的例子中, 若用稳态假设推速率方程, 则先由Ⅱ列出速率方程

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[AB][H^+] - k_{-1}[A][B] = 0$$

据稳态假设

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB] - k_2[AB][H^+] = 0$$

解此代数方程, 得

$$[AB] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[H^+]}$$

将此结果代入前面的速率方程, 得

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A][B][H^+]}{k_{-1} + k_2 [H^+]} \quad (12-106)$$

此式即由稳态假设导出, 若考虑到第Ⅱ步是决速步, 即 $k_2 \ll k_{-1}$, 因而 $k_2[H^+] \ll k_{-1}$, $k_{-1} + k_2[H^+] \approx k_{-1}$, 于是式(12-106)简化为

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][H^+]$$

此式与由平衡假设导出的式(12-105)相同。这表明, 稳态假设和平衡假设作为两种处理方法, 二者是统一的; 对存在决速步且其前面有对峙步骤的反应, 既可以用平衡假设也可以用稳态假设。从这个意义上讲, 稳态假设包括平衡假设或比平衡假设的适用范围更宽, 而平衡假设只是稳态假设的一种特例。由两种假设的上述关系可知, 相比起来, 稳态假设是

基础,具有更大的重要性。

3. 由反应机理推导速率方程时应该注意的问题

以上介绍了推导速率方程的两种近似方法,在实际应用时还有一些具体问题应该注意。由反应机理推导速率方程是动力学的重要内容之一,同时也是一项技巧性较高的工作。对于复杂的机理,如果不加思索地盲目推导,往往会事倍功半,甚至可能得出错误结果。在推导速率方程时,应注意以下三个问题:

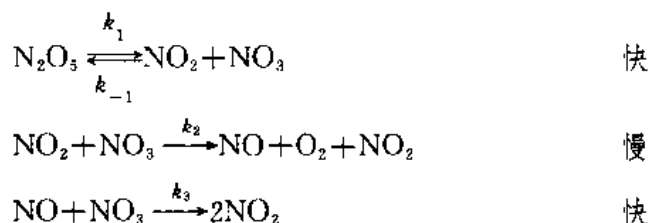
(1) 对一些反应,如爆炸反应,其中不存在近似的稳定和平衡,所以对这类反应不可使用稳态假设和平衡假设。

(2) 对存在决速步的反应,若稳态假设和平衡假设都可以使用,一般情况下使用平衡假设会使推导过程简单些,所以应该优先考虑使用平衡假设。

(3) 一个反应的速率有多种表示形式。原则上讲,用计量方程式中任一物质的浓度随时间的变化率都可表示速率,但在由复杂机理推导速率方程时具体选用哪一种物质,却应该具体分析。若物质选择适当,会使推导过程大大简化。一般要综合考虑以下两方面的问题:①看决速步,因为决速步是决定总反应速率的关键,所以一般应选择出现在该步骤中的反应物或产物来描述反应速率;②看各种反应物和产物在机理中出现的次数,一般应选用出现次数较少的物质描述反应速率,因为这样会使列出的速率方程中项数较少,处理起来有时会更简单一些。

以上所提及的三个应注意的问题,是顺利导出速率方程的具体措施,第一条非照办不可,后两条则属于技巧问题。

例 12-14 若分解反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的机理如下:



试导出该反应的速率方程,并说明表现速率系数与各元反应速率系数的关系。

解: 由机理看出,该反应存在决速步。在 N_2O_5 , NO_2 和 O_2 三种物质中, O_2 出现在决速步中且它在机理中只出现了一次,而 N_2O_5 和 NO_2 都在多个反应中出现,所以速率方程为

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

根据平衡假设

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

所以

$$[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

代入速率方程,得

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

方程
速率方程
代入速率方程
得

写作

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

所以该反应为一级, 表观速率系数 $k = k_1 k_2 / k_{-1}$ 。

在此例中若不用平衡假设而用稳态假设, 或用 $\frac{1}{4}d[\text{NO}_2]/dt$ 或 $-\frac{1}{2}d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt$ 来表示速率方程, 都将比以上方法繁琐得多, 请读者自己检验。

* 六、反应机理的推测

一个化学反应速率方程的形式如何, 从本质上取决于反应机理。从这个角度说, 速率方程是微观机理的宏观表现。所以, 要从更高层次上了解化学反应的规律, 掌握各种化学反应其速率方程千差万别的内在原因, 就必须研究反应机理。如能正确地掌握了一个反应的机理, 就会对更有效地控制化学反应速率提出指导性意见。

正确地推测反应机理, 是件难度很大的工作, 它与许多新的实验技术以及有关物质结构的知识密切相关。到目前为止, 人们对反应机理的认识还是十分肤浅的, 还有待于随着科学技术的发展进一步提高, 本书只简单介绍推测反应机理的一般步骤。专门从事反应机理研究的专家和学者至今曾提出了许多拟定反应机理的具体规则, 但这些规则一般都是纯经验性的。有关这方面的内容本书不再介绍, 有兴趣者可查阅专著和文献。

一般来说, 推测一个反应的机理可分作准备工作和拟定机理两个阶段:

1. 准备工作

首先查阅资料和文献, 了解前人在反应机理方面所做的工作。在此基础上还需要做实验, 目的是确定反应的速率方程, 一般主要是确定级数和速率系数; 搞清速率系数随温度的变化关系, 确定反应的表观活化能。这是最基本的准备工作, 即搞清反应的宏观规律。

为了给拟定机理提供更详尽的资料, 还要有目的、有计划地进行化学分析和仪器分析实验, 主要目的是获得一些与反应机理本身有直接关系的信息, 一般包括以下几个方面:

(1) 通过各种方法, 如化学分析、吸收光谱、顺磁、纸上色层、质谱、极谱、电泳等手段, 以检测反应过程中可能出现的中间产物。应该指出, 即使通过大量的实验工作, 也难以发现所有的中间产物。

(2) 利用示踪原子技术判断反应过程中部分化学键的断裂位置。

(3) 向反应系统中加入少量 NO 等具有未成对电子的、易于捕获自由基的物质, 观察反应速率是否下降, 以判断反应是否可能是链反应。

(4) 判断反应是否由于光照而引发的, 并确定所用光的频率以及这种频率的光能够破坏的是什么化学键。

通过以上准备工作, 掌握了反应的宏观特征, 同时获得了部分微观的信息, 为推测反应机理提供了依据。

2. 拟定反应机理

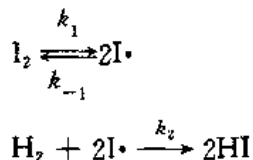
根据在准备阶段获得的知识, 对反应机理提出假定。首先, 这种假定必须考虑如下几个因素:

(1) 速率因素: 按所假定的机理推导出的速率方程必须与实验结果相一致。

(2) 能量因素: 就元反应而言, 活化能可用化学键的键能估算, 如果同一个组分有多个反应的可能, 则以活化能最低者发生的几率最大。就总反应而言, 按假定机理求出的表观活化能必须与实验活化能相一致。

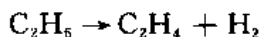
(3) 结构因素: 所假定机理中的所有物质及元反应都应与结构化学的规律相符合。

所假定的机理必须满足上述三个因素才有可能正确, 也就是说, 不满足的一定是不正确的。例如, 在本章开始就提到的 HI 合成反应并非一个简单反应, 经研究才提出了如下机理:



该机理与前述的三个因素相符, 因此目前得到了较广泛的承认。

例 12-15 乙烷裂解反应



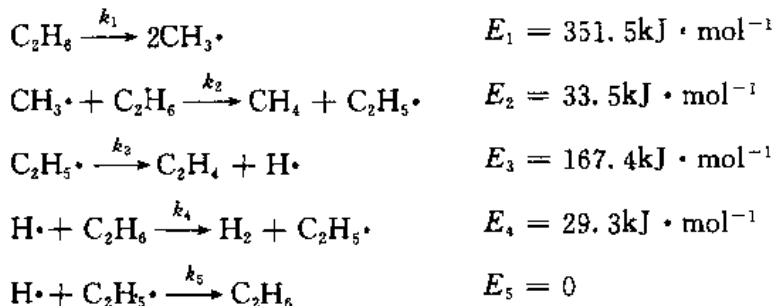
的机理推测过程如下:

(1) 经实验测定, 该反应为一级, 速率方程为

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]$$

并测定活化能 $E = 292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 用质谱法证明反应系统中存在 $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ 等中间产物; 加入易于捕获自由基的 NO 后, 反应受到抑制, 进一步证明该反应是链反应。

(2) 经研究, 假定反应机理为:



其中各元反应的活化能是由键能数据算出的。以下验证该机理是否合理。先由机理推导速率方程:

由反应 4 知

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] \quad (12-107)$$

根据稳态假设

$$\begin{cases} \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_5[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = 0 \\ \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] + k_4[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_5[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = 0 \\ \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0 \end{cases}$$

解此联立方程组,得

$$[\text{H}\cdot] = \left(\frac{k_1 k_3}{k_4 k_5} \right)^{1/2}$$

将此结果代入速率方程(12-107),得

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$

简写作

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]$$

导出的速率方程与实验结果相符合,且表观速率系数 k 为

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2}$$

为进一步检验上述机理,将 Arrhenius 公式代入上式,得

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \left(\frac{A_1 A_3 A_4}{A_5} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5)}{RT}\right]$$

比较两端,得

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5) \\ &= \frac{1}{2} \times (351.5 + 167.4 + 29.3 - 0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 274 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这表明,由机理算出的活化能为 $274 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与实验值 $292 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比,二者很接近。

通过以上的验证,可以认为上述假定的机理可能是正确的。

应该指出的是,在拟定反应机理过程中,如果由假定的机理导出的速率方程和由此计算出的活化能与实验结果相符合,只能说明此机理有可能正确,而不能得出肯定的结论;但是若与实验结果不符合,则可以肯定该机理是不正确的。从这个意义上讲,肯定一个反应机理要比否定一个机理困难得多,因为要否定一个反应机理只要有足够的实验证据即可;而要肯定一个机理却需要考虑并否定其他任何的可能性。在动力学的发展史上往往发生两种现象:一种是有些反应机理在提出的当时与实验事实相符合,并认为是正确的,但是随着科学理论与实验技术的进一步发展,往往发现以前的机理是错误的,于是代之以新的反应机理;另一种现象是,有时有几个不同的反应机理同时都能解释一个反应的许多实验事实,长期不能得到一个公认的比较合理的反应机理。此时只能说这几个反应机理中最多只能有一个是正确的,也可能都不正确。因此,曾经流传的一句话“我们不能证明一个反应机理的成立,只能反证一个反应机理的不成立。”才真正反映了动力学上的这种状况。然而,近些年来微观反应动力学理论的发展、分子束等实验技术的应用,为直接证明反应机理带来了希望,反应机理之谜是一定能揭开的。

* 七、微观反应动力学简介

微观反应动力学,也称作分子反应动态学,是在分子水平上研究元反应的微观机理。

它主要研究反应物分子如何碰撞,如何进行能量交换;碰撞时的反应几率与碰撞角度、相对平动能等的关系以及产物分子在它的各种平动、转动、振动量子态上如何分布。

微观反应动力学最早建立于 20 世纪 30 年代,但是直到 60 年代,分子束和激光等新的实验技术以及电子计算机的应用发展之后才得到了可靠的知识,逐渐成为动力学的一个分支。也就是说,近些年来微观反应动力学的发展,在很大程度上是与分子束技术和激光技术的应用和改进分不开的。

要从分子水平研究元反应 $A+B \rightarrow P$,最好是选给定量子态的 A, B 分子,让它们相互碰撞生成一定量子态的产物分子 P ,这种反应称为态对态反应。这样, A, B 的反应几率只取决于碰撞角度。但在一般的动力学实验中,这是办不到的,反应物分子总是处在 Boltzmann 平衡分布,而产物分子由于与周围分子的碰撞达到给定温度下的热平衡。因而所测的速率系数 k 对参与反应的物质而言是一个统计平均值。要真正研究元反应的机理,就必须改变这种状况,实现态对态反应。分子束的实验方法为实现这一目标向前迈进了一大步。

分子束是指在高真空中飞行的一束分子,以下介绍交叉分子束实验。先把反应物 A 放入一个束源中(一般是高温加热炉),由束源射出的 A 分子经过狭缝后变为平行分子束,如图 12-29 所示。若使高压气通过狭缝突然以超声速向真空腔膨胀,可以获得较大动

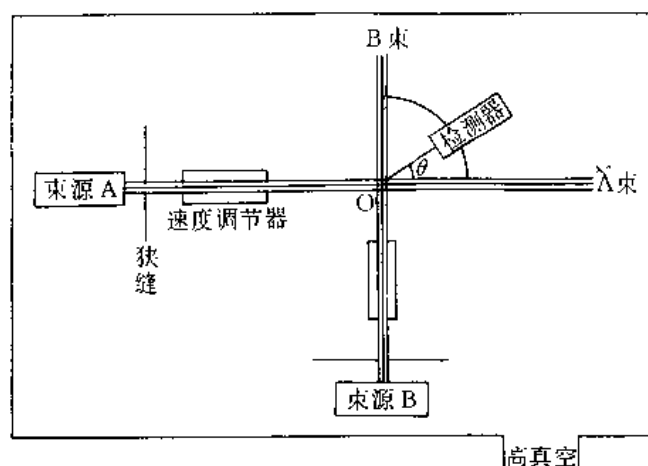


图 12-29 交叉分子束实验

能,但因温度降得很低使转动和振动处于基态。分子束的速度可根据需要选择,从而给定分子平动能;振动态也可用激光的共振吸收把分子激发到某一给定振动态;分子的转动和取向也可通过外加的电场和磁场来控制。这样,至少在原则上有望制备出处于给定态的分子 A 。这样的 A 分子束与从另一个沿垂直方向射来的 B 分子束在散射中心 O 发生碰撞。产物分子 P 被散射到各个角度 θ ,可用检测器从各个方向进行检测。由于整个操作全部在高真空中,所以由 O 点散射出的产物分子可以不经碰撞地到达检测器,这样检测到的产物分子是初生量子态的分子。

在分子束实验中,主要测量的是产物分子的速度分布及角度分布(即产物分子流与角

度 θ 的关系)。从这两个量,可以得到一些由经典动力学实验不能得到的关于元反应微观机理的情况。由于技术上的原因,迄今能用分子束法进行实验的反应还属少数,但分子束技术对于动力学发展的作用却是不可低估的。

* 第九节 非理想反应与快速反应

在前面各节中所讨论的都是等容反应,在此前提下还有两个条件:反应系统是理想系统,反应不是太快。能满足这两个条件的反应是很多的,但也有部分反应不理想程度很高或速率很快。对于这类反应,以上各节所介绍的基本概念原则上是适用的,但有些处理方法却不相同。例如,非理想反应的速率方程、快速反应的测定方法等都与前面所介绍的完全不同,下面予以简单介绍。

一、非理想元反应的速率方程

对理想系统的任意元反应 $aA + bB \rightarrow P$ 其速率方程为

$$r = kc_A^a c_B^b \quad (12-108)$$

而对非理想系统,实验结果表明,在一定温度下 $r/c_A^a c_B^b$ 不等于常数,即上式中的 k 不是常数。这表明上式不适用于非理想反应系统。在 20 年代,人们曾一度认为,若将式中的浓度改写成活度就可适用于非理想反应。后来,许多水溶液中反应的动力学实验数据清楚地证明,这种认识是完全错误的。于是,对非理想系统,将式(12-108)中的浓度改写成活度的同时,还必须引入一个校正因子 Y 。即非理想反应的速率为

$$r = Yk(\gamma_A c_A)^a (\gamma_B c_B)^b \quad (12-109)$$

其中 γ_A 和 γ_B 是反应物 A 和 B 的活度系数, $\gamma_A c_A$ 和 $\gamma_B c_B$ 是校正浓度,它们与活度的关系

$$\gamma_A c_A = c^* a_A$$

$$\gamma_B c_B = c^* a_B$$

式(12-109)中之所以不把 $\gamma_A c_A$ 和 $\gamma_B c_B$ 写作活度,是为了保证速率的单位不变。

式(12-109)由式(12-108)修正而来,其中 k 仍与浓度无关,是理想反应的速率系数,也称为真正速率系数。 Y 是与温度、压力和浓度有关的参数。若将式(12-109)写作

$$r = (kY\gamma_A^a \gamma_B^b) c_A^a c_B^b$$

为了方便,简写成

$$r = k' c_A^a c_B^b \quad (12-110)^*$$

这就是非理想反应的速率方程,其中

$$k' = kY\gamma_A^a \gamma_B^b \quad (12-111)$$

k' 称做表观速率系数,显然它与温度、压力和浓度有关。在反应过程中 k' 并非常数,而随浓度变化。对无限稀薄溶液中的反应,已成为理想反应,此时式(12-110)变为(12-108),即

$$\lim_{\substack{c_A \rightarrow 0 \\ c_B \rightarrow 0}} k' = k \quad (12-112)$$

或

$$\lim_{\substack{c_A \rightarrow 0 \\ c_B \rightarrow 0}} (kY\gamma_A^a \gamma_B^b) = k$$

由溶液的知识知道,当 $c_A \rightarrow 0$ 并 $c_B \rightarrow 0$ 时,活度系数 γ_A 和 γ_B 均趋于 1,因此上式暗示

$$\lim_{\substack{c_A \rightarrow 0 \\ c_B \rightarrow 0}} Y = 1 \quad (12-113)$$

