面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

下册 第四版

天津大学物理化学教研室 编
王正烈 周亚平 李松林 刘俊吉 修订

高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

Physical Chemistry

ISBN 7-04-010163-7

9 787040 101638 >

定价 19.30 元

面 向 21 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

下 册 第四版

天津大学物理化学教研室 编
王正烈 周亚平 李松林 刘俊吉 修订

高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是在第三版基础上，并根据教育部1995年审订的高等工科院校"物理化学课程教学基本要求"，适应培养新世纪人才的需要进行修订的。本书仍保持原有的基本框架，但在教材内容的选择和体系上做了调整。其主要变动是：增加了量子力学基础一章，将化学动力学基础和各类特殊反应的动力学合并为化学动力学，精简了原电池的设计，增加了表面相的吉布斯模型等。本书主要内容有：电化学，量子力学基础，统计热力学初步，界面现象，化学动力学，胶体化学。

全书分上、下册出版，可作为高等工科院校化工类各专业物理化学课程教材，也可供有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学.下册/天津大学物理化学教研室编.—4版.—北京：高等教育出版社，2001.12

ISBN 7-04-010163-7

Ⅰ.物… Ⅱ.天… Ⅲ.物理化学-高等学校-教材 Ⅳ.O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第063834号

责任编辑 白淑琴 **封面设计** 于文燕 **责任绘图** 杜晓丹
版式设计 马静如 **责任校对** 康晓燕 **责任印制** 陈伟光

物理化学 下册 第四版
天津大学物理化学教研室编

出版发行	高等教育出版社		
社　　址	北京市东城区沙滩后街55号	**邮政编码**	100009
电　　话	010-64054588	**传　　真**	010-64014048
网　　址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn		
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	北京外文印刷厂	**版　　次**	1979年11月第1版 2001年12月第4版
开　　本	787×960　1/16		
印　　张	22.75	**印　　次**	2001年12月第1次印刷
字　　数	420 000	**定　　价**	19.30元

面向21世纪课程教材

普通高等教育"九五"
国家教委重点教材

目　　录

第七章 电 化 学

电化学是研究电能和化学能相互转换规律的科学。电能转换为化学能的过程称为电解，相应的装置即**电解池**；而化学能转换为电能则必须借助**原电池**放电来实现。以铅酸蓄电池为例：

$$Pb(s)+PbO_2(s)+2H_2SO_4(l)\underset{\text{电解池电解}}{\overset{\text{原电池放电}}{\rightleftharpoons}}2PbSO_4(l)+2H_2O(s)$$

在可逆条件下，电能可全部转化为电功。所谓"化学能"，即恒温恒压下化学反应的 $\Delta_r G_m$（在量值上等于 W'_r）。故只有自发化学反应（$\Delta G<0$）才有可能构成原电池，产生电功。反之，对非自发反应（$\Delta G>0$），至少须加入电功 W'_r 进行电解，才有可能实现。

无论是电解池还是原电池，其工作介质都离不开电解质溶液。因而本章在重点讨论原电池及电解池中进行的电化学过程之前，需了解电解质溶液的导电性质。

§7.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律

1. 电解质溶液的导电机理

电解质溶液的导电机理与金属的导电不同。金属是依靠自由电子的定向运动而导电，因而称为电子导体，除金属外，石墨和某些金属氧化物也属于电子导体。这类导体的特点是当电流通过时，导体本身不发生任何化学变化。电解质溶液的导电则依靠离子的定向运动，故称为离子导体。但这类导体在导电的同时必然伴随着电极与溶液界面上发生的得失电子反应；一般而言，阴离子

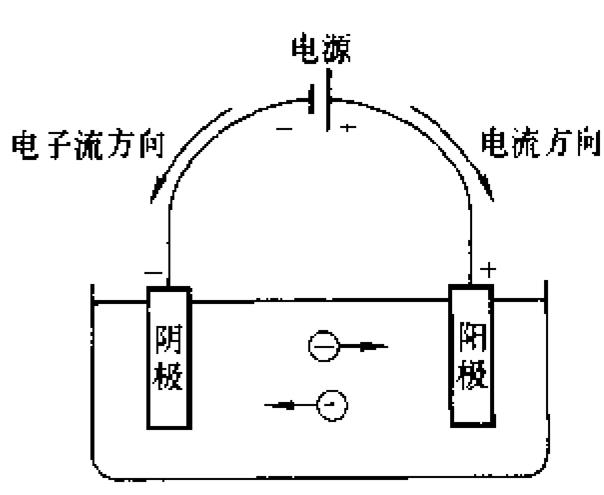


图 7.1.1 电解池导电机理示意图

在阳极上失去电子发生氧化反应,失去的电子经外线路流向电源正极;阳离子在阴极上得到外电源负极提供的电子发生还原反应。只有这样整个电路才有电流通过,如图 7.1.1 所示。并且回路中的任一截面,无论是金属导线、电解质溶液,还是电极与溶液之间的界面,在相同时间内,必然有相同的电量通过。

电化学中把电极上进行的有电子得失的化学反应称为**电极反应**。两个电极反应的总和即为**电池反应**。同时规定:发生氧化反应的电极为**阳极**,发生还原反应的电极为**阴极**。因正极、负极是依电势高低来确定的,故对电解池,阳极即正极,阴极即负极。而在原电池中,阳极是负极,阴极则为正极,这点须注意。

既然电解质溶液导电包括电极反应和溶液中离子的定向迁移,这就要涉及到电极反应的物质的量和通过的电量之间的定量关系,即法拉第定律;以及阴、阳离子迁移的电量占通过溶液总电量的分数,即迁移数。

2. 法拉第定律

法拉第定律是法拉第(Faraday M)研究电解时从实验结果归纳得出的。它表示通过电极的电量与电极反应的物质的量之间的关系。

在电极反应表达式

$$\text{氧化态} + ze^- \longrightarrow \text{还原态}$$

或

$$\text{还原态} \longrightarrow \text{氧化态} + ze^-$$

中,z 为电极反应的电荷数(即转移电子数),取正值。当电极反应的反应进度为 ξ 时,通过电极的元电荷的物质的量为 $z\xi$,通过的电荷数为 $zL\xi$(L 为阿伏加德罗常数),因每个元电荷的电量为 e,故通过的电量为 $Q = zLe\xi$。因 $F = Le$ 为**法拉第常数**,故得出:通过电极的电量正比于电极反应的反应进度与电极反应电荷数的乘积:

$$Q = zF\xi \tag{7.1.1}$$

此即**法拉第定律**。

由 $L = 6.022\ 136\ 7 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ 及 $e = 1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19}\ \text{C}$,故得

$$F = Le = 96\ 485.309\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在一般计算中可近似取 $F = 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$。

下面结合具体实例给以说明。

(1) 电极反应 $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$(电解 $AgNO_3$ 溶液时的阴极反应)

$z = 1$,当 $Q = 96\ 500\ \text{C}$ 时,求得

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{96\ 500\text{C}}{1 \times 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1\ \text{mol}$$

由 $\xi=\dfrac{\Delta n(\mathrm{Ag})}{\nu(\mathrm{Ag})}=\dfrac{\Delta n(\mathrm{Ag}^+)}{\nu(\mathrm{Ag}^+)}$,分别得

$$\Delta n(\mathrm{Ag})=\nu(\mathrm{Ag})\xi=1\ \mathrm{mol}$$

$$\Delta n(\mathrm{Ag}^+)=\nu(\mathrm{Ag}^+)\xi=-1\ \mathrm{mol}$$

即每有 1 mol Ag^+ 被还原或 1 mol Ag 沉积下来,通过的电量一定为 96 500 C。

(2) 电极反应 $Cu═Cu^{2+}+2e$ (Cu 电极电解 $CuSO_4$ 水溶液时的阳极反应)

$z=2$,当 $Q=96\ 500$ C 时,求得

$$\xi=\frac{Q}{zF}=\frac{96\ 500\mathrm{C}}{2\times 96\ 500\mathrm{C\cdot mol^{-1}}}=0.5\ \mathrm{mol}$$

又由 $\xi=\dfrac{\Delta n(\mathrm{Cu})}{\nu(\mathrm{Cu})}$得

$$\Delta n(\mathrm{Cu})=\nu(\mathrm{Cu})\xi=-0.5\ \mathrm{mol}$$

但同一电极反应,若写作

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cu}═\frac{1}{2}\mathrm{Cu}^{2+}+\mathrm{e}$$

$z=1$,当 $Q=96\ 500$C 时,求得

$$\xi=\frac{Q}{zF}=\frac{96\ 500\mathrm{C}}{1\times 96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}}=1\ \mathrm{mol}$$