由此看来,校正因子 Y 随浓度的变化情况类似于活度系数。后来确实有人证明, Y 等于元反应 $aA + bB \rightarrow P$ 中过渡状态 M^\ddagger 的活度系数的倒数,即 $Y = 1/\gamma^\ddagger$ 。

对非理想反应,表观速率系数 k' 是可以测定的。由式(12-112)可知,真正速率系数 k 可以由测定 k' 随浓度的变化关系并外推到无限稀释而确定。而活度系数 γ_A 和 γ_B 也可实验测量,至此,式(12-111)中除 Y 之外均已测出,于是便可求出校正因子 Y 。由此可以认为,这也是测定过渡状态活度系数的一种方法。

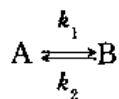
不难看出,非理想反应的动力学处理要比理想反应复杂得多,加上动力学中的测量准确度还不够高,所以除了浓离子溶液的反应之外,把其它的反应一般都当作理想反应处理。

二、快速反应的测定方法

以前各节所介绍的测定速率系数(或级数)的方法只适用于不太快的反应。对于快速反应,若用一般方法测定,会遇到以下两个问题:① 快速反应一般在 1s 甚至远远小于 1s 的时间内完成,而反应物的混合时间最少也得 1s,于是无法确定反应的起始时间;② 由于反应时间小于混合所需要的时间,即反应物还未混合均匀时反应就完成了,所以反应过程的 $c-t$ 关系中的浓度 c 是不均一的,因而 c 的数值没有意义。

由以上分析可知,要解决快速反应的测定,一种办法是设法缩短反应物的混合时间。例如利用射流技术可使混合时间降到只有千分之一秒,对一般的快速反应这样短的时间基本可以忽略;另一种解决办法是避免混合过程,即实验过程中免去混合操作。例如,许多反应都存在逆反应(从化学平衡角度来说,任何反应都有逆反应),即对峙反应。测定快速对峙反应的速率系数时常用的弛豫方法,就是一种“回避混合”的办法。以下详细介绍这种方法。

对峙反应包含正、逆两个方向的反应,但净变化是趋向平衡,在动力学中将这种趋向平衡的过程称为弛豫过程。例如 1-1 级对峙反应



据式(12-82),其速率方程为

$$\ln \frac{x^{eq}}{x^{eq} - x} = (k_1 + k_2)t$$

其中 x 是任意时刻 t 时 B 的浓度, x^{eq} 是 B 的平衡浓度。若反应物 A 的初始浓度为 a ,则

$$\begin{aligned} x &= a - c_A \\ x^{eq} &= a - c_A^{eq} \end{aligned}$$

其中 c_A^{eq} 是 A 的平衡浓度,将此关系代入前式

$$\ln \frac{a - c_A^{eq}}{c_A - c_A^{eq}} = (k_1 + k_2)t \quad (12-114)$$

此式仍然是对峙反应的速率方程积分式,因为对峙反应过程实际上是弛豫过程,所以此式也称为弛豫过程方程, k_1+k_2 也称为弛豫速率系数。式(12-114)也可写作

$$c_A - c_A^\infty = (a - c_A^\infty) \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (12-115)^*$$

从式(12-114)和(12-115)看,它们与单向一级反应的速率方程形式相似,只是以 $(a - c_A^\infty)$ 代替了单向反应中的初始浓度,以 $(c_A - c_A^\infty)$ 代替任意浓度,以 $(k_1 + k_2)$ 代替速率系数。所不同的是:单向反应以 k_1 为速率系数,极限浓度 $c_A \rightarrow 0$;弛豫过程以 $(k_1 + k_2)$ 为速率系数,极限浓度 $c_A \rightarrow c_A^\infty$ 。

设上述对峙反应是快速反应。为了对它进行测量,先在一定条件下让反应达到平衡,然后给系统一个突然的扰动,例如利用高功率的超短脉冲激光可在 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ s的时间内使系统温度突然变化,称做温度跳跃。利用其他扰动手段还可使系统产生压力跳跃、浓度跳跃等。由于这些跳跃是在极短的时间内完成的,反应情况还来不及变化,结果使反应偏离了平衡。于是在新的条件下系统发生弛豫过程,以使反应到达新的平衡。此时可用不同的方法测定弛豫时间,由此即可求出 k_1 和 k_2 。这种方法避开了反应物的混合,称为弛豫方法。

在扰动后的新条件下,弛豫过程方程(12-115)仍然成立,如果令其中 c_A^∞ 代表新条件下A的平衡浓度,则 $(a - c_A^\infty)$ 为初始扰动时(计为 $t=0$)A与平衡浓度的偏差,而 $(c_A - c_A^\infty)$ 为弛豫过程中任意时刻 t 时A与平衡浓度的偏差。设初始偏差 $a - c_A^\infty = \Delta c_{A,0}$,任意偏差 $c_A - c_A^\infty = \Delta c_A$,则式(12-115)可简写作

$$\Delta c_A = \Delta c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (12-116)$$

此式表明,在扰动后的整个弛豫过程中,A与平衡浓度的偏差由 $\Delta c_{A,0}$ 开始,逐渐减小,最终趋于0,过程衰减呈指数形式。若定义偏差由 $\Delta c_{A,0}$ 衰减到 $\Delta c_{A,0}/e$ 所需要的时间为弛豫时间(其中 e 是自然对数的底),用符号 τ 表示,则 $t=\tau$ 时 $\Delta c_A = \Delta c_{A,0}/e$,代入式(12-116),得

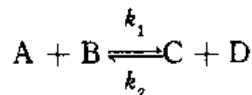
$$\frac{1}{e} \Delta c_{A,0} = \Delta c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau] \\ \tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad (12-117)^*$$

再代入式(12-116),得

$$\Delta c_A = \Delta c_{A,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (12-118)^*$$

弛豫时间 τ 的测定方法很多,利用此式就是其中的一种,即只要设法监测 Δc_A 随时间 t 的变化,就可求出 τ ,从而由式(12-117)求得 $(k_1 + k_2)$ 。再配合1-1级反应平衡常数 $K^* = k_1/k_2$ 的测定,就可分别求出 k_1 和 k_2 。

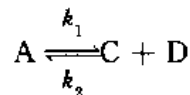
式(12-118)对1-1级对峙反应是严格正确的。但对非1-1级对峙反应,当扰动微小,即由扰动产生的最大偏差 $|\Delta c_{A,0}|$ 不超过A浓度的5%,式(12-118)近似成立(此结论的证明从略)。因此,在微扰的情况下,非1-1级对峙反应的 Δc_A 也呈指数衰减,所不同的是,对不同类型反应 τ 的表达式不同。最常见的对峙反应是2-2级型



其弛豫时间为

$$\tau = \frac{1}{k_1(c_A^{eq} + c_B^{eq}) + k_2(c_C^{eq} + c_D^{eq})} \quad (12-119)^*$$

其中 c_A^{eq} , c_B^{eq} , c_C^{eq} 和 c_D^{eq} 分别为弛豫过程结束时 A, B, C 和 D 的平衡浓度。对 1-2 级对峙反应

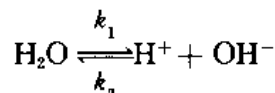


弛豫时间为

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2(c_C^{eq} + c_D^{eq})} \quad (12-120)^*$$

其他类型对峙反应可以类推。即在微扰的情况下,式(12-118)是具有普遍意义的,可通过实验测定 τ 和 K^* ,即可求得 k_1 和 k_2 。

例 12-16 用温度跳跃技术测量水的离解反应



在 298K 时的弛豫时间为 $3.7 \times 10^{-5} s$, 已知该反应为 1-2 级对峙反应, 试求 k_1 和 k_2 各等于多少?

解: 由 298K 时水的离子积知, H^+ 和 OH^- 的平衡浓度为

$$[H^+]^{eq} = [OH^-]^{eq} = 10^{-7} mol \cdot dm^{-3} = 10^{-4} mol \cdot m^{-3}$$

且

$$[H_2O]^{eq} = 55555 mol \cdot m^{-3}$$

据速率系数与平衡常数的关系

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= K^* (c^\ominus)^{2_{H^+}} = K^* (c^\ominus)^1 \\ &= \frac{[H^+]^{eq}/c^\ominus \cdot [OH^-]^{eq}/c^\ominus}{[H_2O]^{eq}/c^\ominus} \cdot c^\ominus \\ &= \frac{[H^+]^{eq}[OH^-]^{eq}}{[H_2O]^{eq}} = \frac{10^{-4} \times 10^{-4}}{55555} mol \cdot m^{-3} \\ &= 1.8 \times 10^{-13} mol \cdot m^{-3} \end{aligned} \quad (1)$$

对 1-2 级对峙反应, 弛豫时间表达式为

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k_1 + k_2([H^+]^{eq} + [OH^-]^{eq})} \\ k_1 + k_2([H^+]^{eq} + [OH^-]^{eq}) &= \tau^{-1} \end{aligned}$$

即

$$k_1 + (2 \times 10^{-4} mol \cdot m^{-3})k_2 = \frac{1}{3.7 \times 10^{-5} s} \quad (2)$$

解(1)和(2)联立的方程组得

$$\begin{aligned} k_1 &= 2.4 \times 10^{-5} s^{-1} \\ k_2 &= 1.4 \times 10^8 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

其中 k_2 是酸碱中和反应的速率系数,它是目前已知的最大的速率系数。

第十节 催化剂对反应速率的影响

催化剂是影响化学反应速率的重要因素之一。对具有级数的反应, $r = kc^{\alpha}c^{\beta}\dots$, 催化剂对反应速率 r 的影响,显然表现为它对速率系数 k 的影响。据统计,80%~90%的化工生产过程都与催化剂有关。可以说,如果没有催化剂,大部分化学反应将无法转化成工业生产。以 $H_2 + O_2$ 系统为例,在无催化剂时,只有在高温下才能以可观的速率进行,在常温常压下几乎不能觉察到产物的生成,但加入少量的铂黑,该反应在一刹那即告完成。催化剂不仅能提供更多的产品,而且还能提高生产效率、产品质量和能源的利用率。为此,近几十年来,寻找新催化剂的研究十分活跃,致使催化剂的种类增加了很多。关于催化机理和催化理论的研究至今也取得了很大发展,但就目前状况而言,还远不能满足实际生产需要。特别对于许多催化剂的催化机理还没搞清,不必说定量计算,就连定性解释还做不到。这方面的工作还有待进一步发展。在本章第十至十二节中只简单介绍有关催化剂和催化作用的基本知识。

一、催化剂和催化作用

催化剂是众所周知的。概括说来,催化剂是指这样一种物质,加入少量的这种物质能引起反应速率的显著变化,而当反应结束时,这种物质的数量和化学性质均不发生改变。少量催化剂能使反应速率明显变化的这种作用,称为催化作用。

具体来说,若催化剂使反应速率加快,称正催化剂;若使反应速率减慢,则叫负催化剂。人们一般感兴趣的是正催化剂,所以通常所说的催化剂是指这一种。然而负催化剂有时也有重要意义,例如橡胶和塑料的防老化、金属的防腐、副反应的抑制、燃烧反应中的防爆等。

有些反应的产物就是该反应的催化剂,称为自催化作用。例如用 $KMnO_4$ 滴定草酸时,开始几滴 $KMnO_4$ 溶液加入时并不立即褪色,但到后来褪色显著变快,这是由于产物 Mn^{2+} 对 $KMnO_4$ 还原反应有催化作用。乙酸甲酯水解生成乙酸,也是自催化的例子。

催化作用可分作如下三类:

催化作用 $\left\{ \begin{array}{l} \text{均相催化} \\ \text{复相催化} \\ \text{酶催化} \end{array} \right.$

在均相催化反应中,催化剂与反应物在同一相中;在复相催化反应中,催化剂与反应物是不同的相,例如气-固催化反应,催化剂为固相,反应物为气相,反应在界面上发生;酶催化近些年发展迅速,可以说是介于均相催化与复相催化之间。由于反应发生的部位不同,各种催化反应都有各自的特点。

二、催化机理

催化剂种类很多,具体的催化机理各不相同,并且还有许多催化反应的实际步骤至今

尚未确定。所以我们在此不谈论催化作用的具体细节，只笼统地说明催化剂是通过什么途径产生催化作用的。

在催化反应之后，催化剂的数量及化学性质不发生变化，即催化剂作为一种物质其结构组成及数量没变，但这并不表明催化剂不参加反应。由化学反应机理来看，如果机理中的任何一步都不包括催化剂的话，则催化剂就不可能对反应产生任何影响，当然也不可能加快反应速率。也就是说，从动力学角度来看，催化剂一定参加了化学反应；反应之后其数量没有增加或减少，只能用“它在反应过程中被重新再生”来解释，因此，在催化反应的机理中，催化剂在其中某一步（也可能多步）参加了反应，而在其后的某一步（也可能多步）又被重新生成。

有催化剂参与的反应称催化反应，无催化剂的反应称非催化反应，由上而讨论可知二者的反应机理不同，因而活化能也不相同。许多研究结果表明，催化剂正是通过参加反应，改变反应机理，降低反应活化能，从而使反应加速的。设非催化反应的活化能为 $E_{\#}$ 而催化反应的为 $E_{\#}$ ，则 $E_{\#} < E_{\#}$ 。催化剂虽有多种，它们具体的催化机理并不相同，但原则上，一般是通过上述途径来加速反应的。表 12-5 列出了一些反应在有催化剂和无催化剂时的活化能。由表中查得，HI 分解反应在没有催化剂时活化能为 $184.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当以 Au 作催化剂时活化能降为 $104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则在 503K 时

$$\frac{k_{\#}}{k_{\#}} = \frac{A_{\#} \exp[-104.6 \times 10^3 / (8.314 \times 503)]}{A_{\#} \exp[-184.1 \times 10^3 / (8.314 \times 503)]}$$

假定两种机理下的指前因子相同，于是

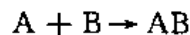
$$\frac{k_{\#}}{k_{\#}} = 1.7 \times 10^7$$

即有催化剂时反应速率增大一千万倍。

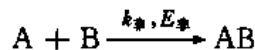
表 12-5 催化反应和非催化反应的活化能

反 应	$E_{\#} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{\#} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	催化剂
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184.1	104.6	Au
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244.8	136.0	Pt
蔗糖在 HCl 溶液中分解	107.1	39.3	转化酶
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	251.0	62.76	Pt
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	334.7	167.4	Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O

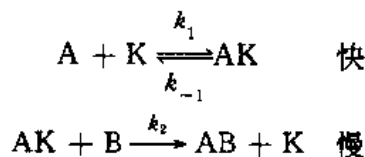
为了更清楚地表明催化剂通过改变反应机理来降低反应活化能的情况，我们以反应



为例来讨论。设在无催化剂时该反应为简单反应



当以 K 作催化剂时反应机理变为



A+B
 或 A
 物化
 A+
 快
 A+B → AB
 物化

则反应速率为

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 c_{AK} c_B$$

根据平衡假设

$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A c_K$$

代入前式,得

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_B c_K$$

因为在反应过程中催化剂浓度 c_K 为常数,所以将 c_K 与速率系数写在一起,即

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_K}{k_{-1}} c_A c_B$$

这就是有催化剂时的速率方程,可简写作

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_{\text{催}} c_A c_B$$

其中表观速率系数为

$$\begin{aligned} k_{\text{催}} &= \frac{k_1 k_2 c_K}{k_{-1}} \\ &= \frac{A_1 A_2 c_K}{A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2 - E_{-1}}{RT}\right) \end{aligned}$$

设催化反应的表现活化能为 $E_{\text{催}}$,则

$$E_{\text{催}} = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

图 12-30 画出了上述非催化反应和催化反应两种机理中能量变化的情况。由图可以看出:
① $E_{\text{催}} < E_{\text{非}}$, 由于活化能对速率影响很大,所以 $k_{\text{催}} \gg k_{\text{非}}$ 。更确切地说,非催化反应需要克服一个高大的能垒(即 $E_{\text{非}}$),而催化反应只需克服两个矮小的能垒;
② 当系统中有催化剂存在时,催化与非催化两种反应必同时存在,严格说总反应速率等于二者之和。但由于催化反应具有省能的机理,所以从统计观点来看,非催化反应的几率很小,反应按催化机理进行。设 $r_{\text{非}}$ 和 $r_{\text{催}}$ 分别代表非催化反应和催化反应的速率,则总反应速率为

$$r = r_{\text{非}} + r_{\text{催}} = k_{\text{非}} c_A c_B + k_{\text{催}} c_A c_B$$

即

$$r = (k_{\text{非}} + k_{\text{催}}) c_A c_B \quad (12-121)$$

因为 $k_{\text{催}} \gg k_{\text{非}}$, 即 $k_{\text{非}} + k_{\text{催}} \approx k_{\text{催}}$, 所以式(12-121)为

$$r = k_{\text{催}} c_A c_B = r_{\text{催}}$$

这表明,当系统中有催化剂存在时,应略掉非催化反应。

关于催化反应还有以下两点应该指出:①上述催化机理只是一般情况,也有少数催化反应是通过增大指前因子来加速反应的。曾发现有些催化反应活化能降低得不多,而速率却改变很大。有时也发现同一个反应在不同催化剂作用下进行,其活化能相差不大,而反应速率却相差很大。例如乙烯的加氢反应,若分别以 W 和 Pt 作催化剂,其活化能相等,但在 Pt 催化剂上的反应速率却大得多,这只能用指前因子 A 的增大来解释;②因为催化剂改变了化学反应的机理,所以催化反应与非催化反应可能有不同形式的速率方程,两者的