由 $\xi=\dfrac{\Delta n(\mathrm{Cu})}{\nu(\mathrm{Cu})}$,现 $\nu(\mathrm{Cu})=-0.5$,得

$$\Delta n(\mathrm{Cu})=\nu(\mathrm{Cu})\xi=-0.5\ \mathrm{mol}$$

需要说明的是,法拉第定律虽是在研究电解时归纳出来的,但它对原电池放电过程的电极反应也是适用的。

依据法拉第定律,人们往往通过分析测定电解过程中电极反应的反应物或产物物质的量的变化(常常测量阴极上析出的物质的量)来计算电路中通过的电量,相应的测量装置称为**电量计或库仑计**。最常用的有银电量计、铜电量计等。

§7.2 离子的迁移数

1. 离子迁移数的定义

离子在电场作用下的运动称为**电迁移**。电迁移的存在是电解质溶液导电的

必要条件。下面结合图 7.2.1 对电迁移过程进行介绍并引出离子迁移数的概念。

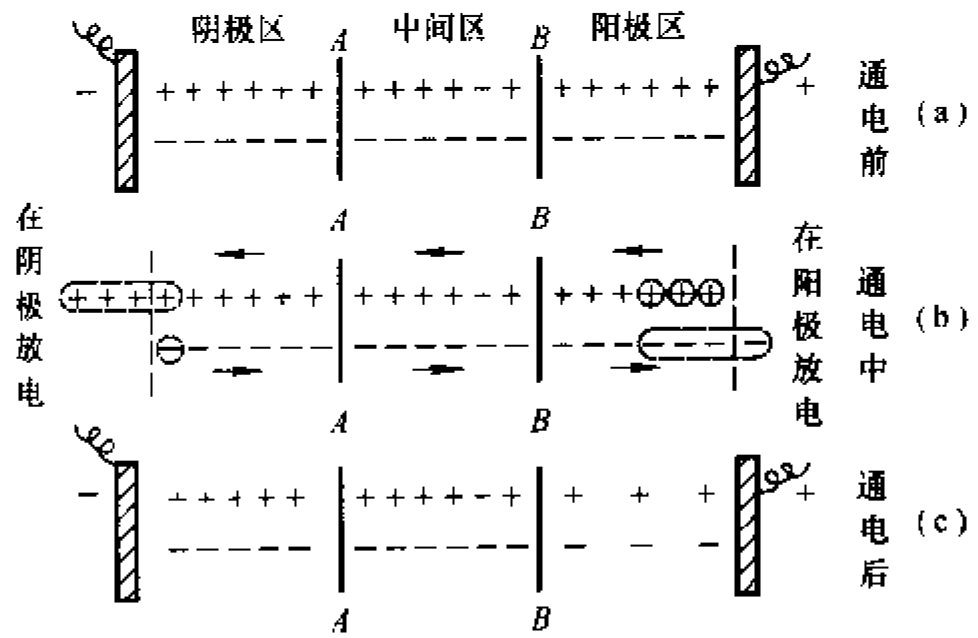


图 7.2.1 离子的电迁移现象

在图 7.2.1 中，两个惰性电极[①] 之间充满 1－1 型电解质溶液。现以两个假想界面 AA 和 BB 将电解质溶液隔为阴极区、中间区和阳极区三个部分，每个部分均含有 6 mol 阳离子和 6 mol 阴离子，分别用＋、－号的数量来代表两种离子的物质的量，如图 7.2.1(a)所示(通电前状态)。

现将两个电极接上直流电源，并假设有 4×96 500 C 电量通过，我们分析一下电极上的反应，溶液中离子迁移过程及迁移结果。

电极反应：依法拉第定律，阴极上，阳离子要得到 4 mol 电子发生还原反应，还原态产物在阴极上析出；而阳极上，阴离子要失去 4 mol 电子发生氧化反应，氧化态产物在阳极析出，如图 7.2.1(b)所示。

溶液中：如果假设阳离子运动速度(v_+)是阴离子运动速度(v_-)的 3 倍，即 $v_+=3v_-$，则在任一截面上均有 3 mol 阳离子和 1 mol 阴离子逆向通过，即任何一截面上通过的电量都是 4×96 500 C。通电后中间区电解质的物质的量维持不变(由 AA 面迁出或迁入的离子正好由 BB 面迁入或迁出的离子所补偿)，而由于发生电极反应，使阴极区和阳极区电解质的物质的量均有下降，但下降程度不同：阴极区内减少的电解质的量，等于阴离子迁出阴极区的物质的量(1 mol)；阳极区内减少的电解质的量等于阳离子迁出阳极区的物质的量(3 mol)，如图 7.2.1(c)所示。

由以上分析可知，阴、阳离子运动速度的不同决定了阴、阳离子迁移的电量

① 通电过程中，电极材料本身不参与电极反应的电极称为惰性电极，如铂电极。

在通过溶液的总电量中所占的份额不同，也决定了离子迁出相应电极区内物质的量的不同，即

$$\frac{\text{阳离子运动速度}\ v_+}{\text{阴离子运动速度}\ v_-}=\frac{\text{阳离子运载的电量}\ Q_+}{\text{阴离子运载的电量}\ Q_-}=\frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{阴离子迁出阴极区物质的量}}$$

定义某离子运载的电流与通过溶液的总电流之比为该离子的**迁移数**，以 t 表示，其量纲为一。当溶液中只有一种阳离子和一种阴离子时，以 I_+、I_- 及 I 分别代表阳离子、阴离子运载的电流及总电流（$I=I_++I_-$），则结合上式有

$$t_+=\frac{I_+}{I_++I_-}=\frac{Q_+}{Q_++Q_-}=\frac{v_+}{v_++v_-}=\frac{\text{阳离子迁出阳极区物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}}$$

$$t_-=\frac{I_-}{I_++I_-}=\frac{Q_-}{Q_++Q_-}=\frac{v_-}{v_++v_-}=\frac{\text{阴离子迁出阴极区物质的量}}{\text{发生电极反应的物质的量}} \tag{7.2.1}$$

显然，$t_++t_-=1$。

由式(7.2.1)可知，离子迁移数主要取决于溶液中阴、阳离子的运动速度，故凡是能影响离子运动速度的因素均有可能影响离子迁移数。而离子在电场中的运动速度除了与离子本性及溶剂性质有关外，还与温度、浓度及电场强度等因素有关。

为了便于比较，通常将离子在指定溶液中电场强度 $E=1\ \mathrm{V\cdot m^{-1}}$ 时的运动速度称为该离子的**电迁移率**（历史上称为离子淌度），以 u 表示。离子 B 的电迁移率与其在电场强度 E 下的运动速度 v_B 之间的关系为

$$u_B=v_B/E \tag{7.2.2}$$

电迁移率的单位为 $\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$。

表 7.2.1 列出了 25℃ 无限稀释溶液中几种离子的电迁移率。

表 7.2.1 25℃ 无限稀释水溶液中离子的电迁移率

阳离子	$u^\infty/\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$	阴离子	$u^\infty/\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$
H^+	36.30×10^{-8}	OH^-	20.52×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}	SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}	Cl^-	7.91×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}	NO_3^-	7.40×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}	HCO_3^-	4.61×10^{-8}

根据迁移数的定义，显然有

$$t_{+}=\frac{u_{+}}{u_{+}+u_{-}}$$
$$t_{-}=\frac{u_{-}}{u_{+}+u_{-}} \qquad (7.2.3)$$

应当指出,电场强度虽影响离子运动速度,但并不影响离子迁移数,因为当电场强度改变时,阴、阳离子运动速度按相同比例改变。

2. 离子迁移数的测定方法

(1) 希托夫(Hittorf)法　由式(7.2.1)知,只要测定阳离子迁出阳极区或阴离子迁出阴极区的物质的量及发生电极反应的物质的量,即可求得离子的迁移数,此即为**希托夫法**。

实验装置如图 7.2.2 所示。串联的电量计可用于测定电极反应的物质的量。通过测定通电前后阳极区或阴极区溶液中电解质浓度的变化,可计算出相应区域内电解质的物质的量的变化。当两个电极均为惰性电极时,两极区内电解质溶液的浓度均有所下降。但是,若阳极为可溶性电极,如用两个银电极电解 $AgNO_3$ 溶液时,由于阳极 Ag 氧化成 Ag^+ 进入溶液及 NO_3^- 的迁入,反而使得电解后阳极区 $AgNO_3$ 浓度有所增加,此时若对阳极区物质的量进行衡算,则有:

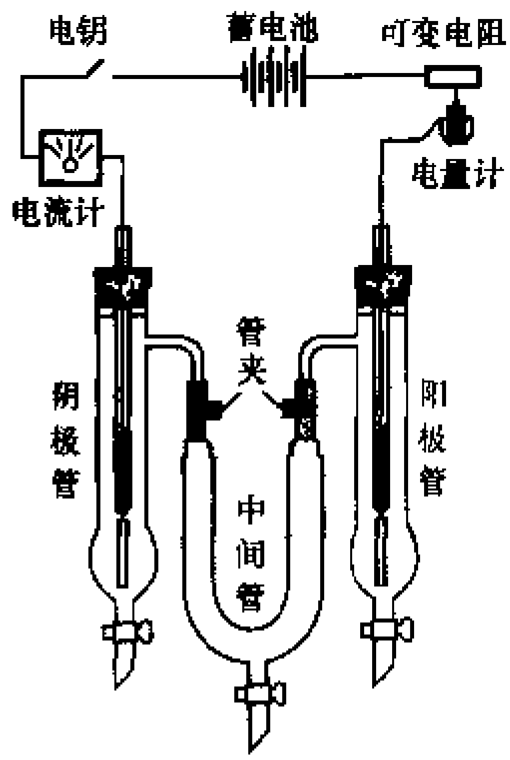


图 7.2.2　希托夫法测定离子迁移数的装置

阳离子迁出阳极区的物质的量 = 电解前阳极区电解质的物质的量 + 电量计电极反应的物质的量 − 电解后阳极区电解质的物质的量　(7.2.4)

下面通过实例予以说明。

例 7.2.1　用两个银电极电解 $AgNO_3$ 水溶液。在电解前,溶液中每 1 kg 水含 43.50 mmol $AgNO_3$。实验后,银电量计中有 0.723 mmol 的 Ag 沉积。由分析得知,电解后阳极区有 23.14 g 水和 1.390 mmol $AgNO_3$。试计算 $t(Ag^+)$ 及 $t(NO_3^-)$。

解:　用银电极电解 $AgNO_3$ 溶液时的电极反应为:

$$\text{阳极} \qquad Ag = Ag^+ + e^-$$
$$\text{阴极} \qquad Ag^+ + e^- = Ag$$

由题给数据可知,阳极区电解后有 23.14 g 的水和 1.390 mmol 的 $AgNO_3$,假定通电前后阳极

区的水量不变，即水分子不发生迁移，则电解前阳极区这 23.14 g 水中原有 $AgNO_3$ 的物质的量为

$$\frac{43.50\ \mathrm{mmol}}{1000\ \mathrm{g}}\times 23.14\ \mathrm{g}=1.007\ \mathrm{mmol}$$

银电量计中有 0.723 mmol Ag 沉积，则在电解池中阳极必有相同数量的 Ag 被氧化成 Ag^+ 而进入溶液。根据式(7.2.4)

Ag^+ 迁出阳极区的物质的量 $=(1.007+0.723-1.390)\ \mathrm{mmol}=0.340\ \mathrm{mmol}$

再按式(7.2.1)得

$$t(Ag^+)=0.340/0.723=0.470$$

$$t(NO_3^-)=1-t(Ag^+)=0.530$$

或者根据此电解池在电解前后 $AgNO_3$ 的总量未变，阳极区 $AgNO_3$ 所增加的物质的量是阴离子迁入造成的，故阴离子 NO_3^- 迁出阴极区的物质的量就等于阳极区 $AgNO_3$ 增加的物质的量。故

NO_3^- 迁出阴极区的物质的量 $=(1.390-1.007)\ \mathrm{mmol}=0.383\ \mathrm{mmol}$

按式(7.2.1)得

$$t(NO_3^-)=0.383/0.723=0.530$$

$$t(Ag^+)=1-t(NO_3^-)=0.470$$

*(2) 界面移动法　若欲测定 CA 溶液中 C^+ 离子的迁移数，可将其置于一玻璃管中，然后由上部小心地加入 C′A 溶液作指示液。C'^+ 为与 C^+ 不同的另一种阳离子，阴离子 A^- 则相同。两种溶液因其折射率不同而在 ab 处呈现一清晰界面，如图 7.2.3 所示。选择适宜条件，可使 C'^+ 离子的移动速度略小于 C^+ 离子的运动速度。通电时，C^+ 与 C'^+ 两种离子顺序地向阴极移动，可以观察到清晰界面的缓缓移动。通电一定时间后，ab 界面移至 $a'b'$。

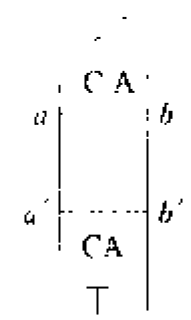


图 7.2.3　界面移动法原理图

若通过的电量为 nF，则有物质的量为 $t_+ n$ 的 C^+ 离子通过界面 $a'b'$，也就是说，在界面 ab 与 $a'b'$ 间的液柱中的全部 C^+ 离子通过了界面 $a'b'$。设此液柱的体积为 V，CA 溶液的浓度为 c，则

$$t_+ n = Vc$$

得

$$t_+ = Vc/n \tag{7.2.5}$$

玻璃管的直径是已知的，界面移动的距离 aa' 可由实验测出，遂可计算 V。n 可由电量计测出，故可由式(7.2.5)计算出阳离子 C^+ 的 t_+。

§7.3 电导、电导率和摩尔电导率

1. 定义

(1) 电导　电导是描述导体导电能力大小的物理量,以 G 表示,其定义为电阻 R 的倒数,即

$$G=\frac{1}{R} \tag{7.3.1}$$

电导的单位为 S(西门子),1 S=1 Ω^{-1}。

为了比较不同导体的导电能力,引出电导率概念。

(2) 电导率　由物理学可知,导体的电阻 $R=\rho\frac{l}{A_s}$,其中 ρ 为电阻率,单位为 $\Omega\cdot m$;l 为导体长度,单位为 m;A_s 为导体的截面积,单位为 m^2。代入电导定义式有

$$G=\frac{1}{\rho}\times\frac{A_s}{l}=\kappa\frac{A_s}{l} \tag{7.3.2}$$

即导体的电导与截面积 A_s 成正比,与长度 l 成反比,比例系数为 κ,称为**电导率**(以前称为比电导),其单位为 $S\cdot m^{-1}$。显然,导体的电导率为单位截面积、单位长度时的电导,即电阻率的倒数。

对电解质溶液而言,其电导率则为相距单位长度、单位面积的两个平行板电极间充满电解质溶液时的电导。它与电解质的浓度 c 有关。对于强电解质,溶液较稀时电导率近似与浓度成正比;随着浓度的增大,因离子之间的相互作用,电导率的增加逐渐缓慢;浓度很大时电导率经一极大值,然后逐渐下降。对于弱电解质溶液,起导电作用的只是解离了的那部分离子,故当浓度从小到大时,虽然单位体积中弱电解的物质的量增加,但因解离度减小,离子的数量增加不多,故弱电解质溶液的电导率均很小。

(3) 摩尔电导率　某一定浓度电解质溶液的**摩尔电导率**定义为该溶液的电导率与其浓度之比,即

$$\Lambda_m=\kappa/c \tag{7.3.3}$$

式中 Λ_m 为摩尔电导率,其单位为 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

2. 电导的测定

电导是电阻的倒数。因此，测量电解质溶液的电导，实际上是测量其电阻。测量溶液的电阻，可利用惠斯通（Wheatstone）电桥，但不能应用直流电源。因直流电通过电解质溶液时，由于电解使电极附近溶液的浓度改变，并会在电极上析出产物而改变两电极的本质，因此应采用适当频率的交流电源。

图 7.3.1 中 I 为交流电源，AB 为均匀的滑线电阻，R_1 为电阻箱电阻，R_x 为待测电阻，R_3、R_4 分别为 AC、CB 段的电阻，T 为检零器，K 为用以抵消电导池电容的可变电容器。测定时，接通电源，选择一定的电阻 R_1，移动接触点 C，直至 CD 间的电流为零。这时，电桥平衡，$R_1/R_x = R_3/R_4$，故溶液的电导

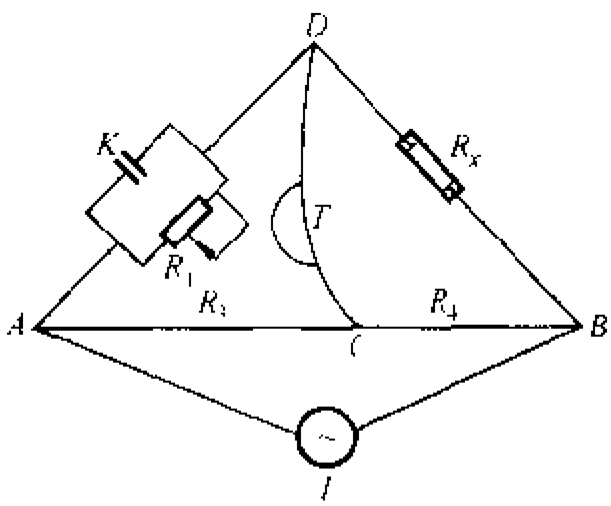


图 7.3.1 测定溶液电阻的惠斯通电桥

$$G_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}\times\frac{1}{R_1} = \frac{\overline{AC}}{\overline{CB}}\times\frac{1}{R_1}$$

根据式(7.3.2)，待测溶液的电导率为

$$\kappa = G_x \times \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R_x}\times\frac{l}{A_s} = \frac{1}{R_x}\times K_{cell} \qquad (7.3.4)$$

对于一个固定的电导池，l 和 A_s 都是定值，故比值 l/A_s 为一常数，此常数称为**电导池系数**，以符号 K_{cell} 表示，单位为 m^{-1}。