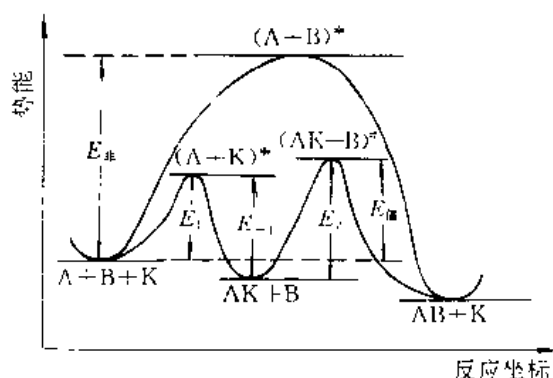


图 12-30 非催化机理(上)与催化机理(下)中的能量变化

反应级数可以不同。

三、催化剂的一般性质

1. 在反应前后,催化剂的数量和化学性质虽不变,但某些物理性质(例如光泽、颗粒度等)却有可能改变。例如 KClO_3 分解时所用的块状 MnO_2 催化剂,在反应之后变成了粉状。反应之后催化剂物理性质发生变化,是催化剂参与反应的有力证据;

2. 催化剂不可改变化学反应的方向和限度。也就是说,不能用催化剂解决热力学问题,这包括两个方面的内容:

(1) 催化剂不能使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应发生。因为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ddagger + RT \ln J$$

其中活度积 J 只取决于反应物和产物的状态而与催化剂无关,所以催化剂不可能将 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应变成 $\Delta_r G_m < 0$ 。因此,当为一个反应寻找催化剂之前,首先应估算在该条件下这个反应在热力学上是否可行。若在热力学上是不可能发生的化学反应,寻找催化剂是徒劳的;若在热力学上是可能的,表明是由于动力学因素使反应不能发生,此时才可能通过寻找合适的催化剂使反应以可观的速率进行。

(2) 催化剂不能改变化学反应的平衡位置,只能缩短达到平衡所需的时间。也就是说,催化剂能明显提高反应速率,却不能改变平衡常数。由 $k_1/k_2 = K^\ddagger (c^\ddagger)^{\sum \nu_i}$ 和 $k_1/k_2 = K^\ddagger (p^\ddagger/RT)^{\sum \nu_i}$ 可知,既然催化剂不能改变 K^\ddagger ,那么它就应当对正反应(k_1)和逆反应(k_2)都有加速作用,因此,正反应的催化剂在同样条件下也必然是逆反应的催化剂。事实正是如此,许多脱氢催化剂同时也是加氢催化剂。这一规律为寻找一些难于进行实验的反应的催化剂提供了方便。例如 CO 与 H_2 在高压下合成 CH_3OH 的反应是一个很有经济价值的反应,若在高压下进行催化剂实验,操作难度较大,但若找到在常压下促使甲醇分解反应的催化剂,实验就容易得多。

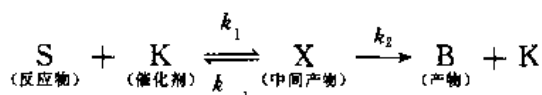
3. 催化剂具有特殊的选择性。催化剂的选择性具有两方面的含义:第一,不同类型的反应需要选择不同的催化剂。即使是同一类反应,其催化剂也不一定相同,例如 SO_2 的氧化用 V_2O_5 作催化剂,而乙烯氧化却用 Ag 作催化剂;第二,同一种催化剂只能对一个或少

数几个反应具有催化作用。也就是说,当我们说某物质是催化剂时,是对某个反应而言的,因为它对其他反应并无催化作用。催化剂的这种性质常使寻找催化剂变得困难,但人们也常利用这种选择性来抑制副反应。

* 第十一节 均相催化反应和酶催化反应

一、均相催化反应

在均相催化反应中,往往把反应物称为底物,用 S 表示。对较简单的均相催化反应 $S \rightarrow B$,一般可将其机理模式化为



其反应速率

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_X$$

由稳态假设

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_S c_K - k_{-1} c_X - k_2 c_X = 0$$

解得

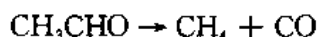
$$c_X = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_S c_K$$

代入速率方程,得

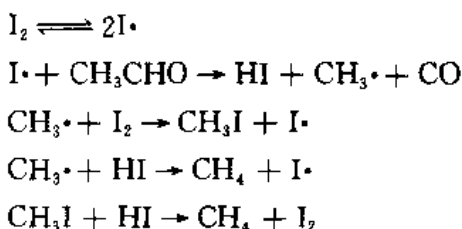
$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_S c_K \quad (12-122)$$

所以,对均相催化反应的数学处理,与本章第八节所介绍的复杂反应的处理方法相同。

若均相催化反应发生在气相中,则称气相催化反应,例如乙醛热分解反应



若用碘蒸气作催化剂,即可大大加速此反应,其机理可能为



真正典型的气相催化反应为数不多。

若均相催化反应发生在溶液中,则称液相催化反应,其中以酸碱催化反应和配位催化反应为最多,以下分别加以简单的介绍。

(1) 酸碱催化反应

酸碱催化反应是溶液中最重要和最常见的一种催化反应。其中有的反应受 H^+ 催化,有的反应受 OH^- 催化,有的既受 H^+ 催化也受 OH^- 催化。

设溶液中的任意反应 $S \rightarrow B$, 当无催化剂时其速率方程为

$$r_0 = k_0[S] \quad (12-123)$$

当以 H^+ 作催化剂时, 据式(12-122), 反应速率为

$$r(H^+) = k(H^+)[S][H^+] \quad (12-124)$$

当以 OH^- 为催化剂时, 反应速率为

$$r(OH^-) = k(OH^-)[S][OH^-] \quad (12-125)$$

所以, 对任意酸碱催化反应, 速率方程可写作如下通式:

$$\begin{aligned} r &= k_0[S] + k(H^+)[S][H^+] + k(OH^-)[S][OH^-] \\ &= \left(k_0 + k(H^+)[H^+] + k(OH^-)[OH^-] \right) [S] \end{aligned}$$

于是速率系数 k 的通式可表示为

$$k = k_0 + k(H^+)[H^+] + k(OH^-)[OH^-] \quad (12-126)$$

其中 k_0 是非催化剂反应的速率系数, $k(H^+)$ 叫做酸催化系数, $k(OH^-)$ 叫做碱催化系数, 它们都只与温度有关。一般情况下并不是上述三项同时有贡献, 而是其中某一项起主要作用, 这取决于反应本身和溶液的 pH。利用这一规律可分别求得式中的 k_0 、 $k(H^+)$ 和 $k(OH^-)$ 。

若将溶液中的 H^+ 和 OH^- 的浓度之积写作 $K = [H^+][OH^-]$, 则式(12-126)可写作

$$k = k_0 + k(H^+)[H^+] + k(OH^-)K/[H^+] \quad (12-127)$$

此式表明, 对同一个反应, 在一定温度下速率系数 k 取决于 pH。在 298K 时, $K = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}$, 将不同类型的酸碱催化反应的 $\lg\{k\}$ -pH 关系画成示意图, 可得图 12-31 的曲线。其中曲线 a 是只受 H^+ 催化的反应, 这类反应在式(12-127)中无第三项。在曲线左端的斜线部分, $k(H^+)[H^+]$ 是主要的, 而水平部分 k_0 是主要的。由曲线的这两部分可分别求出 $k(H^+)$ 和 k_0 值。例如烷基原醋酸酯的水解即属于这种类型; 曲线 b 是只受 OH^- 催化的情形, 式(12-127)中无第二项, 曲线的水平部分 k_0 起主要作用, 右端斜线部分 $k(OH^-)K/[H^+]$ 占优势。例如亚硝酸酰胺的分解即属于这种类型; 曲线 c 和 d 是既受 H^+ 催化也受 OH^- 催化的反应。其中 c 存在水平段, 在强酸溶液中, $k(H^+)[H^+]$ 项占优势, 对应于左端斜线部分。在强碱性溶液中, $k(OH^-)K/[H^+]$ 占优势, 对应于右端斜线部分。中间一段成水平直线, 表明在酸性或碱性不很强的情况下 k_0 项占优势, 所以这类反应的 $k(H^+)$ 和 $k(OH^-)$ 值都不很大。例如 α -葡萄糖变成 β -葡萄糖的旋光致变反应即属于这类反应; 而曲线 d 所代表的反应中, $k(H^+)$ 和 $k(OH^-)$ 都很大, 在任何情况下式(12-127)中的 k_0 项的贡献都可以忽略。如果 $k(H^+) = k(OH^-)$, 则在 $\text{pH} = 7$ 时速率系数有一极小值, 此时不能得到没有催化剂的速率系数 k_0 。例如酯的水解反应即属于这种类型。

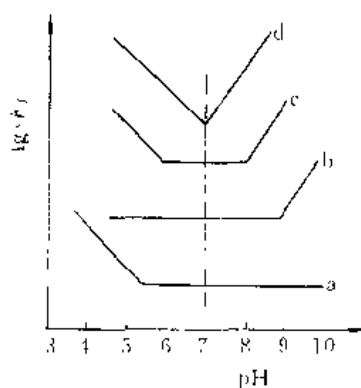
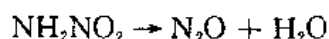
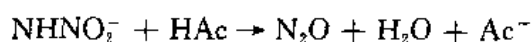
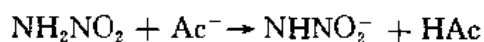


图 12-31 pH 对酸碱催化反应速率系数的影响

应该指出,溶液中的酸碱催化反应不只是以上几种情况。后来,Bronsted 又定义了广义酸和广义碱,即凡能提供质子 H^+ 的物质(即质子供体)都称为酸;凡能接收质子的物质(质子受体)都称为碱。例如未离解的 HAc 和 NH_4^+ 等都是酸,而 Ac^- 和 NH_3 等都是碱。这样,人们将除了 H^+ 和 OH^- 以外的酸性或碱性物质所催化的反应称为广义酸碱催化反应。不难理解,凡是反应物需要获得质子的反应,都可能被广义酸催化,而且其催化能力与其提供质子的能力成正比;同理,凡是反应物需要失去质子的反应,都可能被广义碱催化,而且其催化能力与其接受质子的能力成正比。例如,亚硝酸胺的分解反应



即可被 Ac^- 催化,其机理为



显然这是个广义碱催化的例子。

(2) 配位催化反应

配位均相催化近几十年来有了较大的发展,催化剂是以过渡金属的化合物为主体的。在配位催化过程中,或者催化剂本身是配合物,或是反应历程中催化剂与反应物生成配合物。因此,在研究配位催化反应时,除了利用前面介绍过的催化作用基本规律外,还需要应用配合物化学的理论和方法。

由于配位催化具有速率高、选择性好的优点,目前已在聚合、氧化、异构化、羟基化等反应中得到广泛应用。

二、酶催化反应

酶是一种蛋白质分子,是由氨基酸按一定顺序聚合起来的大分子,有些酶还结合了一些金属,例如:催化 CO_2 分解的酶中含有铬,固氮酶中含有铁、钼、钒等金属离子。

许多生物化学反应都是酶催化反应。由于酶分子的大小约为 $3\sim 100nm$,因此就催化剂的大小而言,酶催化反应处于均相催化与复相催化之间。

酶催化反应具有以下四个特点:

(1) 具有高选择性。就选择性而言,酶超过了任何一种人造催化剂。例如脲酶仅能催化尿素转化为氨和二氧化碳的反应,而对其他任何反应都无催化作用。

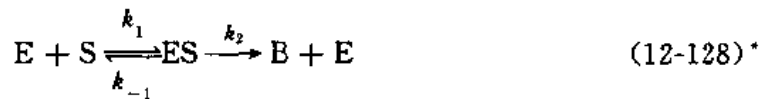
(2) 具有高效性。就催化效果而言,酶比一般的无机或有机催化剂高得多,有时高出成亿倍,甚至十万亿倍。例如,一个过氧化氢分解酶分子,能在 $1s$ 内分解十万个过氧化氢分子;而石油裂解中使用的硅酸铝催化剂,在 $773K$ 时约 $4s$ 才分解一个烃分子。

(3) 催化条件容易满足,一般在常温常压下即可。例如,工业合成氨反应必须在高温、高压下的特殊设备中进行,且生成氨的效率只有 $7\%\sim 10\%$;而在植物茎部的固氮酶能在常温常压下固定空气中的氮,且将它还原成氨。

(4) 催化机理复杂。其具体表现为酶催化反应的速率方程复杂,对酸度和离子强度敏感,与温度关系密切等。这就增加了研究酶催化反应的困难性。

目前,酶催化的研究是个十分活跃的领域,但至今酶催化理论还很不成熟,就连应该如何模拟自然界的生物酶催化剂,还是当前的一大课题。

最简单的酶催化机理是 Michaelis 和 Menton 提出来的,他们将这种催化机理简化成与均相催化机理相似。对反应 $S \rightarrow B$,主要步骤是反应物 S 先与酶 E 生成配合物 ES ,然后 ES 分解为产物



显然,整个催化反应速率为:

$$r = k_2 c_{ES} \quad (12-129a)$$

根据稳态假设

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0$$

解得
$$c_{ES} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_E c_S \quad (12-129b)$$

其中 c_E 是反应过程中酶的浓度。通常我们知道的是反应前系统中酶的浓度 $c_{E,0}$,反应过程中一部分酶以配合物 ES 形式存在,所以 c_E 具体为多大是不知道的。酶作为催化剂,用量很少,浓度 $c_{E,0}$ 很小,所以不能用 $c_{E,0}$ 来近似 c_E 。根据关系

$$c_{E,0} = c_E + c_{ES}$$

$$c_E = c_{E,0} - c_{ES}$$

代入式(12-129b),得

$$c_{ES} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} (c_{E,0} - c_{ES}) c_S$$

解得

$$c_{ES} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_{E,0} c_S}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_S}$$

此式用 $c_{E,0}$ 和 c_S 表示出配合物浓度,将此式代入速率方程(12-129a)

$$r = \frac{\frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2} \cdot k_2 c_{E,0}}{1 + \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2}} = \frac{k_2 c_{E,0}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 c_S} + 1}$$

为书写方便,令

$$k_2 c_{E,0} = a \quad (12-130)$$

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M \quad (12-131)$$

则 a 和 K_M 都是常数,代入前式,得

$$r = \frac{a}{1 + (K_M/c_S)} \quad (12-132)^*$$

由式(12-129a)和(12-130)可知, a 是当 $c_{ES} = c_{E,0}$ (即系统中的酶全部以 ES 形式存在)时的反应速率,且该速率为反应的最大速率,即 $c_{ES} = c_{E,0}$ 时,

$$a = r_{max} \quad (12-133)$$

这就是常数 a 的物理意义。

均相催化
均相催化
酶
酶反应

由式(12-132)可知,当 $c_s = K_M$ 时

$$r = \frac{a}{2}$$

即

$$r = \frac{r_{\max}}{2}$$

反过来,此式可叙述为: K_M 是当反应速率为最大速率的一半时系统中反应物的浓度。 K_M 与 a 一样,在一定温度下是一个特性常数,并被命名为 Michaelis 常数。若将 r 对 c_s 画图,得一曲线, a 和 K_M 的物理意义在图 12-32 中可以看出。

为了求常数 a 和 K_M ,将式(12-132)两端取倒数,得

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{a} \frac{1}{c_s} + \frac{1}{a} \quad (12-134)$$

此式表明,只需根据实验数据将 $1/r$ 对 $1/c_s$ 作图,即得一直线,该直线的斜率等于 K_M/a ,截距等于 $1/a$,从而求得 a 和 K_M 。这种方法是 Lineweaver 和 Burk 提出的,所以曲线 $1/r-1/c_s$ 通常称为 Lineweaver-Burk 图,如图 12-33 所示。

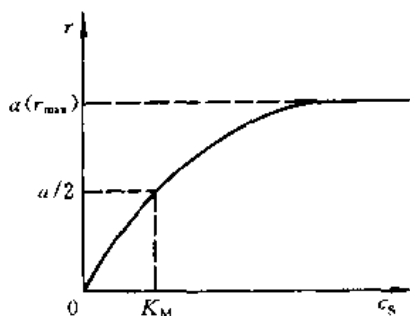


图 12-32 a 和 K_M 的物理意义

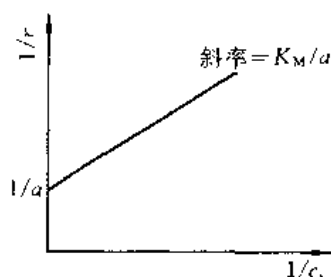


图 12-33 Lineweaver-Burk 图

实际上,上述酶催化反应机理过于简化,即使最简单的酶催化反应也比上述情况复杂得多,且在机理中还存在着多种阻化历程。因此,彻底搞清一个酶催化反应的机理,是一件不容易的工作。

均相催化和酶催化虽然具有高效率、高选择性等优点,但催化剂不易回收和循环利用。由于这个原因,目前均相催化和酶催化还远不如复相催化应用广泛。

第十二节 复相催化反应

复相催化在化学工业中所占的地位比均相催化重要得多。最常见的复相催化是催化剂为固体而反应物为气体或液体。特别是气体在固体催化剂上的反应,最重要的化学工业部门如合成氨、硫酸工业、硝酸工业、原油裂解工业及基本有机合成工业等,几乎都属于这种类型的复相催化。为此,迄今人们对气-固复相催化做了大量的工作,得到了相当丰富的实践经验。但由于复相催化系统本身比较复杂,影响因素也比较多,因此至今不仅还未建立一个比较统一的复相催化理论,而且关于如何建立这种理论尚未取得一致意见。本节就

气-固催化的基本知识予以简单介绍。

一、催化剂的活性与中毒

关于固体催化剂的选择、制备、使用及再生等,人们已经积累了大量的经验,并对许多金属催化剂、半导体催化剂和绝缘体催化剂的催化原理给予了部分定性的解释。下面就使用固体催化剂过程中人们所关心的两个问题,即催化剂的活性与中毒,分别予以说明。

1. 催化剂的活性

在使用固体催化剂时,人们常用催化活性(简称活性)来表示催化剂的催化能力。但活性的表示方法却不相同,在工业上常用单位质量的催化剂在单位时间内所生产出产品的质量来表示。设 a 代表催化剂的活性, m_c 和 m_p 分别代表所用催化剂和生产出的产品的质量,则

$$a = \frac{m_p}{t m_c} \quad (12-135)^*$$

这种表示方法意义直观,使用方便。

科学研究表明,固体催化剂的催化作用是通过其表面来实现的,而且表面的性质对催化过程起决定作用,为了反映这种催化原理,在科研工作中将催化剂的活性表示为

$$a = \frac{k}{A} \quad (12-136)^*$$

其中 k 是催化反应的速率系数, A 是所用催化剂的表面积。

在实际使用过程中,催化剂的活性是随使用时间而变化的,若将这种变化关系画成曲线,称为催化剂的生命曲线(图 12-34)。通常将催化剂活性的这种变化过程分为三个时期:

(1) 成熟期。在开始使用时,催化剂活性逐渐增大,经过一段时间后活性达到最大,此时称催化剂达到成熟,这段时间称为成熟期。

(2) 稳定期。待催化剂成熟后,活性先稍有下降,然后维持不变,称稳定期。这段稳定期的长短叫做催化剂的寿命。一个催化剂的寿命取决于催化剂本身的性质与使用的条件,有的只有几分钟,而有的可达数年之久。

(3) 老化期。当稳定期过后,催化剂活性便逐渐下降,这种现象称为催化剂老化。当催化剂开始老化之后,活性即将消失,此时应该进行再生处理,若不能再生则应该弃旧换新。

影响固体催化剂活性的因素主要有以下三个:

(1) 制备方法。固体催化剂都具有巨大的比表面,因此通常呈多孔结构,制备过程的温度等操作条件会直接影响催化剂的活性。

(2) 分散程度。通常分散度越大,活性越大。

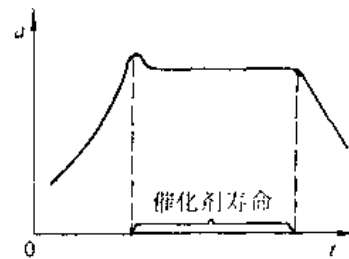


图 12-34 催化剂的生命曲线

(3) 使用温度。由于温度会影响催化剂的表面结构,所以一般催化剂都有适宜的使用温度范围,温度过高或过低都会使活性降低。

2. 催化剂的中毒现象

有时反应系统中含有少量杂质就能使催化剂的活性严重降低甚至完全丧失,这种少量的杂质称为催化毒物,这种现象称为催化剂中毒。例如合成氨原料中的 O_2 , $H_2O(g)$, CO , CO_2 , C_2H_2 , PH_3 , As , S 及其化合物等都是催化剂 Fe 的毒物。

中毒现象可分为暂时中毒和永久中毒两类。暂时中毒后,只要不断用纯净的原料气吹过中毒催化剂的表面,即可除去毒物,使催化剂活性重新恢复。例如合成氨中的 O_2 , H_2O , CO , CO_2 等都属于造成暂时中毒的毒物;永久中毒的催化剂不可用上述方法恢复活性,必须用化学方法方能除去毒物。例如合成氨中的 S 和 PH_3 即属于这种类型。

固体催化剂的催化作用是通过其表面来实现的。实际上催化毒物是一些极易被催化剂表面吸附的物质,一旦表面被毒物占据,催化剂便失去活性。可以推想,暂时中毒现象属于物理吸附;而永久中毒现象则属于化学吸附,由于毒物分子与催化剂表面分子以化学键力相结合,所以吸附强度要比物理吸附大得多,这就是永久中毒的催化剂比暂时中毒的催化剂难于恢复活性的原因。

了解催化剂的活性和中毒现象之后,就不难理解应如何评价催化剂的优劣。一个优秀的催化剂,当然要具备多方面的条件,但一般来说,除了易于制备,成本低廉以外,主要有三个条件:①催化活性高,选择性好;②使用寿命长,容易再生;③有较高的抗毒物能力。

* 二、催化剂表面活性中心的概念

上面曾提到,固体催化剂的催化作用是通过其表面来实现的,但是并没有涉及固体催化剂究竟是如何加速反应的这一根本问题。这是个催化理论问题。几十年来,人们总结了有关气-固催化的丰富感性材料,在此基础上也提出过不少的催化理论,但是每一种理论都只能解释一部分复相催化现象,而且这些理论对复相反应机理尚存在不同的看法。本书不去逐一介绍各种催化理论,主要介绍对复相催化的共同认识,特别是关于表面活性中心的概念。

大量的实验事实表明,固体催化剂的活性与表面性质有关。各种各样的气-固催化反应,其具体情况千差万别,但每一种催化剂都对至少一种反应物具有明显吸附作用,这就是气-固催化的共性。进一步分析便会发现,如果这种吸附属于化学吸附才是更合理的。这是由于在化学吸附中被吸附的反应物分子与催化剂表面发生了类似化学反应的相互作用,即形成了表面化合物,使反应物分子发生了变形,因而使反应物分子的化学活性由于吸附显著的升高,从而加速了反应的进行。

Taylor(泰勒)于 1926 年提出,催化剂表面是不均匀的,其中只有一小部分叫做表面活性中心的地方吸附了反应物之后才有催化作用。这一观点被后来的大量实验所证明。吸附热的测定结果表明,在吸附的开始阶段,吸附热很大,随后逐渐减小。这说明催化剂表面的吸附能力是不均匀的,那些优先吸附的地方的化学吸附能力特别强,其他地方化学吸附能力较弱甚至不能化学吸附。这些吸附能力特别强的地方,实际上就是 Taylor 所说的表

面活性中心。化学吸附首先在这些活性中心的位置处发生,这些位置一般来说也具有较高的催化活性。催化剂的中毒实验有力地支持了这种论点,因为人们发现只需极少量的催化毒物就能使催化剂的活性大大降低甚至全部丧失。可是如果把这些催化毒物铺在催化剂表面上,只不过覆盖了催化剂表面的一小部分。这就证明并不是整个催化剂表面都有活性,只一小部分表面才有活性,即表面活性中心。催化毒物只要将占催化剂表面一小部分的这些活性中心全部盖住即可使催化剂的活性丧失。

在固体催化剂表面存在活性中心这一概念目前已被人们所公认。致于更深一步的问题,例如活性中心是催化剂表面的什么位置?它的结构如何?活性中心是固定不变的还是可以移动的等,现在还有不同的看法。Taylor 在提出表面活性中心概念的同时,曾认为固体的棱上和其他表面上的突出部分是活性中心,原因是这些位置处的价键具有较大的不饱和性。这一观点至今尚未找到足够的实验证据。

三、气-固复相催化反应的一般步骤

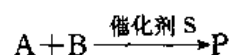
气-固催化反应的具体机理可能是复杂的,而且不同的反应其机理并不相同,但一般来说,气-固催化反应过程可分作五步:

1. 反应物分子扩散到催化剂表面。
2. 反应物被催化剂表面吸附。这一步属于化学吸附,若有两种反应物,可能是两种都被吸附,也可能只有一种被吸附。
3. 被吸附分子在催化剂表面上进行反应。这一步称作表面反应。这种表面反应可能发生在被吸附的相邻分子之间,也可能发生在被吸附分子和其他未吸附的分子之间。催化剂表面是这一步骤进行的场所。
4. 产物分子从催化剂表面脱附。
5. 产物分子扩散离开催化剂表面。

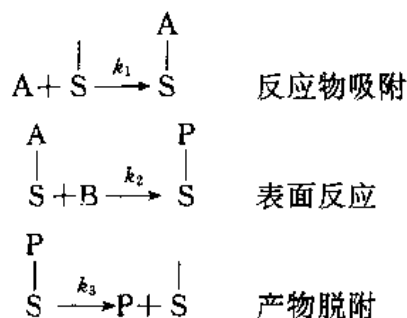
以上五个步骤构成了气-固催化反应的全过程。这五步实际上是五个阶段,每一步又都有它自己的机理。其中1和5是扩散过程,所以属于物理过程;2,3和4三步都是反应分子在表面上的化学变化,通称为表面化学过程,是复相催化动力学所研究的重点内容。

显然,以上各步都影响催化反应的速率。若各步的速率差别较大,则最慢的一步就决定了总反应速率。如果扩散过程的速率最慢,称为扩散控制反应,在这种情况下,首先应当选择有利于扩散进行的反应条件,以使扩散速率加快。相反,此时在提高催化剂活性上所作的努力对加快反应速率是无济于事的。但是,如果表面化学过程中的某一步最慢,称为动力学控制反应,则必须通过提高催化剂活性来解决。以下只讨论动力学控制反应。

例如气-固催化反应

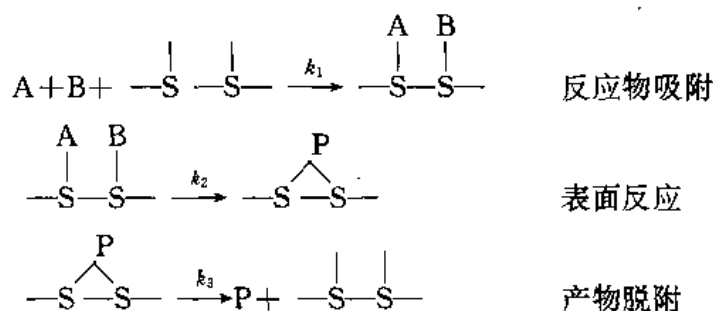


若只有 A 被催化剂表面吸附,则反应历程写为:



其中 $\overset{|}{S}$ 代表表面活性中心, 即空白表面; $\overset{A}{|}{S}$ 和 $\overset{P}{|}{S}$ 为表面化合物, 都是中间产物, 也可将它们分别理解为被 A 和 P 覆盖的催化剂表面。

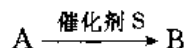
若 A 和 B 均被催化剂表面吸附, 则写作:



* 四、催化作用与吸附的关系

由以上气-固催化反应历程可知, 催化反应与催化剂表面对反应物的吸附紧密相关。在表面化学过程的三个步骤中, 反应物吸附是第一步, 所以吸附情况必对后面步骤产生影响, 进而影响整个催化反应。一般说来, 吸附本身主要从两个方面影响催化作用: 一是吸附速率, 吸附速率越高, 在单位时间内为表面反应提供的反应物越多, 对催化反应有利。反之, 对催化反应不利; 二是吸附强度, 吸附强度过大, 则形成的表面化合物稳定性高, 从而使表面反应难以进行。若吸附强度过小, 则被吸附分子重新脱附回到气相中的几率增加, 减小了表面化合物的浓度, 从而使表面反应减速。可见, 吸附强度过大或过小都对催化反应不利。原则上讲, 要求催化剂对反应物有较快的吸附速率, 同时具有适中的吸附强度。

催化反应的速率与吸附的速率和强度有关, 若不满足以上要求, 则吸附过程将成为影响反应速率的主要障碍。但在对一个催化反应进行动力学处理时, 具体可能遇到以下四种情况: ①表面反应是决速步; ②反应物的吸附是决速步; ③产物的脱附是决速步; ④不存在决速步。以下通过一个简单的气-固催化反应

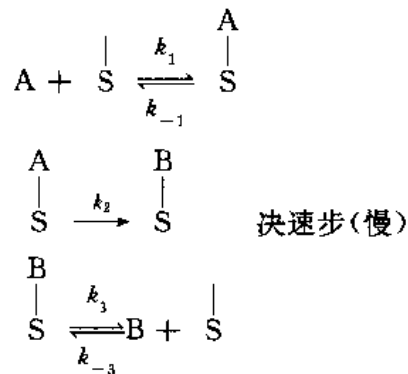


分别讨论在以上四种情况下如何导出催化反应的速率方程以及吸附情况对速率方程的影响。

(1) 表面反应是决速步

由于表面反应速率比其他步骤慢得多, 所以相对于表面反应而言, 其他步骤均近似保

持平衡,于是催化历程写作



在动力学中,可将催化反应中的每一步都当作反应处理,且将质量作用定律推广到表面过程,因此催化反应速率可表示为

$$r = k_2 \theta_A \quad (12-137)$$

其中 θ_A 是 A 在催化剂表面的覆盖率,它实际上表示表面化合物 A—S 的浓度大小,因此也称为表面浓度。显然 θ_A 是步骤 1 中吸附平衡时的表面覆盖率,根据 Langmuir 吸附方程

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (12-138)$$

其中 b_A 是吸附系数, $b_A = k_1/k_{-1}$, 在一定温度下为一常数。由于产物 B 的脱附很快,此处假定 B 对 A 的吸附无影响。将式(12-138)代入(12-137),得

$$r = k_2 \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (12-139)$$

其中 k_2 和 b_A 为常数,反应物的压力 p_A 可以测量。此式即表面反应为决速步时上述催化反应的速率方程。

① 若反应物 A 在催化剂表面的吸附程度很小,则 b_A 很小, $b_A p_A \ll 1$, $1 + b_A p_A \approx 1$, 此时式(12-139)变为

$$r = k_2 b_A p_A$$

即

$$r = k p_A$$

这表明反应为一级。这是由于当 A 的吸附程度很小时,表面化合物 A—S 在表面上的浓度很小,当气相中 p_A 增大时,步骤 1 的吸附平衡右移,结果使 A—S 的表面浓度增大,从而加快了表面反应速率,即表现为 r 与 p_A 成正比。例如反应 $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Au}} 2\text{NO} + \text{O}_2$ 和 $2\text{HI} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2 + \text{I}_2$ 即属于这种情况。可这两个气相反应在无催化剂时都是典型的二级反应。

② 若反应物 A 在催化剂表面的吸附程度很大,则 $b_A p_A \gg 1$, $1 + b_A p_A \approx b_A p_A$, 此时式(12-139)变为

$$r = k_2$$

即反应为零级。这是由于当 A 的吸附程度很大时,表面几乎达到饱和,气相中压力 p_A 的变化几乎不影响 A—S 的表面浓度,所以速率几乎不受 p_A 影响。例如反应 $2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{W}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 和 $2\text{HI} \xrightarrow{\text{Au}} \text{H}_2 + \text{I}_2$ 即属于这类反应。由以上可以看出,同是 HI 的气相分解反应,以 Pt 为催化剂时为一级,而以 Au 为催化剂时为零级,这是由于 HI 在两个固体表面的吸附

不同所致。HI 在 Pt 上的吸附程度小,而在 Au 上的吸附程度大。

③ 若反应物 A 在催化剂表面的吸属于中等程度,式(12-139)不能进一步变化,即反应无级数可言。但实验结果表明,在中等程度吸附时,反应有时表现为分数级数,这是由于这种吸附往往服从 Freundlich 吸附等温式(11-60)的缘故。例如反应 $2\text{SbH}_3 \xrightarrow{\text{Sb}} 2\text{Sb} + 3\text{H}_2$ 即属于这种类型,其反应级数 $n=0.6$ 。

以上讨论的几种情况,都是假定产物 B 不影响反应物 A 的吸附。如果这种假定不成立,即相对于 A 来说,B 在催化剂表面上的吸附不可忽略,此时 A 和 B 同时在表面上吸附。据 Langmuir 混合吸附方程

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

其中 p_B 代表产物分压, b_B 为产物吸附系数,代入式(12-137),得出速率方程

$$r = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (12-140)$$

与式(12-139)相比可以看出,当产物被表面吸附时会降低反应的速率,这是由于 B—S 占据了部分表面,使得 A—S 的表面浓度降低,因而阻碍了催化作用,阻碍作用的大小取决于 $b_B p_B$ 相对于 $(1 + b_A p_A)$ 的大小。