欲求某一电导池的电导池系数，可将一个已知电导率的溶液注入该电导池中，测量其电阻，根据式(7.3.4)计算 K_{cell} 值。测知此电导池的电导池系数后，再将待测溶液置于此电导池中，测其电阻，即可由式(7.3.4)求算待测溶液的电导率。再根据式(7.3.3)可计算其摩尔电导率。

用来测求电导池系数的溶液通常是 KCl 水溶液，不同浓度 KCl 水溶液的电导率的数据列于表 7.3.1。

表 7.3.1 25℃ 时 KCl 水溶液的电导率

$c/mol\cdot dm^{-3}$	$c/mol\cdot m^{-3}$	$\kappa/S\cdot m^{-1}$
1	10^3	11.19
0.1	10^2	1.289
0.01	10	0.1413
0.001	1	0.01469
0.0001	10^{-1}	0.001489

例 7.3.1　25℃时在一电导池中盛以 c 为 0.02 $mol\cdot dm^{-3}$的 KCl 溶液，测得其电阻为 82.4 Ω。若在同一电导池中盛以 c 为 0.0025 $mol\cdot dm^{-3}$的 K_2SO_4 溶液，测得其电阻为 326.0 Ω。已知 25 ℃时 0.02 $mol\cdot dm^{-3}$的 KCl 溶液的电导率为 0.2768 $S\cdot m^{-1}$。试求：(1)电导池系数 K_{cell}；(2) 0.0025 $mol\cdot dm^{-3}$ K_2SO_4 溶液的电导率和摩尔电导率。

解：(1) 根据式(7.3.4)，电导池系数

$$K_{cell} = l/A_s = \kappa(KCl)\times R(KCl) = 0.2768\ S\cdot m^{-1}\times 82.4\ \Omega = 22.81\ m^{-1}$$

(2) 根据式(7.3.4)，0.0025 $mol\cdot dm^{-3}$ K_2SO_4 溶液的电导率为

$$\kappa(K_2SO_4) = K_{cell}/R(K_2SO_4) = 22.81\ m^{-1}/326.0\ \Omega = 0.06997\ S\cdot m^{-1}$$

根据式(7.3.3)，0.0025 $mol\cdot dm^{-3}$溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(K_2SO_4) = \kappa(K_2SO_4)/c(K_2SO_4) = 0.06997\ S\cdot m^{-1}/2.5\ mol\cdot m^{-3} = 0.02799\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

3. 摩尔电导率与浓度的关系

摩尔电导率与浓度的关系可由实验得出。柯尔劳施(Kohlrausch F)根据实验结果得出结论：在很稀的溶液中，强电解质的摩尔电导率与其浓度的平方根成直线函数。若用公式表示，则为

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \qquad (7.3.5)$$

式中 Λ_m^∞ 和 A 都是常数。

图 7.3.2 为几种电解质的摩尔电导率对浓度平方根图。由图可见，无论是强电解质或弱电解质，其摩尔电导率均随溶液的稀释而增大。

对强电解质而言，溶液浓度降低，摩尔电导率增大，这是因为随着溶液浓度的降低，离子间引力减小，离子运动速度增加，故摩尔电导率增大。在低浓度时，图 7.3.2 中的曲线接近一条直线，将直线外推至纵坐标，所得截距即为无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^∞，此值亦称极限摩尔电导率。

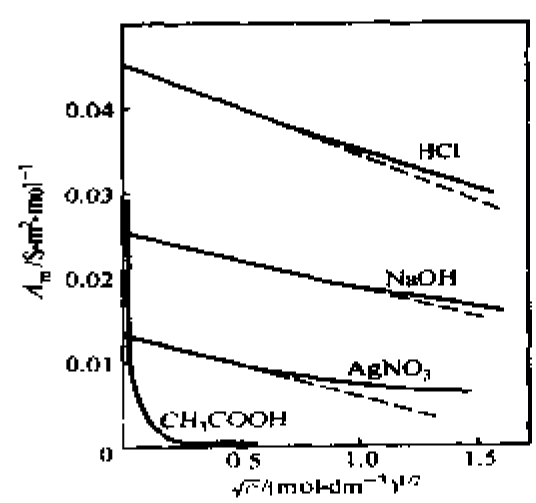


图 7.3.2　几种电解质的摩尔电导率对浓度的平方根图

对弱电解质来说，溶液浓度降低时，摩尔电导率也增加。在溶液极稀时，随着溶液浓度的降低，摩尔电导率急剧增加。因为弱电解质的解离度随溶液的稀释而增加，因此，浓

度越低，离子越多，摩尔电导率也越大。由图 7.3.2 可见，弱电解质无限稀释时的摩尔电导率无法用外推法求得，故式(7.3.5)不适用于弱电解质。柯尔劳施的离子独立运动定律解决了这一问题。

4．离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

(1) 离子独立运动定律　如上所述，利用外推法可以求出强电解质溶液在无限稀释时的摩尔电导率。柯尔劳施研究了大量的强电解质溶液，根据大量实验数据发现了一些规律，提出了离子独立运动定律。

例如，25℃ 时，一些电解质在无限稀释时的摩尔电导率的实验数据如下：

$$\Lambda_m^\infty(KCl) = 0.014\ 99\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(LiCl) = 0.011\ 50\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(KNO_3) = 0.014\ 50\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(LiNO_3) = 0.011\ 01\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

从以上数据可以看出：

① 具有相同阴离子的钾盐和锂盐的 Λ_m^∞ 之差为一常数，与阴离子的性质无关，即

$$\Lambda_m^\infty(KCl) - \Lambda_m^\infty(LiCl) = \Lambda_m^\infty(KNO_3) - \Lambda_m^\infty(LiNO_3) = 0.003\ 49\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

② 具有相同阳离子的氯化物和硝酸盐的 Λ_m^∞ 之差亦为一常数，与阳离子的性质无关，即

$$\Lambda_m^\infty(KCl) - \Lambda_m^\infty(KNO_3) = \Lambda_m^\infty(LiCl) - \Lambda_m^\infty(LiNO_3) = 0.000\ 49\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

其它电解质也有同样的规律。

根据这些事实，柯尔劳施认为，在无限稀释溶液中，离子彼此独立运动，互不影响，无限稀释电解质的摩尔电导率等于无限稀释时阴、阳离子的摩尔电导率之和，此即**柯尔劳施离子独立运动定律**。

若以 Λ_m^∞、$\Lambda_{m,+}^\infty$、$\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别表示无限稀释时电解质、阳离子及阴离子的摩尔电导率，且 1 mol 电解质溶液中产生 ν_+ mol 阳离子和 ν_- mol 阴离子，则柯尔劳施离子独立运动定律的公式形式为

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+\Lambda_{m,+}^\infty + \nu_-\Lambda_{m,-}^\infty \tag{7.3.6}$$

根据离子独立运动定律，可以应用强电解质无限稀释摩尔电导率计算弱电解质无限稀释摩尔电导率。例如，弱电解质 CH_3COOH 的无限稀释摩尔电导率可由强电解质 HCl、CH_3COONa 及 NaCl 的无限稀释摩尔电导率计算出来：

$$\Lambda_m^\infty(CH_3COOH) = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(CH_3COO^-)$$

$$= \Lambda_m^\infty(HCl) + \Lambda_m^\infty(CH_3COONa) - \Lambda_m^\infty(NaCl)$$

显然，若能得知无限稀释时各种离子的摩尔电导率，则可直接应用式(7.3.6)计算无限稀释时电解质的摩尔电导率。

(2) 无限稀释时离子的摩尔电导率 无限稀释时离子的摩尔电导率由实验确定，原理如下。

电解质的摩尔电导率是阴、阳离子摩尔电导率贡献的总和，故离子的迁移数也可以看做是某种离子的摩尔电导率占电解质的摩尔电导率的分数。在无限稀释时：

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$
$$t_-^\infty = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \tag{7.3.7}$$

可见，应用实验求得的某强电解质的 Λ_m^∞ 及该电解质的 t_+^∞、t_-^∞，即可求出 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$。

离子的摩尔电导率有必要指明涉及的基本单元，如镁离子的基本单元需要指明是 Mg^{2+} 还是 $\frac{1}{2}Mg^{2+}$，因为 $\Lambda_m(Mg^{2+}) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}Mg^{2+}\right)$。

习惯上，将一个电荷数为 z_B 的离子的 $1/z_B$ 作为基本单元，如钾、镁、铝离子的基本单元分别为 K^+、$\frac{1}{2}Mg^{2+}$、$\frac{1}{3}Al^{3+}$，相应的摩尔电导率分别为 $\Lambda_m(K^+)$、$\Lambda_m\left(\frac{1}{2}Mg^{2+}\right)$、$\Lambda_m\left(\frac{1}{3}Al^{3+}\right)$。因为 1 mol 这样单元的不同离子均含有 1 mol 的基本电荷，故相当于摩尔电荷电导率。