若产物吸附程度很大,且反应物吸附程度较小,则 $1 + b_A p_A + b_B p_B \approx b_B p_B$,则式(12-140)变为

$$r = \frac{k_2 b_A p_A}{b_B p_B}$$

简写作

$$r = k \frac{p_A}{p_B} \quad (12-141)$$

即对反应物为一级,对产物为负一级。

若产物和反应物的吸附程度都很大,而式(12-140)变为

$$r = \frac{k_2 b_A p_A}{b_A p_A + b_B p_B} \quad (12-142)$$

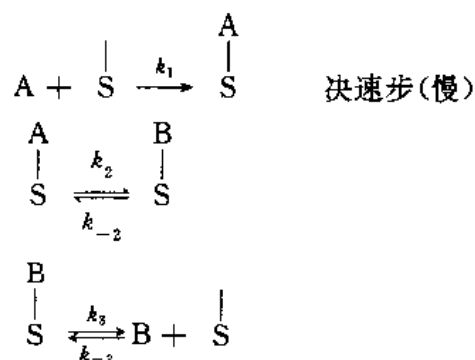
若产物为中等吸附,而反应物的吸附程度很小,则式(12-140)变为

$$r = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_B p_B} \quad (12-143)$$

式(12-141)~(12-143)都被一些由固体催化的气体分解反应(例如脱氢反应)的实验结果所证实。由此可知,同一个反应历程,在吸附情况不同时可得到不同的动力学规律,这一点在处理实验数据时应特别注意;另外实验测得的速率系数一般不等于表面反应的速率系数 k_2 ,而是包含吸附系数等其他常数,所以一般称 k 为表观速率系数,而测得的活化能也是表观活化能。

(2) 反应物的吸附是决速步

当反应物的吸附很慢,而表面反应和产物 B 脱附相对很快时,则 A 的吸附过程不可能平衡,而其后的快速步骤可近似保持平衡。此时,反应历程写作



则该催化反应的速率决定于 A 的吸附速率,即

$$r = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (12-144)$$

其中 θ_A 和 θ_B 分别为 A 和 B 对催化剂表面的覆盖率,即表面化合物 A—S 和 B—S 的表面浓度,所以 $(1 - \theta_A - \theta_B)$ 是表面空白率。但由于 A 的吸附不呈平衡,所以上式中的 θ_A 与 p_A 不服从 Langmuir 方程。设与 θ_A 相对应的 A 的平衡分压为 p'_A ,显然 p'_A 小于实际分压 p_A 。Langmuir 方程中的压力必须用平衡压力,所以

$$\theta_A = \frac{b_A p'_A}{1 + b_A p'_A + b_B p_B} \quad (12-145)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p'_A + b_B p_B} \quad (12-146)$$

由于产物脱附近似保持平衡,所以实际分压 p_B 近似等于平衡分压。另外,由于表面反应步骤也近似保持平衡,所以

$$\begin{aligned}
 k_2 \theta_A &= k_{-2} \theta_B \\
 \frac{k_2}{k_{-2}} &= \frac{\theta_B}{\theta_A}
 \end{aligned} \quad (12-147)$$

将式(12-145)和(12-146)代入上式,即得

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{b_B p_B}{b_A p'_A}$$

所以
$$p'_A = \frac{b_B k_{-2}}{b_A k_2} p_B \quad (12-148)$$

此式表明,平衡分压 p'_A 虽然不能直接测量,但它与 p_B 有关,此外它还与 A, B 吸附程度的相对大小(即 b_B/b_A)有关。

若将式(12-145)和(12-146)代入速率方程式(12-144),得

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + b_A p'_A + b_B p_B}$$

再将式(12-148)代入并整理得

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_2} + 1 \right) b_B p_B} \quad (12-149)$$

这就是反应物吸附为决速步时的速率方程。这个结果一方面反映出 A 吸附步骤的速率系数 k_1 对反应速率的决定作用,同时表明 B 的吸附程度会影响速率方程的形式。

若 B 的吸附程度很小, b_B 值很小, $1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_2} + 1\right) b_B p_B \approx 1$, 此时式(12-149)变为

$$r = k_1 p_A$$

即反应为一级。

若 B 的吸附程度很大, $1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_2} + 1\right) b_B p_B \approx \left(\frac{k_{-2}}{k_2} + 1\right) b_B p_B$, 此时式(12-149)变为

$$r = \frac{k_1 p_A}{\left(\frac{k_{-2}}{k_2} + 1\right) b_B p_B}$$

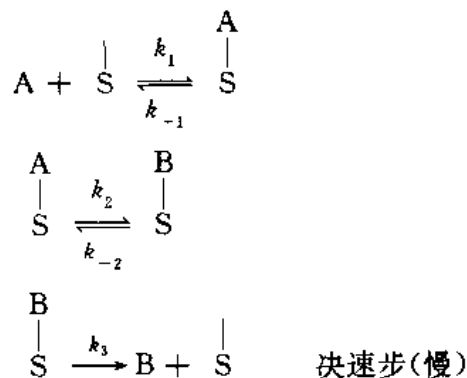
可简写成

$$r = k \frac{p_A}{p_B}$$

即反应对 A 为一级, 对 B 为负一级。

(3) 产物脱附是决速步

当产物 B 的脱附很慢, 而反应物吸附和表面反应都很快时, 除 B 的脱附之外其他步骤均近似保持平衡。反应历程写作



速率方程为

$$r = k_3 \theta_B \quad (12-150)$$

由于步骤 3 不处于平衡, 所以上式中的 θ_B 与系统中的实际分压 p_B 不服从 Langmuir 方程。设与 θ_B 相对应的平衡分压为 p'_B , 则

$$\theta_B = \frac{b_B p'_B}{1 + b_A p_A + b_B p'_B} \quad (12-151)$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p'_B} \quad (12-152)$$

因为表面反应步骤近似处于平衡, 所以

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\theta_B}{\theta_A}$$

将前面两式代入此式, 即得

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{b_B p'_B}{b_A p_A}$$

解得平衡分压

$$p'_B = \frac{b_A k_2}{b_B k_{-2}} p_A \quad (12-153)$$

此式表明, p'_B 值虽不可直接测量, 但它与反应物 A 的分压有关, 同时还与 A, B 吸附程度的相对大小有关。

将上式代入式(12-151), 得

$$\theta_B = \frac{\frac{b_A k_2}{k_{-2}} p_A}{1 + \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2}}\right) b_A p_A}$$

将此结果代入速率方程式(12-150), 得

$$r = \frac{\frac{b_A k_2 k_3}{k_{-2}} p_A}{1 + \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2}}\right) b_A p_A} \quad (12-154)$$

令 $K = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}}$, $K' = 1 + \frac{k_2}{k_{-2}}$, 则上式为

$$r = \frac{K b_A p_A}{1 + K' b_A p_A}$$

若 A 的吸附程度很小, $1 + K' b_A p_A \approx 1$, 上式简化为

$$r = K b_A p_A$$

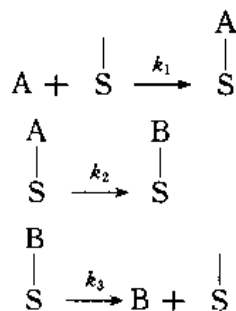
表明反应为一级; 若 A 的吸附程度很大, 前式简化为

$$r = \frac{K}{K'} = k$$

此时反应为零级。

(4) 无决速步

当各步骤速率相差不多时, 各步都不处于平衡, 此时都不考虑逆过程, 历程为



由于步骤都不处于平衡, 所以反应系统中的分压 p_A 和 p_B 都不是平衡压力。于是在处理这类反应时遇到的问题是不能用 Langmuir 方程表示 θ_A 和 θ_B 。为此, 动力学中借助于稳态假设, 即认为当反应稳定后, θ_A 和 θ_B 都不随时间而变化:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = 0 \quad (12-155)$$

由上面写出的催化步骤不难看出, 这种无决速步的催化过程相当于一个典型的单向连续反应。因此式(12-155)的意义是: 各步骤的速率完全相等。也就是说, 吸附、表面反应

和脱附,每一步的速率都等于反应速率。

由稳态假设

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_2 \theta_A = 0 \quad (12-156)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_2 \theta_A - k_3 \theta_B = 0 \quad (12-157)$$

由式(12-157)知 $\theta_B = \frac{k_2}{k_3} \theta_A$, 代入式(12-156)并整理得

$$\theta_A = \frac{k_1 k_3 p_A}{k_2 k_3 + k_1 (k_2 + k_3) p_A}$$

所以反应速率为

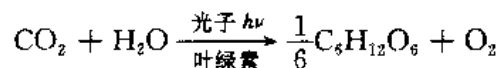
$$r = k_2 \theta_A = \frac{k_1 k_2 k_3 p_A}{k_2 k_3 + k_1 (k_2 + k_3) p_A} \quad (12-158)$$

此式表明,当反应压力很高或很低时这类反应的速率方程可表现为不同形式。这类问题已在前面讨论,此处不再赘述。

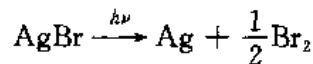
上面以反应 $A \xrightarrow{\text{催化剂}} B$ 为例讨论了在不同情况下如何对气-固催化反应进行动力学处理,同时讨论了吸附对催化反应过程的影响。这种处理方法本身尽管比较粗糙,步骤的拟定往往借助于近似或假定,但导出的结果已被一些实验事实所证实。反过来说,这种处理方法对于探讨反应机理是有帮助的。在动力学研究中,为了把建立的速率方程与实验数据相比较,常常要把得出的速率方程在特定条件下进行简化。若实验结果服从某一简化式,则可为研究反应机理和决速步提供有益的信息。

* 第十三节 光化学反应

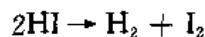
一部分化学反应是在光的作用下进行的,称为光化学反应。研究光化学反应规律的学科称为光化学。自然界中的光化学反应是很多的,例如,植物在光的作用下进行的光合作用,使二氧化碳与水反应生成碳水化合物和氧气:



照像机中胶片上发生的反应



光的照射是光化学反应进行的主要条件,它有许多特殊的规律。为了便于讨论,人们将其他反应称为热化学反应,但是同一个化学反应,有可能既是光化学反应同时又是热化学反应。例如 HI 分解



若在光的作用下进行,是光化学反应;若在加热条件下进行则为热化学反应。但在上述两种情况下,它们的机理不同,所遵循的规律也不相同。以前我们所讨论的都是热化学反应,本节主要介绍光化学反应与热化学反应的区别。

一、光化学基本定律

1. Grotthus-Draper 定律

只有被吸收的光才能引起光化学反应。意思是说,当一束光照射反应系统时,其中反射和透射的那部分光对反应来说是无效的,只有被反应物吸收的光才可能引起反应。该定律是 19 世纪提出来的,这个现在看来是理所当然的定律,在当时却需要很精密复杂的实验才能证明它的正确性。

2. Einstein 光化学当量定律

在光化学反应的初级过程中,一个反应物分子吸收一个光子而被活化。这个定律是 20 世纪初提出来的,是 Grotthus-Draper 定律的继续,它进一步指出,光化学反应由反应物分子吸收光子开始,而且一个反应物分子只吸收一个光子,结果是反应物分子被活化。

光是一种电磁辐射,设其振动频率为 ν ,则一个光子的能量为 $h\nu$,其中 h 是 Planck 常数,通常人们习惯用 $h\nu$ 代表一个光子,于是 Einstein 定律可写作



A^* 代表活化的 A 分子。严格讲,一个反应物分子吸收一个光子后,其电子运动由基态跃迁至高能态,所以 A^* 实际上是电子激发态分子。由于电子激发态分子是电子跃迁的结果,所以激发态中有未填满的电子轨道,这给发生化学反应提供了机会,因而电子激发态分子除了比基态分子富能以外,一般具有比基态分子较强的反应性能。

在光化学反应的初级过程中,每活化一个反应物分子需要吸收一个光子。因此,要活化 1mol 反应物,需要吸收 1mol 光子。若以 c 代表光速 $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,以 λ 代表光的波长,则 1mol 光子的能量为

$$\begin{aligned} h\nu L &= \frac{hcL}{\lambda} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 6.023 \times 10^{23}}{\lambda/\text{m}} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \frac{0.1196}{\lambda/\text{m}} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

通常把 1mol 光子的能量称为 1Einstein(爱因斯坦),它的值与光的波长有关,表 12-6 列出了一些光的 Einstein 值。

表 12-6 一些光的 Einstein 值

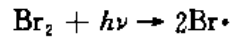
光的种类	λ/m	$\frac{1\text{Einstein}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	光的种类	λ/m	$\frac{1\text{Einstein}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$
红外	1.0×10^{-6}	11.96×10^4	蓝	4.7×10^{-7}	25.45×10^4
红	7.0×10^{-7}	17.08×10^4	紫	4.2×10^{-7}	28.48×10^4
橙	6.2×10^{-7}	19.29×10^4	紫外	3.0×10^{-7}	39.87×10^4
黄	5.8×10^{-7}	20.62×10^4	紫外	2.0×10^{-7}	59.80×10^4
青	5.3×10^{-7}	22.59×10^4	X-射线	1×10^{-10}	11.96×10^8

为了度量所吸收的光子对光化学反应所起的作用,引入量子产率的概念,量子产率 ϕ

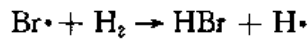
的定义

$$\phi = \frac{\text{起反应的反应物分子数}}{\text{吸收的光子数}} \quad (12-159)^*$$

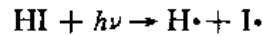
在光化学反应的初级过程,即光的吸收过程中,一个光子只能被一个反应物分子吸收。所产生的活化分子有两种可能:一种可能是通过放射出光子或与其他分子碰撞时释放能量等方式而“失活”;另一种可能是发生反应。因此,一个活化分子能否反应取决于以上两种可能中哪一个来得较快。在一个光化学反应中,如果初级过程之后的后继反应进行得很慢,这会使得许多已经活化的分子重新失活,这种反应的量子产率就小于1。例如,HBr的合成反应,在初级过程中 Br₂ 吸收光子后活化为自由基 Br·



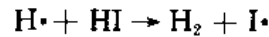
而后继反应



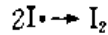
却是需要活化能较高的吸热反应,进行得较慢。在常温下该合成反应的量子产率只有0.01,即平均来说,吸收100个光子可使1个溴分子起反应。反之,如果初级过程的后继反应进行得很快或发生一系列的链支化等,则吸收一个光子结果使许多个反应物分子发生反应,于是这种反应的量子产率就大于1。例如,在光照下的碘化氢分解反应,在初级过程中 HI 吸收光子



而后继步骤



和



是两个非常快的反应,使得每吸收一个光子会使两个 HI 分子分解,所以量子产率 $\phi=2$ 。又例如在光照射下 HCl 的合成反应是一个光化链反应,其量子产率竟高达 10⁶ 之多。表 12-7 列出了一些气相光化学反应的量子产率。研究光化学反应的量子产率,常对确定反应机理提供有益的启示。

表 12-7 一些气相光化学反应的量子产率

反 应	$\lambda \times 10^7 / \text{m}$	ϕ	备 注
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	2.1	0.25	与压力有关
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	4.2	1	
$\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	2.5 ~ 3.1	1~100	温度在 100~400°C
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	2.07 ~ 2.8	2	
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	2.07 ~ 2.53	2	
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	4.0 ~ 4.36	约 10 ³	与温度和压力有关
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	4.0 ~ 4.36	直到 10 ⁶	随 $p(\text{H}_2)$ 而变,且与杂质有关

3. Beer-Lambert 定律

该定律描述溶液中的某物质对光的吸收情况,设吸收光的物质在溶液中的浓度为 c ,

溶液厚度为 l , 入射光强度为 I_0 , 透射光强度为 I , 见图 12-35。则该定律可表示为

$$I = I_0 \exp(-\epsilon lc) \quad (12-160a)$$

其中 I_0 代表 1s 入射到 1m^3 溶液中光子的量, I 的意义可类推。 I_0 和 I 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 ϵ 称为吸光系数, 单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, ϵ 值与系统的种类、温度和入射光的波长有关。

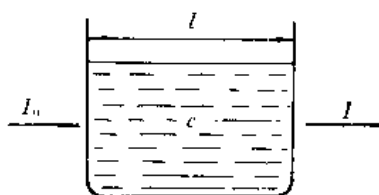


图 12-35 式(12-160a)中各量的意义

设溶液所吸收的光为 I_a , 则

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I \\ I_a &= I_0 [1 - \exp(-\epsilon lc)] \end{aligned} \quad (12-160b)$$

由此可以看出, 若保持入射光强度及溶液厚度不变, 则吸光物质的浓度 c 越大吸收的光就越多; 若保持入射光强度及浓度 c 不变, 则液层越厚吸收的光就越多。

二、光化学反应的特点

光化学反应是通过从环境中吸收光来进行的, 从能量角度来说, 系统吸收光时从环境中获得了能量。由热力学中关于功的定义, 在光的作用下系统与环境之间传递的这部分能量应该叫功, 而且是非体积功, 因此, 光化学反应是在环境做非体积功的条件下进行的过程, 这一点决定了光化学反应的如下特点:

1. 在等温等压下实际进行的光化学反应的 Gibbs 函数变不一定小于零。由热力学第二定律可知, 在等温等压条件下

$$\Delta G \leq -W'$$

其中 \leq 代表不可逆过程, 即实际有可能发生的过程, 所以, 对实际进行的光化学反应 $0 = \sum \nu_B \Delta G_B$, 上式为

$$\Delta_r G_m < -W' \quad (12-161)$$

此处 W' 是系统吸收光时从外界获得的非体积功, 据本书关于功符号的规定:

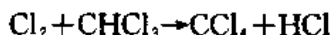
$$W' < 0$$

即

$$-W' > 0$$

所以 $-W'$ 具有正值, 于是式(12-161)的意义是说: 光化学反应的 $\Delta_r G_m$ 小于某个正数。所以光化学反应的 $\Delta_r G_m$ 可能小于零, 也可能大于零或等于零。事实已经证明, 有些 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应, 虽然在通常情况下不可能进行, 但在有光照射的条件下却是可行的。例如植物中的光合作用就是 Gibbs 函数增加的反应。

2. 光化学反应的速率受温度的影响较小。这是由于光化学反应所需要的活化能来自于吸收光, 而不依赖于分子间的激烈碰撞。例如, 光化学反应



机理为:





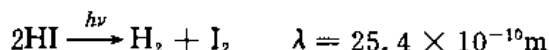
其中步骤(1)是真正的光化学步骤,它的活化能完全由 $h\nu$ 提供,所以该步骤与温度无关。步骤(2)~(4)实际上是三个热反应,但由于它们的活化能相对(1)而言要小得多,所以受温度的影响较小,因此整个反应受温度影响不大。由经验规则知,温度每升高 10K,一般热化学反应的速率系数增加 2~4 倍,而光化学反应的速率系数增加不超过 2 倍。

3. 光化学反应的动力学性质和平衡性质都对光有选择性,即与光的波长和强度有关,因此,用于热化学反应的动力学和化学平衡的处理方法,不可简单套用在光化学反应上。下面我们分别介绍这方面的问题。

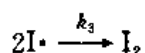
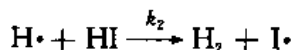
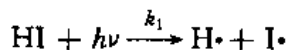
三、光化学反应的速率方程

光化学反应的速率方程同样靠实验进行测定。测定结果表明,光化学反应的速率与所吸收光的波长和强度有关。在一次实验中,一般只用具有一定波长的光,此时速率方程中总是含有吸光强度 I_a 。实际上,光化学反应的速率与光强度 I_a 有关主要是由于它的初级反应与光有关。所以要确定一个光化学反应的机理,其任务之一就是确定初级反应。通常,原子或分子光谱是确定初级反应的有力实验工具。在本章第八节所介绍的推测反应机理的基本方法同样适用于光化学反应。

由光化学反应的机理推导速率方程,与前面几节所介绍的方法基本相同,所不同的是初级反应的速率只取决于光强度 I_a (当光的波长确定时)。例如,光化学反应



的机理为:



由于反应 1 (初级反应) 中消耗 HI 的速率为 $k_1 I_a$, 其中速率系数 k_1 与光的波长有关; 反应 2 中消耗 HI 的速率为 $k_2 [\text{H} \cdot][\text{HI}]$, 所以 HI 的消耗速率为

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 I_a + k_2 [\text{H} \cdot][\text{HI}] \quad (12-162)$$

为了用容易测量的量表示 $[\text{H} \cdot]$, 利用稳态假设:

$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [\text{H} \cdot][\text{HI}] = 0$$

解得

$$k_2 [\text{H} \cdot][\text{HI}] = k_1 I_a$$

将此结果代入速率方程(12-162),

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k_1 I_a$$

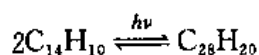
所以 HI 的光化学分解反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 的速率为

$$\frac{1}{-2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 I_a$$

这就表明,该反应的速率只决定于吸收光的强度 I_a ,且与 I_a 成正比。这与实验结果是一致的。对于其他的光化学反应,虽然反应速率与光强度不一定是正比关系,速率方程中也可能含有多种物质的浓度,但反应速率与光的波长和强度有关是一切光化学反应的共同特征之一。

四、光化学平衡

在对峙反应中,若反应的一方或双方是光化学反应,则该平衡就称为光化学平衡。在一定条件下反应达光化学平衡^①时,系统的组成不再随时间而变化。例如,在苯溶液中光化学平衡



其中正反应为光化学反应,其速率为

$$r_1 = k_1 I_a$$

逆反应为热化学反应,速率为

$$r_2 = k_2 [\text{C}_{28}\text{H}_{20}]$$

达平衡时,正、逆反应速率相等,即

$$\begin{aligned} k_1 I_a &= k_2 [\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}} \\ [\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}} &= \frac{k_1}{k_2} I_a \end{aligned} \quad (12-163a)$$

其中 $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}}$ 是平衡浓度。设反应由 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 开始且其初始浓度为 a , 则

$$\begin{aligned} [\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^{\text{eq}} &= a - 2[\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}} \\ [\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^{\text{eq}} &= a - \frac{2k_1}{k_2} I_a \end{aligned} \quad (12-163b)$$

根据平衡常数的物理意义^②

$$\begin{aligned} K^* &= \frac{[\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}}/c^*}{([\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^{\text{eq}}/c^*)^2} \\ \text{即} \quad K^* &= \frac{[\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}} c^*}{(a - 2[\text{C}_{28}\text{H}_{20}]^{\text{eq}})^2} \end{aligned} \quad (12-164)$$

将式(12-163a)代入并整理,得

$$K^* = \frac{k_1 k_2 c^* I_a}{(k_2 a - 2k_1 I_a)^2} \quad (12-165)$$

由以上推导结果,我们可以得出如下结论:

(1) 式(12-163a)和(12-163b)表明,光化学反应的平衡浓度与光的波长和强度有关。进一步说,光的波长和强度影响平衡组成。若用一定波长的光照射某反应系统,改变光强度会使平衡移动。

(2) 式(12-165)式表明,光化学反应的平衡常数与光的波长和强度有关。即使光的波

^① 其实此时系统所处的状态并非平衡态,而叫做光稳定状态。为了方便本书不再区别它们

^② 严格说式中的 K^* 不是平衡常数,而是光稳定状态时的相对浓度积,本书仍使用了“平衡常数”的名称。

长不变,光强度不同时 K^* 也将发生变化,因此光化学反应的平衡常数不只是温度的函数。

(3) 由于反应的标准摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^*$ 只与温度有关,而 K^* 并非只与温度有关,因而对于光化学反应,

$$\Delta_r G_m^* \neq -RT \ln K^* \quad (12-166)^*$$

这就是说,在第七章中定义的平衡常数不能用于光化学平衡。这是由于公式 $\Delta_r G_m^* = -RT \ln K^*$ 是从平衡时 $\Delta_r G_m = 0$ 推出来的,而在光化学平衡时 $\Delta_r G_m$ 不等于 0 而是 $\Delta_r G_m = -W'$ 。

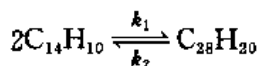
(4) 若将式(12-163a)代入式(12-164)的分母中,整理得

$$K^* (c^*)^{-1} = \frac{[C_{28}H_{20}]^{eq}}{\left(a - \frac{2k_1}{k_2} I_a\right)^2}$$

而由式(12-163a)知

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C_{28}H_{20}]^{eq}}{I_a}$$

若将以上两式进行比较,由于两式右端的分母不相等,所以对于光化学平衡



$$\frac{k_1}{k_2} \neq K^* (c^*)^{-1}$$

因此,对于任意的光化学平衡 $0 = \sum_B \nu_B B$,

$$\frac{k_1}{k_2} \neq K^* (c^*)^{\sum_B \nu_B} \quad (12-167)^*$$

由以上讨论可以看出,光化学反应是一类特殊的化学反应,不论动力学还是热力学,热化学反应的许多处理方法都不适用于光化学反应。

五、激光化学简介

1. 激光的特点

通常的光化学反应所使用的是一般强度的紫外线和可见光。近些年来激光技术的发展,使人们发现了许多新鲜现象,其中之一就是若用高强度的脉冲红外激光照射,一个复杂分子(如 SiF_4)可以同时吸收 20~40 个光子而分解。这就是说,经典的 Einstein 光化当量定律只有在光强度不很高时才是正确的。这一发现,为光化学的发展开拓了广阔的前景。

激光器中工作物质的众多微观粒子获得能量后处于高能激发态,其中某些粒子自发地回到低能级时便产生光子,在光子的刺激之下,这些高能态的粒子便整齐划一地产生受激辐射,这就是激光。由于激光中的大量光子与原来刺激它们的光子是同频率、同方向、同位相、同偏振的,所以激光与普通的光不同,具有一系列宝贵的特点。其中有两个与光化学有关:

(1) 高单色性

激光中的光子具有几乎完全相同的频率,这就决定了它的高单色性。通常人们制造的各种单色光源中单色性最好的是氪灯,其波长变化小子 $5 \times 10^{-13} \text{m}$,而激光的波长变化能小于 10^{-25}m ,其单色性比普通光源的提高了上亿万倍。

(2) 高强度性

由于激光的高单色性,能量集中在极窄的频率范围之内;由于光子的方向相同,使辐射能量集中在很小的空间范围之内;由于许多激光以脉冲形式释放能量,因而激光的能量在时间上高度集中。这些特点决定了激光的高强度性。例如,一台功率较大的红宝石超脉冲激光器所发生的激光相当于太阳表面亮度的一百万倍。

2. 红外激光化学的发展

人们将紫外、可见和红外波段的激光用于化学反应之后,引起了光化学的空前大革命。其中尤其具有重大意义的是红外波段激光的应用为光化学展现了一个全新的境界。红外激光化学反应具有以下三个鲜明的特点:

(1) 激发化学键的高选择性

化学反应实际上是破坏旧化学键,形成新化学键的过程。分子中的原子不停地相对振动着,不同的化学键振动的频率不同。在热化学反应中,随温度升高,分子中各化学键的振动幅度都增大,而首先遭破坏的总是其中键能最弱的化学键,因此,人们难以按照自己的意志有选择地破坏某些键而保留另一些键,使选择性地进行化学反应受到限制。红外激光的问世,为改变这种状况提供了条件,这是因为红外波段的频率与分子中的振动频率大致相符。当用一定频率的红外激光照射系统时,则反应分子中只有与红外激光频率相同的那个化学键才被迫发生共振,同时吸收多个光子而被激发到高的振动能级,从而使该键被削弱,表现出化学活泼性;分子中的其他化学键,不论其键能大小,均因其振动频率与所用激光的频率不同而不发生共振,从而基本上不被触动。这样,人们就可利用激光的高单色性和高强度性,选用合适的红外激光,按照自己的意志来实现所需要的化学反应。目前,已经制成多种红外激光器,其频率与 N-F , S-F , Si-H , B-H , P-H , C-O , O-H 和 N-H 等键的振动频率相同或相近,功率可达数十 $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$,足以引发化学反应,可能用来对上述各化学键进行选择性的激发。

(2) 输入能量的合理消耗

在热化学反应中,反应系统获得的能量,不可避免地同时用来增加分子的平动、转动和振动;就振动能量的增加而言,又不可避免地同时增加所有化学键的振动能量。这对于需破坏的那部分化学键来说,输入的能量中不少白白地浪费了。若利用合适频率的超脉冲红外激光,则将能量集中在那些所要破坏的化学键上。同时由于传能时间极短,可在 10^{-12}s 的间隔内完成,这就避免了经过分子碰撞而将键上的能量传走,因为在分子发生碰撞之前就已达到高度激发态而进行反应。

(3) 反应速率极快

实验证明,一般红外激光化学反应是以爆炸的速率进行,有些反应整个过程只需红外激光照射 10^{-5}s 就足够了。这是由于激光的高强度性所引起的。

基于上述特点,可以期望借助于红外激光技术多快好省地按照人的意志实现通常难于实现的化学反应,在常温常压下实现原在高温高压下才能实现或难于实现的化学变化

以及实现极快的反应等。

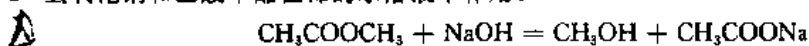
另外,激光技术还可为化学动力学的研究工作提供崭新的手段和方法。例如在本章第八、九节中提到的分子束实现技术和弛豫技术都与激光的应用有关。

由于激光本身具有许多宝贵的特点,随着技术的进一步发展,激光一定还会为微观动力学的研究提供新方法和新手段。可以预期,激光技术不仅将使化学反应机理等动力学微观过程的研究工作出现崭新面貌,还将为建立更具有科学性的反应速率理论奠定基础。这些将在化学动力学的发展中带来一个新的飞跃。

习 题

1. 反应 $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ 开始阶段近似为 1.5 级,在 $910^\circ C$ 时的速率系数为 $0.357 m^{3/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$, 计算 $C_2H_6(g)$ 的压力为 $13332 Pa$ 时的起始分解速率 $-d[C_2H_6]/dt$ 。

2. 氢氧化钠和乙酸甲酯在稀的水溶液中作用:



反应开始时,氢氧化钠和乙酸甲酯的浓度均为 $10.0 mol \cdot m^{-3}$, 温度保持在 $25^\circ C$ 。经过一段时间以后,甲醇和醋酸钠的浓度如下:

t/min	0	2	5	10	20	40	∞
$c/mol \cdot m^{-3}$	0	1910	3700	5410	7020	8250	10000

(1) 以浓度为纵坐标, 时间为横坐标, 绘制浓度-时间曲线;

(2) 从曲线上, 确定反应开始时, 10min 后, 30min 后的反应速率, 并说明反应速率的单位;

(3) 用解析形式(公式)表示浓度随时间的变化规律(二级反应);

(4) 根据这个公式, 计算 50% 乙酸甲酯反应所需要的时间。

3. 若某反应进行完全需要的时间是有限的, 且等于 c_0/k (c_0 为反应物的起始浓度), 则此反应为几级反应?

4. 某反应中, 反应物消耗掉 $3/4$ 所需要的时间是消耗掉 $1/2$ 所需时间的 2 倍, 反应的级数是多少? 若是 3 倍呢?

5. 高温气相反应 $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$ 是一级反应。若将二甲醚 $(CH_3)_2O$ 引入一个 $504^\circ C$ 的抽空容器内, 并在不同时刻测定系统压力, 得到如下数据:

t/s	390	777	1587	3155	∞
p/kPa	54.396	65.061	83.193	103.858	124.123

试用作图法求 $504^\circ C$ 时反应的速率系数 k 。

6. 在偏远的地区, 便于使用的一种能源是放射性物质, 放射性物质产生热, 它所产生的热量与核裂变的数量成正比。为了设计一种在北极利用的自动气象站, 决定使用一种人造放射性物质 Pa^{210} 的燃料电池 (Pa^{210} 的半衰期是 138.4d), 如果燃料电池提供的功率不允许下降到它最初值的 85% 以下, 那么多长时间就应该换一次这种燃料电池?

7. 把一定量的 PH_3 迅速引入 $950K$ 的已抽空的容器中, 待反应达到指定温度后(此时已有部分分解), 测得下列数据:

t/s	0	58	108	∞
p/Pa	34997	36344	36677	36850

已知反应为一级反应。求 PH_3 分解反应 $4\text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$ 的速率系数。

8. 某物质 A 与等量的物质 B 混合, 1h 后, A 作用了 75%。试问 2h 后 A 还剩余多少没有作用? 倘若反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ 的速率方程为 $-dc_A/dt = c_A^\alpha c_B^\beta$:

- (1) $\alpha=0.5, \beta=0.5$; $t_{1/2} = 1.414 \tau$
 (2) $\alpha=1.5, \beta=0.5$; $t_{1/2} = 1.11 \tau$
 (3) $\alpha=1, \beta=-1$.

9. 硝基氨 NH_2NO_2 在有碱存在时分解为一氧化二氮和水, 该反应是一级的。在 15°C 时将 $0.806 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 NH_2NO_2 放入容器中, 经 70min 后有 6.19mL 气体放出 (已换算成 15°C 和 103325Pa 下干燥气体的体积)。求 15°C 时该反应的半衰期。

10. 298K 时乙酸乙酯与 NaOH 的皂化反应, 反应的速率系数为 $6.36 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

- (1) 若起始浓度均为 $20 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求 10min 后的转化率; 24.1%
 (2) 若 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的起始浓度为 $10 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 NaOH 的起始浓度为 $20 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算若有 50% 的酯分解, 需多少时间?

11. (1) 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 1h 后 A 作用了 75%, 试求 2h 后 A 还剩余多少没有作用?

(2) 某二级反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 1h 后 A 作用了 75%, 试求 2h 后 A 还剩余多少没有作用?

12. 气相反应 $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$, 当 2.00mol 的 NO_2 与 3.00mol 的 F_2 在 0.4m^3 的反应釜中混合, 已知 27°C 时 $k = 0.038 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应的速率方程为 $r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$, 试计算反应 10s 后, NO_2 , F_2 , NO_2F 在反应器中的物质的量。

13. 如反应物的起始浓度均为 a , 反应级数为 $n (n \neq 1)$, 证明其半衰期通式为:

$$t_{1/2} = \begin{cases} \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1} k (n-1)} & (n \neq 1) \\ \frac{\ln 2}{k} & (n = 1) \end{cases}$$

式中 k 为速率系数。

14. 反应 $\text{OCl}^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{OI}^- + \text{Cl}^-$ 在不同起始浓度时测得反应速率如下, 试确定反应的速率方程。

$[\text{OCl}^-]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[\text{I}^-]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$[\text{OH}^-]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\frac{d[\text{OI}^-]}{dt}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
1.7	1.7	1000	0.175
3.4	1.7	1000	0.350
1.7	3.4	1000	0.350
1.7	1.7	500	0.350

15. 有人对反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 进行了研究, 开始 NO 和 H_2 的物质的量相等。采用不同的起始压力相应地有不同的半衰期:

起始压力 p_0/Pa	47196	45396	38397	33464	32397	26931
半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	81	102	140	180	176	224

试求该反应的级数。

16. 298K 时, 反应 $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ 实验测得如下数据, 其中 y 是 FeCl_3 的作用量:

t/min	1	3	7	11	40
$y/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	14.34	26.64	36.12	41.02	50.58

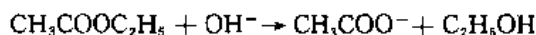
已知 SnCl_2 和 FeCl_3 的起始浓度分别为 $31.25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $62.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求:

(1) 该反应的级数 n ;

(2) 若 SnCl_2 和 FeCl_3 的起始浓度均为 $62.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 则起始反应速率为以上起始速率的 2 倍, 试求该反应对 FeCl_3 的级数 α 和对 SnCl_2 的级数 β ;

(3) 该反应的速率系数 k .

17. 乙酸乙酯在碱性溶液中的反应如下:



两种反应物的初始浓度均为 $64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. 在 25°C 时, 反应经不同时间后, 每次取样 25mL, 立即在样品中加入 $64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的盐酸以使反应停止, 多余的酸用 $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 NaOH 溶液滴定, 用去 NaOH 的体积列于下表:

t/min	0	5	15	25	35	55	∞
$V(\text{NaOH})/\text{mL}$	0.00	5.76	9.87	11.68	12.59	13.69	16.00

试分别用下述方法求反应级数 n 和速率系数 k :

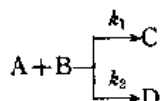
(1) 尝试法;

(2) 作图法;

(3) 半衰期法;

(4) 微分法.

18. 有一个平行反应



在温度 T_1 时 $k_1 < k_2$, 若指前因子 $A_1 < A_2$, 活化能 $E_1 > E_2$, 能否改变温度使 $k_1 > k_2$? 若 $A_1 > A_2$, $E_1 > E_2$ 呢?

19. 在不同温度时, 丙酮二羧酸在水溶液中分解反应的速率系数为:

Δ

$t/^\circ\text{C}$	0	20	40	60
$k \times 10^7/\text{s}^{-1}$	4.08	79.2	960	9133

(1) 以 $\ln(k)$ 对 $1/T$ 作图, 求反应的活化能;

(2) 求指前因子 A ;

(3) 求在 100°C 时该反应的半衰期.

20. 在 378.5°C 时, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 热分解为一级反应, 其半衰期为 363min, 活化能为 $217.570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 根据上述数据, 试估算在 450°C 时如欲使 75% 的 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 分解, 需多少时间?

21. 溴化乙烷的热分解反应是一级反应, 已知其速率系数为

$$k/\text{s}^{-1} = 3.8 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{229280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

试求:

(1) 其分解速率为每秒 1% 时的反应温度;

(2) 其分解率在 1h 内达 70% 时的温度。

22. 对峙反应 $D-R_1R_2R_3CBr \rightleftharpoons L-R_1R_2R_3CBr$, 若其正、逆向反应均为一级反应且半衰期均为 10min。今从 1.000mol 的 D-溴化物开始, 试问 10min 后可得到 L-溴化物若干?

23. 某连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 其中 $k_1 = 0.450 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.750 \text{ min}^{-1}$ 。在 $t=0$ 时, $c_B = c_C = 0$, $c_A = 1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(1) 求算 B 的浓度达到最大所需要的时间 t_{\max} ;

(2) 在 t_{\max} 时刻, A, B, C 的浓度各为多少?

24. 已知两个平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ 与 $A \xrightarrow{k_2} C$ 的活化能分别为 E_1 和 E_2 , 试证明 A 消耗过程的活化能 E 为:

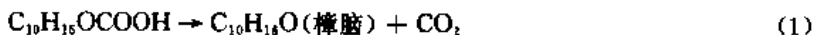
$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

25. 有某平行反应:



反应(1)和(2)的指前因子分别为 10^{13} s^{-1} 和 10^{11} s^{-1} , 其活化能分别为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今欲使反应(1)的速率大于反应(2)的速率, 试求最低需控制温度为若干?

26. 在 48°C 时, d-烯酮-3-羧酸 $C_{10}H_{16}O_2COOH$ 在无水乙醇中有平行反应:

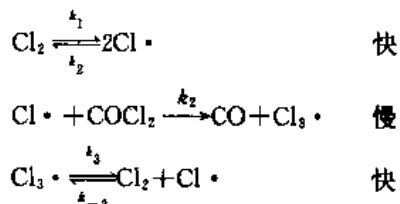


每隔一定时间从反应系统中取出 20mL 样品, 用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $Ba(OH)_2$ 滴定。与此同时, 在完全相同的条件下, 另外用 200mL $C_{10}H_{15}O_2COOH$ 的无水乙醇溶液进行平行实验, 每隔一定时间测量放出的 CO_2 的质量, 得到如下实验数据:

t/min	0	10	20	30	40	60	80
$V[Ba(OH)_2]/\text{mL}$	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
$m(CO_2)/\text{g}$	—	0.0841	0.1545	0.2095	0.2482	0.3045	0.3556

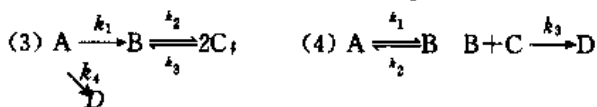
分别求算反应(1)和(2)的级数及速率系数。

27. 光气的热分解反应 $COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$ 的机理为:

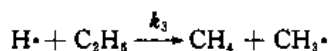
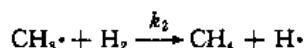
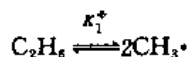


试证明反应的速率方程为 $d[Cl_2]/dt = k[COCl_2][Cl_2]^{1/2}$ 。

28. 由下列各反应的机理, 写出 $dc_A/dt, dc_B/dt, dc_C/dt, dc_D/dt$ 的表示式:



29. $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ 的反应历程可能是:



第一个反应服从平衡假设,且平衡常数为 K_1^* , $H\cdot$ 可作稳态处理。试证明:

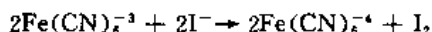
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{K_1^* p^*}{RT} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [H_2]$$

30. $C_2H_2(g)$ 的热分解反应是二级反应,其活化能为 $19.04 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$,分子直径为 $5 \times 10^{-10} m$ 。

(1) 计算 800K, 101325Pa 时,单位时间(s)单位体积(L)起作用的分子数;

(2) 计算该反应的 k (单位用 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)。

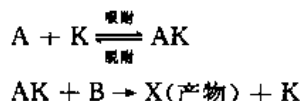
31. 已知二级反应



在 298K 时,活化 Gibbs 函数 $\Delta^\ddagger G_m = 75312 J \cdot mol^{-1}$,在 308K 时, $\Delta^\ddagger G_m = 76149 J \cdot mol^{-1}$,试计算 $\Delta^\ddagger H_m, \Delta^\ddagger S_m$ 及 298K 时的速率系数 k 。

32. 反应 $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 在无催化剂存在时,其活化能为 $184.1 kJ \cdot mol^{-1}$ 。在以 Au 作催化剂时,反应的活化能为 $104.6 kJ \cdot mol^{-1}$ 。若反应在 503K 时进行,如催化反应的指前因子比非催化反应的小 10^3 倍。试估算催化反应的速率系数是非催化反应速率系数的多少倍?

33. 有两个反应物 A(g) 和 B(g) 在某种催化剂 K 上反应,如果 B 不吸附,而 A 在固体催化剂表面被吸附,并服从 Langmuir 吸附等温式。其反应机理可表示为:



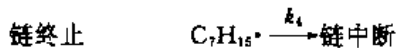
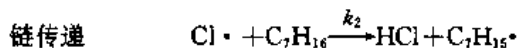
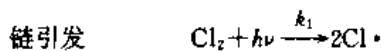
若表面反应为控制步骤。

(1) 试导出该反应的速率公式;

(2) 当 p_A 很大时,该反应为几级反应?

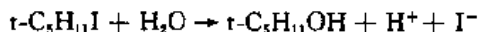
34. 丁二烯与氟在某一催化剂上进行氟化反应,已知氟在该催化剂上的吸附遵守 Langmuir 吸附等温式;丁二烯在该催化剂上的吸附遵守 Freundlich 等温式(即 $\Gamma = kp^{1/n}$),其中 $n=2$ 。假设氟和丁二烯在催化剂上的表面反应为控制步骤,试写出此反应的速率方程。

35. 如用汞灯照射溶解在 CCl_4 中的氯气和正庚烷(C_7H_{16}),由于 Cl_2 吸收了 I_1 的辐射,引起的反应如下:



试写出 $-d[Cl_2]/dt$

36. 在稀的水溶液中,叔戊烷基碘 $t-C_5H_{11}I$ 的水解反应:



为一级反应。现让此反应在一电导池中进行。

(1) 证明该反应的动力学方程为

$$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$

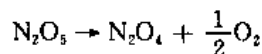
式中 G_0, G, G_∞ 分别为 $t=0, t, \infty$ 时溶液的电导。

(2) 在一次实验中,测得不同时刻反应系统的电导数据如下:

t/min	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	∞
$G \times 10^3/\text{S}$	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

试求算反应的速率系数。

37. 在 20°C 时, N_2O_5 的气相分解反应为:

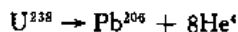


其分压降低速率为 $-\text{dln}[p(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{Pa}]/\text{dt} = 0.001\text{min}^{-1}$; 分解所得的 N_2O_4 又继续分解,



此反应很快可建立平衡,其平衡常数 $K^* = 0.09079$ 。如果在一密闭容器中盛 N_2O_5 , 在 20°C 时起始压力为 133.3kPa , 在 350min 以后, 试问 $\text{N}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}_2$ 和 O_2 的分压各为多少?

38. 已知每克陨石中含 U^{238} 为 $6.3 \times 10^{-8}\text{g}$, He^4 为 $20.77 \times 10^{-6}\text{cm}^3$ (标准状况下), U^{238} 的衰变反应为一级反应:



由实验测得 U^{238} 的半衰期为 $4.51 \times 10^9\text{a}$ (年), 试求该陨石的年龄。

39. 三级反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ 的速率为:

$$\frac{\text{d}[\text{N}_2\text{O}_4]}{\text{d}t} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

在 25°C 时, $k = 7.1 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。今以空气通过一热室再立即冷却到 25°C , 101325Pa , 则其中含有 1% (体积分数) 的 NO 和 20% 的 O_2 。如果使此 NO 的 90% 变成 N_2O_4 , 需要多长时间?

40. 已知某二级反应 $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{P}$, 25°C 时 $k = 2.00 \times 10^{-7}\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应混合物中开始 A 占 20% , B 占 80% 且初压 $p_0 = 202650\text{Pa}$,

(1) 试导出速率系数的积分表达式;

(2) 试计算 1h 后, A 和 B 各反应了多少?

41. 对于某反应物 A 为 n 级的反应, 其半衰期 $t_{1/2}$ 与四分之三寿期 $t_{3/4}$ (即反应完成 A 初始浓度的 $3/4$ 所用的时间) 之比仅是 n 的函数, 并能用该式很快地求出反应级数:

(1) 试求函数 $t_{1/2}/t_{3/4} = f(n)$ 的具体形式;

(2) 对一、二、三级反应, 试分别计算 $t_{1/2}/t_{3/4}$ 之值。

42. 等容气相反应 $\text{A}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$

在 298.2K 时 $k_1 = 0.20\text{s}^{-1}$, $k_2 = 4.9 \times 10^{-2}\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 当温度升高到 310.2K 时, k_1 及 k_2 均增加一倍。试求:

(1) 298.2K 时的平衡常数;

(2) 正反应的活化能 E_1 和逆反应的活化能 E_2 ;

(3) 298.2K 时该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$;

(4) 在 298.2K 时, 反应自压力为 p^\ominus 的纯 A 开始, 当容器压力升高到 $1.5p^\ominus$ 时所需要的时间。

43. 在 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$ 类型的对峙反应中, 测得下列数据

t/s	180	300	420	1440	∞
$c_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.20	0.233	0.43	1.05	1.58

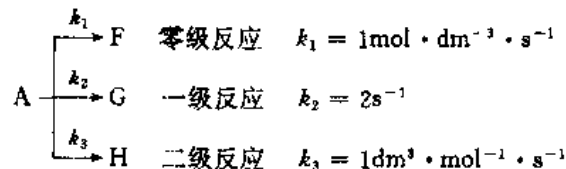
若 A 的起始浓度为 $1.89 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算正、逆反应的速率系数 k_1, k_2 。

44. 反应 $A \rightleftharpoons B$ 在正、逆两个方向上都是一级的。A, B 的初始浓度分别为 a 和 b ,

(1) 求 c_A 随反应时间 t 变化之函数关系;

(2) 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 求 c_B/c_A 的值。

45. 已知平行反应

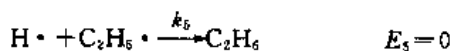
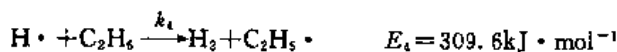
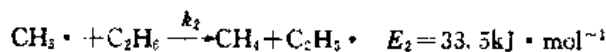


反应物初始浓度 $a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 设 G 为主产物, F 和 H 为副产物, 在等容封闭系统中进行反应。

(1) 当反应物浓度降低到何值时, 生成的产物中主产物分数达到最大值 φ_{\max} ? 它是多少?

(2) 当反应终了时 $c_A = 0$, 此时在反应系统中主产物 G 的浓度是多少?

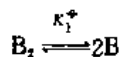
46. 乙烷裂解反应由下面几个步骤构成:



(1) 试导出: $-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$;

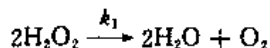
(2) 试求乙烷裂解反应的活化能 E 。

47. 某液相反应 $A_2 + B_2 \xrightarrow{k'} 2AB$ 的早期实验研究得到的速率方程为: $\frac{1}{2} \frac{d[AB]}{dt} = k' [A_2][B_2]$, $k' / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10^{12} \exp\left\{-\frac{37000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right\}$, 于是认为它是一个简单的双分子反应。后来有人提出上述反应并非简单的双分子反应, 而是

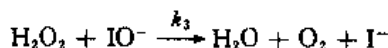
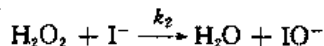


反应 2 是决速步, 且实验测得 $E_2 = 22.217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从热力学数据知 $\text{B}_2 \rightarrow 2\text{B}$ 的 $\Delta_r H_{m1}^* = 14.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试证明根据上述机理推算得的速率方程及活化能与实验结果是相符的。

48. 过氧化氢单独存在时, 依下式分解的速率很慢:



但当有适量的碘离子 I^- 存在时, I^- 可作为催化剂使反应迅速发生, 其分解分以下两步进行:



试按下列要求, 分别列式表示 H_2O_2 在中性溶液中, 当有 I^- 存在时的分解速率:

(1) 假定反应依催化机理进行, 其中反应 3 极为迅速;

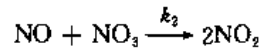
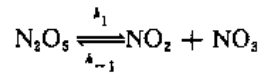
(2) 假定反应依催化机理进行, 但由反应 2 所产生的 IO^- 在极短时间内即可使反应 2 和反应 3 以等

速进行。

49. 反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{A}) + \text{NO}(\text{B}) \rightarrow 3\text{NO}_2(\text{C})$ 在 25°C 进行。第一次实验: $p_0(\text{A}) = 133\text{Pa}$, $p_0(\text{B}) = 13300\text{Pa}$, $\lg\{p_{\text{A}}\}-t$ 图为一一直线, 由斜率得 $t_{1/2} = 2\text{h}$; 第二次实验: $p_0(\text{A}) = p_0(\text{B}) = 6650\text{Pa}$, 得到下列总压数据:

p/kPa	1330	15.33	16.67
t/h	0	1	2

- (1) 假设实验速率方程为 $r = k p_{\text{A}}^x p_{\text{B}}^y$, 试求 x, y 并计算 k 值;
- (2) 设想该反应的机理为:



试用稳态假设推导速率方程及各元反应速率系数之间的关系。

- (3) 当 $p_0(\text{A}) = 13300\text{Pa}$, $p_0(\text{B}) = 133\text{Pa}$ 时, NO 反应掉一半所需要的时间为多少?