表 7.3.2 列出了某些离子 25 ℃下无限稀释时的摩尔电荷电导率的值。

表 7.3.2 25℃无限稀释水溶液中离子的摩尔电荷电导率

阳离子	$\Lambda_m^\infty/S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$	阴离子	$\Lambda_m^\infty/S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
H^+	349.82×10^{-4}	OH^-	198.0×10^{-4}
Li^+	38.69×10^{-4}	Cl^-	76.34×10^{-4}
Na^+	50.11×10^{-4}	Br^-	78.4×10^{-4}
K^+	73.52×10^{-4}	I^-	76.8×10^{-4}
NH_4^+	73.4×10^{-4}	NO_3^-	71.44×10^{-4}
Ag^+	61.92×10^{-4}	CH_3COO^-	40.9×10^{-4}
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.50×10^{-4}	ClO_4^-	68.0×10^{-4}
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63.64×10^{-4}	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8×10^{-4}
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59.46×10^{-4}		

续表

阳离子	$\Lambda_m^\infty/S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$	阴离子	$\Lambda_m^\infty/S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53.06×10^{-4}		
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69.6×10^{-4}		

5. 电导测定的应用

(1) 计算弱电解质的解离度及解离常数　根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)的电离理论,弱电解质仅部分电离,离子和未解离的分子之间存在着动态平衡. 例如,浓度为 c 的醋酸水溶液中,醋酸部分解离,解离度为 α 时:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

解离前	c	0	0
解离平衡时	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

解离常数 $K^\ominus$ 与醋酸的浓度和解离度的关系为

$$K^\ominus = \frac{(\alpha c/c^\ominus)^2}{(1-\alpha)c/c^\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\times\frac{c}{c^\ominus} \qquad (7.3.8)$$

如果测定了弱电解质浓度 c 时的摩尔电导率 Λ_m,因弱电解质部分电离,对电导有贡献的仅仅是已电离的部分,溶液中离子浓度又很低,可以认为已电离出的离子独立运动,故近似有

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^\infty$$

即

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \qquad (7.3.9)$$

Λ_m^∞ 可应用式(7.3.6)计算. 有了 α,即可由式(7.3.8)计算弱电解质的解离常数 $K^\ominus$.

(2) 计算难溶盐的溶解度　用测定电导的方法可以计算出难溶盐(如AgCl, $BaSO_4$ 等)的溶解度. 举例说明如下.

例 7.3.2　根据电导的测定得出25℃时氯化银饱和水溶液的电导率为 3.41×10^{-4} $S\cdot m^{-1}$. 已知同温度下配制此溶液所用的水的电导率为 1.60×10^{-4} $S\cdot m^{-1}$. 试计算25℃时氯化银的溶解度.

解:　氯化银在水中的溶解度极微,其饱和水溶液的电导率 κ(溶液),为氯化银的电导

率 κ(AgCl)与所用水的电导率 $\kappa(H_2O)$之和①，即

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(AgCl) + \kappa(H_2O)$$

故

$$\begin{aligned}\kappa(AgCl) &= \kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)\\ &= (3.41\times10^{-4} - 1.60\times10^{-4})\,S\cdot m^{-1}\\ &= 1.81\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}\end{aligned}$$

AgCl 饱和水溶液的摩尔电导率 Λ_m 可以看做是无限稀释溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞，故可根据式(7.3.6)由阴、阳离子的无限稀释摩尔电导率求和算出。由表 7.3.2 知：

$$\Lambda_m^\infty(Ag^+) = 61.92\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-) = 76.34\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

故

$$\begin{aligned}\Lambda_m(AgCl) \approx \Lambda_m^\infty(AgCl) &= \Lambda_m^\infty(Ag^+) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)\\ &= 138.26\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由式(7.3.3) $\Lambda_m = \kappa/c$，即可计算出氯化银的溶解度：

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_m} = \frac{1.81\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}}{138.26\times10^{-4}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}} = 0.01309\ mol\cdot m^{-3}$$

§7.4　电解质的平均离子活度因子及德拜－休克尔极限公式

电解质溶液的许多性质，如导电能力等均与其离子的活度有关，故本节专门对其进行介绍。

1. 平均离子活度和平均离子活度因子

活度和活度因子概念是在定义非理想稀溶液中溶质的化学势时引出的，故我们从电解质溶液中离子的化学势表达式出发加以讨论。

电解质在水溶液中解离成阴、阳离子，例如：

$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} = \nu_+ C^{z_+} + \nu_- A^{z_-}$$

$C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 为电解质；ν_+、ν_- 分别为该电解分子中阳离子和阴离子的个数；z_+、z_- 分别为阳离子、阴离子的电荷数，$z_+>0$，$z_-<0$，$\nu_+z_+ + \nu_-z_- = 0$。阳离子、阴离子的化学势分别用 μ_+ 及 μ_- 表示，则其与整体电解质的化学势 μ 的关系为：

① 水有一定的电导率。不同方法纯化的供测量电解质溶液电导的水，由于杂质的种类及含量不同，其电导率也不一样，故在测量电导率很小的溶液的电导率时，必须考虑配制此溶液的水的电导率。

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \tag{7.4.1a}$$

即整体电解质的化学势为阴、阳离子化学势的代数和

若电解质的质量摩尔浓度为 b，则强电解质溶液中阳离子、阴离子的质量摩尔浓度分别为

$$\begin{aligned} b_+ &= \nu_+ b \\ b_- &= \nu_- b \end{aligned} \tag{7.4.2}$$

以 a_+、a_- 和 γ_+、γ_- 分别代表阳离子、阴离子的活度和活度因子，则

$$\begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ b_+ / b^\ominus \\ a_- &= \gamma_- b_- / b^\ominus \end{aligned} \tag{7.4.3}$$

将化学势的表示式用于两种离子：

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\ominus + RT\ln a_+ = \mu_+^\ominus + RT\ln(\gamma_+ b_+ / b^\ominus) \\ \mu_- &= \mu_-^\ominus + RT\ln a_- = \mu_-^\ominus + RT\ln(\gamma_- b_- / b^\ominus) \end{aligned} \tag{7.4.4}$$

代入式(7.4.1a)，并令

$$\mu^\ominus = \nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus \tag{7.4.1b}$$

整理得

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^\ominus + RT\ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \\ &= \mu^\ominus + RT\ln[\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} (b_+ / b^\ominus)^{\nu_+} (b_- / b^\ominus)^{\nu_-}] \end{aligned} \tag{7.4.5}$$

令

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \tag{7.4.6}$$

定义平均离子活度为

$$a_\pm \xlongequal{\text{def}} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{7.4.7}$$

平均离子活度因子为

$$\gamma_\pm \xlongequal{\text{def}} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{7.4.8}$$

平均离子质量摩尔浓度为

$$b_\pm \xlongequal{\text{def}} (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{7.4.9}$$

于是式(7.4.5)可写做：

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln a_{\pm}^{\nu}$$
$$= \mu^{\ominus} + RT\ln\{\gamma_{\pm}^{\nu}(b_{\pm}/b^{\ominus})^{\nu}\} \tag{7.4.10}$$

显然

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm}/b^{\ominus} \tag{7.4.11}$$

当 $b \to 0$ 时①，$\gamma_{\pm} \to 1$。

整体电解质的活度为 a，则电解质的化学势为

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln a \tag{7.4.12}$$

其中

$$a = a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_+} a_{-}^{\nu_-} \tag{7.4.13}$$

引入平均离子活度及平均离子活度因子的概念，是因为在电解质溶液中，阴、阳离子是同时存在的，尚无实验方法可测定单个离子的活度及活度因子，而平均离子活度及平均离子活度因子是可以通过实验求出的。

表 7.4.1 列出了 25℃ 时水溶液中不同质量摩尔浓度下一些电解质平均离子活度因子值。

表 7.4.1　25℃ 时水溶液中电解质的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$

$b/\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0	2.0	4.0
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809	1.009	1.762
$NaCl$	0.966	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658	0.671	0.783
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605	0.575	0.582
HNO_3	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720	0.783	0.982
$NaOH$			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679	0.700	0.890
$CaCl_2$	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500	0.792	2.934
K_2SO_4	0.89	0.78	0.71	0.52	0.43				
H_2SO_4	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130	0.124	0.171
$CdCl_2$	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066	0.044	
$BaCl_2$	0.88	0.77	0.72	0.56	0.49	0.39	0.39		
$CuSO_4$	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.068	0.047		
$ZnSO_4$	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043	0.035	

例 7.4.1　试利用表 7.4.1 数据计算 25℃ 时 0.1 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ H_2SO_4 水溶液中平均离子活度。

解：　先求出 H_2SO_4 的平均离子质量摩尔浓度 $b_{\pm}$：

① 在有其它电解质存在于溶液中时，还要求所有电解质的质量摩尔浓度均趋于零，即要求离子强度趋于零。

对于 H_2SO_4，$\nu_+ = 2$，$\nu_- = 1$，$\nu = \nu_+ + \nu_- = 3$，$b_+ = \nu_+ b = 2b$，$b_- = \nu_- b = b$，$b = 0.1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$，于是由式(7.4.9)得

$$b_\pm = (b_+^2 b_-)^{1/3} = [(2b)^2 \cdot b]^{1/3} = 4^{1/3} b = 0.1587\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$$

由表 7.4.1 查得 25 ℃时 $0.1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ H_2SO_4 的 $\gamma_\pm = 0.265$，于是，得

$$a_\pm = \gamma_\pm (b_\pm / b^\ominus) = 0.265 \times 0.1587 = 0.0421$$

2. 离子强度

由表 7.4.1 所列数据可知：

(1) 电解质平均离子活度因子 $\gamma_\pm$ 与溶液的质量摩尔浓度有关。在稀溶液范围内，$\gamma_\pm$ 随质量摩尔浓度降低而增加。

(2) 在稀溶液范围内，对相同价型的电解质而言，当质量摩尔浓度相同时，其 $\gamma_\pm$ 近乎相等。而不同价型的电解质，虽质量摩尔浓度相同，其 $\gamma_\pm$ 并不相同，高价型电解质的 $\gamma_\pm$ 较小。

上述事实表明，在稀溶液中，浓度和价型是影响 $\gamma_\pm$ 的主要因素。离子强度 I 的概念正是为反映这两个因素而提出的，其定义如下：

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 \tag{7.4.14}$$

即将溶液中每种离子的质量摩尔浓度乘以该离子电荷数的平方，所得诸项之和的一半称为**离子强度**。

在此基础上，路易斯(Lewis)根据实验结果总结出在稀溶液范围内一定价型电解质的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$ 与离子强度 I 的关系为

$$\lg \gamma_\pm \propto \sqrt{I}$$

该经验式与后来根据德拜－休克尔理论所导出的计算 $\gamma_\pm$ 的德拜－休克尔极限公式一致。

例 7.4.2 试分别求出下列各溶液的离子强度 I 和质量摩尔浓度 b 间的关系。(1) KCl 溶液，(2) $MgCl_2$ 溶液，(3) $FeCl_3$ 溶液，(4) $ZnSO_4$，(5) $Al_2(SO_4)_3$

解： (1) 对于 KCl，$b_+ = b_- = b$，$z_+ = 1$，$z_- = -1$

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}[b(1)^2 + b(-1)^2] = b$$

(2) 对于 $MgCl_2$，$b_+ = b$，$b_- = 2b$，$z_+ = 2$，$z_- = -1$；

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}[b(2)^2 + 2b(-1)^2] = 3b$$

(3) 对于 $FeCl_3$，$b_+ = b$，$b_- = 3b$，$z_+ = 3$，$z_- = -1$；

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}[b(3)^2 + 3b(-1)^2] = 6b$$

(4) 对于 $ZnSO_4$，$b_+ = b_- = b$，$z_+ = 2$，$z_- = -2$。

$$I = \frac{1}{2}\sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}\{b(2)^2 + b(-2)^2\} = 4b$$

(5) 对于 $Al_2(SO_4)_3$，$b_+ = 2b$，$b_- = 3b$，$z_+ = 3$，$z_- = -2$。

$$I = \frac{1}{2}\sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}\{2b(3)^2 + 3b(-2)^2\} = 15b$$

例 7.4.3 同时含 0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 KCl 和 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ $BaCl_2$ 的水溶液，其离子强度为多少？

解： 溶液中共有三种离子：钾离子 $b(K^+) = 0.1\ mol \cdot kg^{-1}$，$z(K^+) = 1$；钡离子 $b(Ba^{2+}) = 0.01\ mol \cdot kg^{-1}$，$z(Ba^{2+}) = 2$；氯离子 $b(Cl^-) = b(K^+) + 2b(Ba^{2+}) = 0.12\ mol \cdot kg^{-1}$，$z(Cl^-) = -1$，故根据式(7.4.14)得

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}\sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}\{0.1 \times (1)^2 + 0.01 \times (2)^2 + 0.12 \times (-1)^2\}\ mol \cdot kg^{-1} \\ &= 0.13\ mol \cdot kg^{-1} \end{aligned}$$

3. 德拜－休克尔极限公式

德拜－休克尔(Debye－Hückel)极限公式的导出是建立在德拜和休克尔提出的强电解质离子互吸理论(也叫非缔合式电解质理论)基础上的。该理论假定强电解质完全电离，并认为库仑力是溶液中离子间的主要作用力，同时，提出了离子氛这一重要概念。

(1) 离子氛 溶液中阴、阳离子共存，根据库仑定律，同性离子相斥，异性离子相吸。离子在静电作用力的影响下，趋向于如同离子晶体那样规则地排列，而离子的热运动则力图使它们均匀地分散在溶液中。这两种力相互作用的结果，使得在一定的时间间隔内平均来看，在任意一个离子(可称为**中心离子**)的周围，异性离子分布的平均密度大于同性离子分布的平均密度。可以设想，中心离子好像是被一层异号电荷包围着，这层异号电荷的总电荷在数值上等于中心离子的电荷。统计的看，这层异号电荷是球形对称的。这层电荷所构成的球体称为**离子氛**。任意一个离子的周围，可设想均存在一个异号离子构成的离子氛，即中心离子是任意选择的。如果选择离子氛中任意一个离子作为新的中心离子，则原来的中心离子就成为新的中心离子的离子氛中的一员了。这种情况在一定程度上可以与离子晶体中的单位晶格相比拟。但与晶格不同，由于离子的热运动，离子在溶液中所处的位置经常发生变化，因而离子氛是瞬息万变的。

由于中心离子与离子氛的电荷大小相等，符号相反，所以将它们作为一个整体来看，是电中性的，这个整体与溶液中的其它部分之间不再存在着静电作用。因此，根据球形对称的离子氛，就可以形象化地将溶液中的静电作用完全归结为中心离子与离子氛之间的作用。这样，所研究的问题及理论推导就简化了。

(2) 德拜－休克尔极限公式 德拜－休克尔正是通过上述的简化处理，并引入一些适当的假设，推导出了稀溶液中的单个离子活度因子公式：

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \tag{7.4.15a}$$

及平均离子活度因子公式：

$$\lg \gamma_\pm = -Az_+|z_-|\sqrt{I} \tag{7.4.15b}$$

式中 A 为与溶剂性质、温度等有关的常数。在 25℃ 水溶液中：

$$A = 0.509\ (\mathrm{mol^{-1}\cdot kg^{-1}})^{-1/2}$$

式(7.4.15)即为**德拜－休克尔极限公式**。之所以称为极限公式，是因为在推导过程中的一些假设只有在溶液非常稀释时才能成立，故该公式只适用于稀溶液。

该公式的正确性已为实验结果所证实。由公式知，不同电解质，只要其价型相同，即 $z_+|z_-|$ 积相同，在 $\lg\gamma_\pm$ 对 $\sqrt{I}$ 的图上均应在同一条直线上。图 7.4.1 中虚线是德拜－休克尔极限公式预期的结果，实线是实验测定的结果。由图可以看出，在稀溶液范围内，虚线与实线能较好的相符。

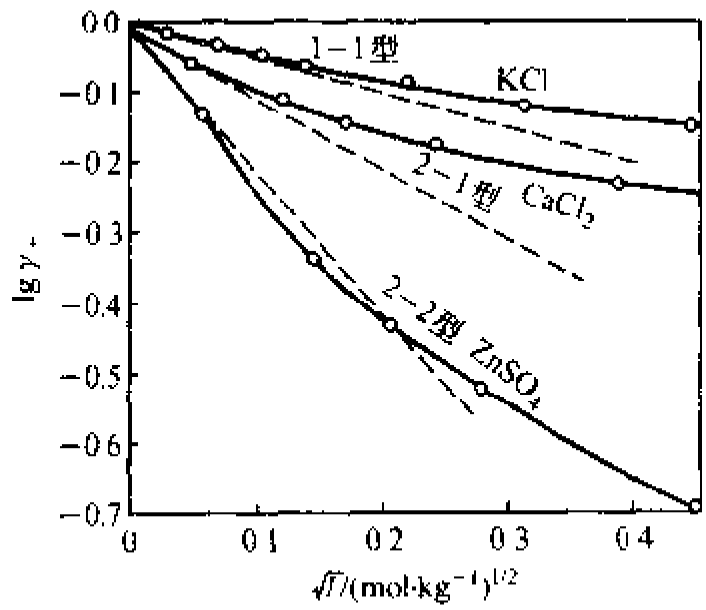


图 7.4.1 德拜－休克尔极限公式的验证

例 7.4.4 试用德拜－休克尔极限公式计算 25℃ 时 $b = 0.005\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ $ZnCl_2$ 水溶液中，$ZnCl_2$ 平均离子活度因子 $\gamma_\pm$。