50. 双分子反应 $2\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ 和 $2\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, 若 300K 在单位时间单位体积中的碰撞数相同, 但二者的活化能之差为 $E_2 - E_1 = 41840\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算两个反应的速率之比 r_1/r_2 。

51. 实验测得 N_2O_5 分解反应在不同温度时的速率系数如下:

$t/^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
$10^5 k/\text{s}^{-1}$	1.72	6.65	24.95	75.0	240

试计算:

- (1) 公式 $k = A \exp(-E/RT)$ 中的 A 和 E 值;
- (2) 在 50°C 时的 $\Delta^\ddagger S_m, \Delta^\ddagger H_m$ 和 $\Delta^\ddagger G_m$ 。

52. 丁二烯的气相二聚反应的活化能为 $100.249\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其速率系数

$$k/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 9.2 \times 10^8 \exp\left(-\frac{100249\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

(1) 已知 $\Delta^\ddagger S_m = -60.79\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用过渡态理论计算 600K 时反应的指前因子, 并与实验值进行比较;

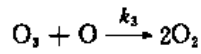
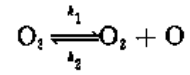
(2) 假定有效碰撞直径 $d = 5 \times 10^{-10}\text{m}$, 用碰撞理论计算 600K 时的指前因子。

53. 臭氧的均相分解反应 $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$, 以 CO_2 作催化剂。 50°C 下 CO_2 采用不同浓度时, 混合物总压随时间变化的数据如下:

实验 I $[\text{CO}_2] = 10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	t/min	0	30	60	∞	
	p/Pa	53329	59995	63328	66661	
实验 II $[\text{CO}_2] = 5\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	t/min	0	30	60	120	∞
	p/Pa	39997	43996	45663	49996	53329

- (1) 由实验 I 求反应的表现反应级数, 并计算表现速率系数 (近似认为反应过程中 $[\text{CO}_2]$ 为常数);
- (2) 已知速率方程为: $\frac{1}{-2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3]^\alpha [\text{CO}_2]^\beta$, 试由 I 和 II 求 α 和 β 值;
- (3) 若温度升高 10K , k 值增加 4 倍, 求活化能;

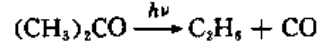
(4) 当无 CO_2 存在时,有人提出该反应的机理为:



试证明:

$$\frac{1}{-2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

54. 用波长为 $3.130 \times 10^{-7} \text{m}$ 的单色光照射气态丙酮,有下列分解反应:



若反应池的容量是 59mL,丙酮吸收入射光的 91.5%,在反应过程中得到下列数据,反应温度 = 840.2K,照射时间 = 7h,起始压力 = 102165Pa,入射能 = $48.1 \times 10^{-4} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$,终了压力 = 104418Pa,试计算此反应的量子产率。

习 题 答 案

第 八 章

1. $m(\text{Ag})=10.78\text{g}$;
 $m(\text{Bi})=6.96\text{g}$; $m(\text{Hg})=20.06\text{g}$;
 $m(\text{Pb})=10.36\text{g}$
2. 0.002 mol
4. 0.487 ; 0.513
5. 0.434 ; 0.566
6. $3.19 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
7. (1) $l(\text{Na}^+) = 1.68\text{cm}$,
 $l(\text{Cl}^-) = 2.60\text{cm}$;
 (2) $n(\text{Na}^+) = 5.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$,
 $n(\text{Cl}^-) = 8.17 \times 10^{-4} \text{ mol}$;
 (3) $t(\text{Na}^+) = 0.393$, $t(\text{Cl}^-) = 0.607$
8. $v(\text{H}^+) = 2.88 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $v(\text{K}^+) = 4.97 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $v(\text{Cl}^-) = 5.08 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
9. $9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$; $0.943 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;
 $9.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
10. (1) $85.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (2) $384.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
11. A_{∞}° ; $73.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $76.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 u^{∞} ; $7.63 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$,
 $7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
12. $5.497 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
13. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; $0.0228 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,
 0.0130 , 2.86×10^{-8} ;
 CdCl_2 ; $0.159 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 0.0348 ,
 4.20×10^{-5}
14. $b^2\gamma_+\gamma_-/(b^*)^2$; $4b^3\gamma_+\gamma_-^2/(b^*)^3$;
 $b^2\gamma_+\gamma_-/(b^*)^2$; $27b^4\gamma_+\gamma_-^3/(b^*)^4$
15. 0.762

16. $t(\text{Ag}^+) = 0.471$;
 $t(\text{NO}_3^-) = 0.529$
17. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; 0.4
18. $107 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $1.07 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
19. $1.477 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
20. $c(\text{PbF}_2) = 2.117 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 3.80×10^{-8}
21. $0.189 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
22. $6.937 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
23. 1.702×10^{-5} ; 1.696×10^{-5}
24. 53%
25. 2.987×10^{-3} ; 3.093×10^{-3}
26. 0.885 ; 0.702
27. (1) $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (2) 0.689 , $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (3) 增大
28. (1) $c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.695 \times 10^{-5}$
 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (2) $c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-4}$
 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
29. 6.68×10^{-5}

第 九 章

2. 0.1509V ; 自发
3. (1) $11.50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (2) $-1.15\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (3) $-39.35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. $-4.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $5.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $32.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. 0.0193V ; $3.41 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$
6. 0.0789 ; 0.789 ; 1.10
7. (1) 0.04205V ; (2) $8115\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

- (3) 0; (4) $3246\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
8. 近似 $\gamma_{\pm}=1$ (1) -0.0131V ;
(2) 0.0136V
9. 0.502
11. 1.04×10^{-10}
12. 4.9×10^{-13} ;
13. (1) 0.072V ; (2) 0.82
14. (1) 8.64 ; (2) 0.0233V
15. (1) $E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{f_2}{f_1}$;
(2) 0.02965V
16. 0.1201 ; 0.3002
17. 1.23V
18. -0.1445V
19. 0.609V
20. $3.39 \times 10^{-16}\text{Pa}$
21. (1) $96500c\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $(\frac{a}{2} + 96500c)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\frac{a}{2}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\frac{b}{2}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $(\frac{a}{2} - 149b)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $(1.5 \times 10^{-3}b - 5.2 \times 10^{-6}a)\text{V}$;
 $(1.5 \times 10^{-3}b - 5.2 \times 10^{-6}a)\text{V}$;
(2) $0, \frac{a}{2}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \frac{a}{2}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\frac{b}{2}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $(\frac{a}{2} - 149b)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
23. -1.335V
24. $3.49 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
25. Hg_2^{2+}
26. -0.0166V ; -6.4mV ; 不能
27. (1) 5.95×10^{-7} ;
(2) $2.44 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
(3) 氧化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
28. 10^{-14}

29. (1) 6.0×10^{-7} ; (2) 当 $a(\text{Cu}^{2+})$ 和 $a(\text{Cu}^+)$ 同时大于 10^{-6} 时, Cu^{2+} 稳定, 而小于 10^{-6} 时 Cu^+ 稳定
30. (1) 0.0713V ; (2) $\gamma_{\pm}=0.959$;
 $\gamma_{\pm}(\text{D}-\text{H})=0.951$; (3) 4.9×10^{-13}
31. (1) $77.03\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
(2) $1.017 \times 10^{14}\text{Pa}$

第十章

1. 0.714V
2. 2.05V
3. 1.226V
4. Ag 析出 \rightarrow Ni 析出 \rightarrow Ag 上逸出 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$
 Ni 上逸出 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ Cd 析出同时逸出
 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ Fe 析出同时逸出 $\text{H}_2(\text{g})$
5. $1.52 \times 10^{-17}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; -0.196V
6. 阴极析 $\text{H}_2(\text{g})$, 阳极生成 Ag_2O . $U_{\text{外}} =$
 2.042V
7. $1.75 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
8. (1) Cu 析出; (2) 1.603V ;
(3) $b(\text{Cu}^{2+}) = 9.31 \times 10^{-28}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
9. (1) Cd 先析出;
(2) $6.8 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
10. -1.64V
11. (1) 92% ; (2) 47% ;
(3) 1.6V , 0.6V
12. $\text{pH} > 2.73$
13. 电极材料用 Fe
14. 0.741V
15. $909\text{kW} \cdot \text{h}$

第十一章

1. $-9.14 \times 10^{-4}\text{J}$
2. $9.36 \times 10^{-6}\text{J}$; $-1.439 \times 10^{-5}\text{J}$;
 $2.375 \times 10^{-5}\text{J}$; $1.439 \times 10^{-5}\text{J}$;
 $3.14 \times 10^{-6}\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
3. 14576Pa ; 145760Pa ; 1457600Pa
4. (1) $7.54 \times 10^{-10}\text{m}$; (2) $1.91 \times 10^6\text{Pa}$;

(3) 60

5. $1.388\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
6. 68°
7. (1) 能铺展; (2) 不能铺展
8. $0.487\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
9. $7.726 \times 10^{-6}\text{Pa}^{-1}$; 110.7cm^3 ;
 $36.63\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
11. $10.54\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
12. 1g
13. $22.2 \times 10^{-20}\text{m}^2$; $25 \times 10^{-10}\text{m}$
14. $-1.05 \times 10^3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
15. $-7342\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $-11374\text{J} \cdot \text{mol}$;
 $-13850\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $-13080\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
16. $-7.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
17. $3.1\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
18. $6.05 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
19. $0.0613\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
21. 46Pa ; $1.68 \times 10^{-10}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
22. 5785s
23. $7.58 \times 10^{-8}\text{m}$
24. $6.15 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$
25. $3.88 \times 10^{-2}\text{V}$
27. NaCl ; $0.512\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$; $8.62 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $\frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4$; $2.70 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
带正电

第十二章

1. $0.564\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
2. (2) $1.4\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;
 $0.25\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;
 $0.052\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$;
- (3) $\frac{1}{10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} - c} = kt + \frac{1}{10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$
(注: 其中 $k = 0.01178\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
- (4) 8.49min

3. 0
4. 1; 2
5. $4.43 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$
6. 32.45d
7. 0.022s^{-1}
8. (1) 6.25% ; (2) 14.3% ;
(3) 已反应完
9. $7.40 \times 10^3\text{s}$
10. (1) 56% ; (2) 382.5s
11. (1) 6.25% ; (2) 14.3%
12. 0.04mol ; 2.02mol ; 1.96mol
14. $r = (6.55\text{s}^{-1})[\text{OCl}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1}$
15. 3
16. (1) 3; (2) $\alpha = 2, \beta = 1$;
(3) $8.62 \times 10^{-5}\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
17. $n = 2; k = 2.8 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
19. (1) $97\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
(2) $1.012 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$;
(3) 19.06s
20. 821.0s
21. (1) 722.5K ; (2) 663.3K
22. 0.375mol
23. (1) 102s ; (2) $697.1\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 $418.3\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $384.6\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
25. $T > 1045\text{K}$
26. 均为一级; $1.04 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$;
 $1.02 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$
30. (1) $4.6 \times 10^{19}\text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$;
(1) $1.6 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
31. $50370\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $-83.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $3.91 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
32. 1.8 倍
35. $-d[\text{Cl}_2]/dt = I_a(1 + 2k_3k_4^{-1}[\text{Cl}_2])$
36. (2) 0.09869min^{-1}
37. 93.95kPa ; 14.01kPa ;
 11.35kPa ; 19.69kPa
38. $2.36 \times 10^9\text{a}$

39. 196s

40. (1) $k = \frac{1}{(2b-3a)t} \ln \frac{ac_B}{bc_A}$;

(2) A 反应掉 8.80%

B 反应掉 3.31%

41. (1) $t_{1/2}/t_{3/4} = \frac{2^{n-1}-1}{(4/3)^{n-1}-1}$;

(2) 2.41, 3.00 3.86

42. (1) 400; (2) 44.36 kJ · mol⁻¹,

46.89 kJ · mol⁻¹; (3) 0;

(4) 3.5s

43. $6.31 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ $1.24 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

44. (1) $c_A = \frac{k_2(a+b)}{k_1+k_2}$
 $+ \frac{(k_1a-k_2b)e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1+k_2}$;

(2) $c_B/c_A = k_1/k_2$

45. (1) 0.70 mol · dm⁻³, 48.17%;

(2) 0.864 mol · dm⁻³

46. (2) 414.25 kJ · mol⁻¹

47. 由机理推得: $d[AB]/dt = 2k_2K_1^*c^*[B_2]$
 $[A_2], E = 37067 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

49. (1) $x=1, y=0, k=0.35 \text{ h}^{-1}$;

(2) $-\frac{dP_A}{dt} = kP_A$,

$$k = \frac{k_1k_2P_B}{k_{-1}P_C + k_2P_B}$$

(3) 51s

50. 1.923×10^7

51. (1) $1.95 \times 10^{13} \text{ s}$, $103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) $3.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

52. (1) $6.16 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

(2) $1.62 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

53. (1) 1, 0.25 min^{-1} ;

(2) $-4.4, 297 \text{ mol}^{4.4} \cdot \text{m}^{-13.2} \cdot \text{min}^{-1}$

(3) $124.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

54. 0.065

附 录

附录一 本书中一些量的名称和符号

量的名称	符 号	单 位
表面积	A	m^2
指前因子	A	与速率系数单位相同
比表面	A_m	$m^2 \cdot kg^{-1}$
电解质的活度	a	1
离子平均活度	a_{\pm}	1
吸附系数	b	Pa^{-1}
离子平均浓度	b_{\pm}	$mol \cdot kg^{-1}$
临界胶束浓度	CMC	$mol \cdot m^{-3}$
扩散系数	D	$m^2 \cdot s^{-1}$
电池电动势	E	V
电场强度	E	$V \cdot m^{-1}$
液接电势	E_j	V
膜电势	E_m	V
实验活化能	E	$J \cdot mol^{-1}$
临界能	E_c	$J \cdot mol^{-1}$
力	f	N
电导	G	S
活化 Gibbs 函数	$\Delta^{\ddagger}G_m$	$J \cdot mol^{-1}$
活化焓	$\Delta^{\ddagger}H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
电流强度	I	A
离子强度	I	$mol \cdot kg^{-1}$
光强度	$I(I_0)$	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
电流密度	j	$A \cdot m^{-2}$
$R \rightleftharpoons M^+$ 的相对浓度积	K^{\ddagger}	1
反应速率系(常)数	k	随反应级数而变
长度	l	m
电导池常数	l/A	m^{-1}
约化摩尔质量	M^*	$kg \cdot mol^{-1}$
粒子(分子)浓度	\bar{N}	m^{-3}
光的折射率	n	1
反应级数	n	1
电量	Q	C
电阻	R	Ω

续表

量的名称	符 号	单 位
反应速率	r	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
颗粒半径	r	m
活化焓	$\Delta^{\ddagger} S_m$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
离子B的迁移数	t_B	1
电池的端电压	$U_{\text{端}}$	V
电解池的分解电压	$U_{\text{分}}$	V
电解池的外加电压	$U_{\text{外}}$	V
离子B的电迁移率	u_B	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
电泳速度	v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
沉降速度	v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
电渗速度	v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
离子B的迁移速度	v_B	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
单个胶粒的体积	V	m^3
电池反应的电荷数	z	1
离子B的价数	z_B	1
表面张力	γ	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
反应的分级数	α, β, γ	1
离子平衡活度系数	γ_{\pm}	1
接触角	θ	弧度或度
表面覆盖率	θ	1
电阻率	ρ	$\Omega \cdot \text{m}$
密度	ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
电导率	κ	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
超电势	η	V
粘度	η	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
电解质的摩尔电导率	Λ_m	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
离子B的摩尔电导率	λ_B	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
光的波长	λ	m
介电常数	ϵ	1
电极电势	φ	V
量子产率	ϕ	1
外电位	ψ	V
表面电位	χ	V
表面相	σ	
离子B的电化学势	\tilde{u}_B	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
超额化学势	$\Delta\mu^{\ddagger}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
溶液的表面吸附量	Γ	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
吸附量(固-气吸附)	Γ	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
电动电位	ζ	V
弛豫时间	τ	s

附录二 本书中一些量的单位符号

量的名称	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	千克(公斤)	kg
	克	g
	吨	t
时 间	秒	s
	分	min
	小时	h
	天	d
	年	a
电 流	安	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩尔	mol
力	牛顿	N
压 力	帕[斯卡]	Pa
能量,功,热	焦耳	J
功 率	瓦	W
电 量	库仑	C
电位,电压,电动势	伏	V
电 阻	欧姆	Ω
电 导	西[门子]	S
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$
旋转速度	转每分	$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$

附录三 本书中所用的单位词头符号

所表示的因数	词头名称	词头符号
10^6	兆	M
10^3	千	k
10^{-1}	分	d
10^{-2}	厘	c
10^{-3}	毫	m
10^{-6}	微	μ
10^{-9}	纳	n

附录四 298.15K时水溶液中某些物质的标准热力学数据

[有效浓度为 $c=1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,指定为单位活度,且将 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus, \Delta_f G_m^\ominus, S_m^\ominus$ 指定为零]

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0	0.0	0.0
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-229.95	-10.54	-157.27
$\text{Na}^+(\text{aq})$	-239.66	60.2	-261.88
$\text{K}^+(\text{aq})$	-251.21	102.5	-282.25
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-542.96	-55.2	-553.04
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-676.26	-53.1	-528.10
$\text{NH}_3(\text{aq})$	-80.83	110.0	-26.61
$\text{HNO}_3(\text{aq})$	-206.56	146.4	-110.58
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	-206.56	146.4	-110.58
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-907.51	17.1	-741.99
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-907.51	17.1	-741.99
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.44	55.2	131.17
$\text{Br}^-(\text{aq})$	-120.92	80.71	-102.8
$\text{I}^-(\text{aq})$	-55.94	109.36	-51.67
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	64.39	-98.7	64.98
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	-152.42	-106.48	-147.19
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	105.90	73.93	77.11

1. 傅献彩、陈瑞华编. 物理化学. 人民教育出版社. 1990
2. 天津大学物理化学教研室编. 物理化学. 高等教育出版社. 1987
3. IRA N. Levine 著, 褚德莹等译. 物理化学. 北京大学出版社. 1987
4. P. W. Atkins, Physical Chemistry, New York, 1986
5. 杨文治编著. 电化学基础. 北京大学出版社 1987
6. 周祖康等编著. 胶体化学基础. 北京大学出版社 1987
7. 韩德刚等编著. 化学动力学基础. 北京大学出版社 1987
8. 王文清等编. 物理化学习题解答. 北京大学出版社 1980