解：溶液中有 Zn^{2+} 和 Cl^-，$b(Zn^{2+}) = 0.005\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$b(Cl^-) = 2b(Zn^{2+}) = 0.010\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$z(Zn^{2+}) = 2$，$z(Cl^-) = -1$

$$I = \frac{1}{2}\sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2}\{0.005\times(2)^2 + 0.01\times(-1)^2\}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$
$$= 0.015\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

根据式(7.4.15b)，$A = 0.509\ \mathrm{mol^{-1/2}\cdot kg^{1/2}}$，得

$$\lg\gamma_\pm = -0.509\times 2\times 1\ \sqrt{0.015} = -0.1246$$

故
$$\gamma_\pm = 0.751$$

§7.5 可逆电池及其电动势的测定

原电池是利用电极上的氧化还原反应实现化学能(即 ΔG)转换为电能的装置。恒温恒压下,在可逆过程中,电池反应的 $\Delta G = W'_r$,即为可逆电功,因此可通过测定可逆电池的电动势,求取电池反应的 ΔG,并进一步获得 ΔS,ΔH 等热力学函数变。可见,研究可逆电池具有重要的理论意义。

1. 可逆电池

所谓的**可逆电池**,是指电池充、放电时进行的任何反应与过程都必须是可逆的这样一类的电池。具体来讲,不仅要求电极反应具有热力学上的可逆性,而且反应应在无限接近电化学平衡条件下进行,此外电池中进行的其它过程也必须是可逆的。

下面结合两个具体的电池加以分析。

丹尼尔(Daniel)电池:即铜-锌电池,它是一种典型的原电池,如图 7.5.1 所示。该电池是由锌电极(将锌片插入 $ZnSO_4$ 水溶液中)作为阳极,由铜电极(铜片插入 $CuSO_4$ 水溶液中)作为阴极,其电极反应为

阳极:$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

阴极:$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

这种把阳极和阴极分别置于不同溶液中的电池,称为**双液电池**。为防止两种溶液直接混合,其间用只允许离子通过的多孔隔板隔开。

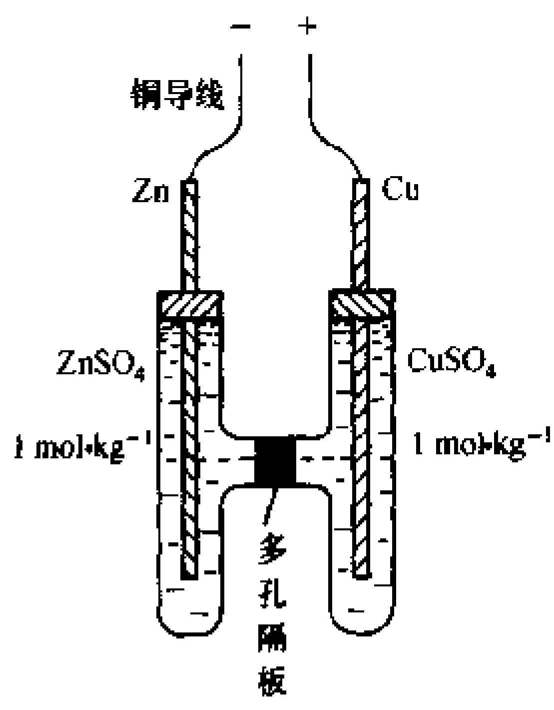


图 7.5.1 铜-锌电池

为了书写方便,该电池可用图式表示如下:

$$-)Zn|ZnSO_4(aq) \,\vdots\, CuSO_4(aq)|Cu(+$$

该图式是根据如下规定写出的:原电池的阳极写在左边,阴极写在右边;用实垂线"|"表示相与相之间的界面,但遇有两个液相接界时,用单虚垂线"⋮"表示,若加入盐桥(见§7.7)则用双虚垂线"⁞⁞"表示。

阳极 Zn 氧化成 Zn^{2+},失去的电子由 Zn 极板通过导线转移到阴极 Cu 板上,

使 Cu^{2+} 还原。Zn 极电势低于 Cu 极电势，电流由 Cu 极流向 Zn 极，即电子由 Zn 极流向 Cu 极。故原电池的阳极为负极，阴极为正极。但在以后原电池表示式中可将"+"，"－"号省略。

该电池电极反应虽具可逆性，但因在液体接界处的扩散过程是不可逆的，故严格地讲双液电池均为不可逆电池。但若不考虑液体接界处的不可逆性，在可逆充、放电的条件下，可将丹尼尔电池近似按可逆电池处理。

再分析一下图 7.5.2 所示电池。

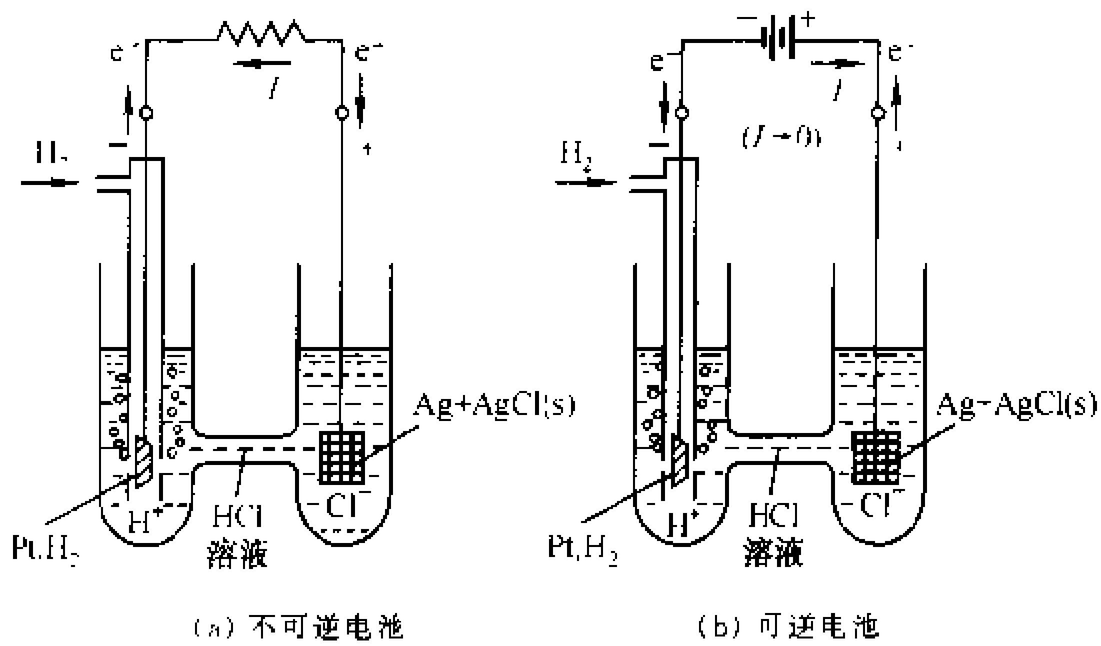


图 7.5.2 $Pt|H_2(p)|HCl(b)|AgCl(s)|Ag$ 电池

图 7.5.2(a)所示的原电池可表示为 $Pt|H_2(p)|HCl(b)|AgCl(s)|Ag$。左侧的电极为氢电极，将镀有一层铂黑的铂片浸入盐酸溶液中，并不断地通纯净氢气于铂片上，就构成氢电极。右侧的电极为银－氯化银电极。银－氯化银电极是将表面覆盖一层氯化银沉淀膜的银浸入氯离子溶液中而构成的。此电池只有一种溶液，故为单液电池。

若用两根铜导线将所讨论的电池中之两极与电阻连接，则有电流或电子沿图 7.5.2(a) 中所示的方向流动。电极反应为

氢电极(阳极)：　$\frac{1}{2}H_2(p) \longrightarrow H^+(b) + e^-$

银－氯化银电极(阴极)：　$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-(b)$

电池反应：　$\frac{1}{2}H_2(p) + AgCl(s) \longrightarrow Ag + H^+(b) + Cl^-(b)$

将所讨论的电池连上另一电池(称为外电池)，使电池的负极与外电池的负极相接，正极与正极相接，如图 7.5.2(b)所示。若两电池的电动势恰好彼此抵消而不产生电流，则电池中不发生反应。在这种情况下，若将外电池的电动势减低无限小的量，则所讨论的电池中即发生上述的化学反应，产生无限小的电流通过外电池。反之，若将外电池的电动势增加无限小的量，则从外电池发出无限小的电流，通过所讨论的电池。而所讨论的电池中发生的化学反应恰与上述反应相反，即

氢电极(阴极)： $H^+(b)+e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p)$

银－氯化银电极(阳极)： $Ag+Cl^-(b) \longrightarrow AgCl(s)+e$

电池反应： $Ag+H^+(b)+Cl^-(b) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p)+AgCl(s)$

此时所讨论的电池变为电解池。显然，所讨论的电池，即 $Pt|H_2(p)|HCl(b)|AgCl(s)|Ag$ 电池满足可逆电池必须具备的条件，又不存在着液体接界处离子的不可逆扩散，因而它是一个可逆电池。

综上所述，可逆电池须满足的条件是：① 电池反应是可逆的；② 过程是可逆的，电流无限小。故图 7.5.2(b)是可逆电池，而图 7.5.2(a)中因与电阻相连接，即使电流为无限小，因电流在电阻上转化为热，故为不可逆放电。

2. 韦斯顿标准电池

韦斯顿(Weston)标准电池是一个高度可逆的电池。其装置如图 7.5.3 所示。电池的阳极是含 $w(Cd)=0.125$ 的镉汞齐，将其浸于硫酸镉溶液中，该溶液为 $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ 晶体的饱和溶液。阴极为汞与硫酸亚汞的糊状体，此糊状体也浸在硫酸镉的饱和溶液中。为了使引出的导线与糊状体接触紧密，在糊状体的下面放少许汞。

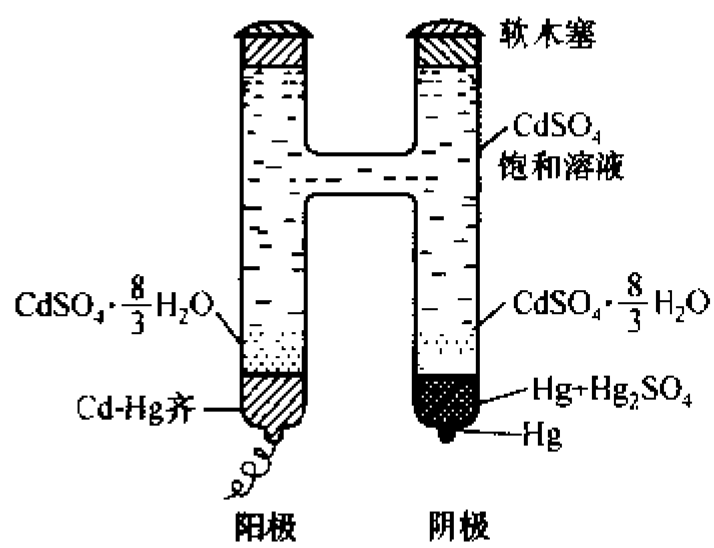


图 7.5.3 韦斯顿标准电池

韦斯顿标准电池图式如下：

镉汞齐｛$w(Cd)=0.125$｝$\left| CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) \right|$ $CdSO_4$ 饱和溶液 $|Hg_2SO_4(s)|Hg$

此电池的电极反应及电池反应为

阳极：

$$Cd(\text{汞齐}) = Cd^{2+} + 2e^-$$

$$\frac{Cd^{2+} + SO_4^{2-} + \frac{8}{3}H_2O(l) = CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s)}{Cd(\text{汞齐}) + SO_4^{2-} + \frac{8}{3}H_2O(l) = CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) + 2e^-}$$

阴极：$Hg_2SO_4(s) + 2e^- = 2Hg(l) + SO_4^{2-}$

电池反应：$Cd(\text{汞齐}) + Hg_2SO_4(s) + \frac{8}{3}H_2O(l) = 2Hg(l) + CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s)$

韦斯顿标准电池的最大优点是它的电动势稳定，随温度改变很小。

除了上述饱和的韦斯顿标准电池外，还有不饱和的韦斯顿标准电池，其电动

势受温度影响更小。

韦斯顿标准电池的主要用途是配合电位计测定原电池的电动势。

3. 电池电动势的测定

可逆电池电动势的测定必须在电流无限接近于零的条件下进行。因有电流通过电极时，极化作用的存在将无法测得可逆电池电动势，详见§7.11。

波根多夫（Poggendorff）**对消法**是人们常采用的测量电池电动势的方法，其原理是用一个方向相反但数值相同的电动势，对抗待测电池的电动势，使电路中并无电流通过。具体线路如图7.5.4所示。工作电池经 AB 构成一个通路，在均匀电阻 AB 上产生均匀电势降。待测电池的正极连接电钥，经过检流计和工作电池的正极相连；负极连接到一个滑动接触点 C 上。这样，就在待测电池的外电路中加上了一个方向相反的电势差，它的大小由滑动接触点的位置决定。改变滑动接触点的位置，找到 C 点，若电钥闭合时，检流计中无电流通过，则待测电池的电动势恰为 AC 段的电势差完全抵消。

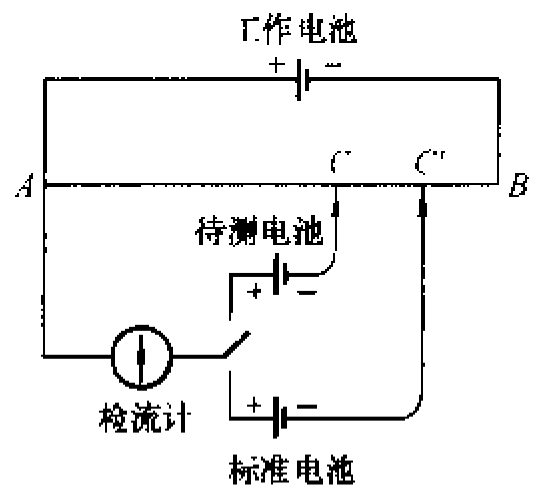


图7.5.4 对消法测电动势原理图

为了求得 AC 段的电势差，可换用标准电池与电钥相连。标准电池的电动势 E_{s} 是已知的，而且保持恒定。用同样方法可以找出检流计中无电流通过的另一点 C'。AC' 段的电势差就等于 E_{s}。因电势差与电阻线的长度成正比，故待测电池的电动势为

$$E_{\mathrm{x}} = E_{\mathrm{s}} \frac{\overline{AC}}{\overline{AC'}}$$

§7.6 原电池热力学

原电池热力学建立了可逆电池的电动势与相应的电池反应的热力学函数变之间的关系，因而可以通过对前者的精确测量来确定后者。

1. 由可逆电动势计算电池反应的摩尔吉布斯函数变

电池反应为两电极反应之和，电极反应的转移电子数 z，即为电池反应的转

移电子数。若电池可逆放电时,可逆电功等于电池的电动势 E 与电量的乘积。根据法拉第定律,电量 $dQ = zFd\xi$,故可逆电功为

$$\delta W'_r = -(zFd\xi)E \tag{7.6.1}$$

因恒温恒压下电池反应的 $\Delta_r G = W'_r$,故

$$d\Delta_r G = -zFEd\xi \tag{7.6.2}$$

此式除以反应进度微变 $d\xi$,即得电池反应的摩尔反应吉布斯函数变:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -zFE \tag{7.6.3}$$

可见,若一化学反应 $\Delta_r G_m < 0$,则 $E > 0$,说明自发的化学反应恒温恒压下在原电池中可逆进行时,吉布斯函数的减少全部转变为对环境作的电功。

式(7.6.3)告诉我们,测定一定温度压力下原电池的可逆电动势即可计算电池反应的摩尔吉布斯函数变。

同一原电池,若电池反应计量式写法不同,转移电子数不同,但该电池的电动势不变,而与计量式对应的摩尔反应吉布斯函数变则不同,故电池反应的摩尔吉布斯函数变应与电池反应计量式相对应。

2. 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变

因 $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m$,将式(7.6.3)代入上式得

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7.6.4}$$

式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 称为原电池**电动势的温度系数**,它表示恒压下电动势随温度的变化率,单位为 $V \cdot K^{-1}$,其值可通过实验测定一系列不同温度下的电动势求得。

3. 由电池电动势及电动势的温度系数计算电池反应的摩尔焓变

将式(7.6.3)及式(7.6.4)代入吉布斯-亥姆霍兹方程:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m + T\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p$$

即得

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7.6.5}$$

依上式计算出的 $\Delta_r H_m$ 是该反应在没有非体积功的情况下进行时的恒温恒压反应热。由于能够精确地测量电池的电动势，故按式(7.6.5)计算出来的 $\Delta_r H_m$ 往往比用量热法测得的更为准确。

4. 计算原电池可逆放电时的反应热

原电池可逆放电时，化学反应热为可逆热 Q_r，在恒温下，$Q_r = T\Delta S$，将式(7.6.4)代入，得

$$Q_{r,m} = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7.6.6}$$

由式(7.6.6)可知，在恒温下电池可逆放电时：

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$，$Q_r = 0$，电池不吸热也不放热；

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$，$Q_r > 0$，电池从环境吸热；

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$，$Q_r < 0$，电池向环境放热。

注意，电池反应的可逆热，不是该反应的恒压反应热，因为通常所说的反应热要求过程无非体积功，电池可逆热是有非体积功的过程热。

例 7.6.1 25℃时，电池

$$Ag|AgCl(s)|HCl(b)|Cl_2(g,100\ kPa)|Pt$$

的电动势 $E = 1.136$ V，电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p = -5.95\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$。电池反应为

$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2(g,100\ kPa) = AgCl(s)$$

试计算该反应的 ΔG、ΔS、ΔH 及电池恒温可逆放电时过程的可逆热 Q_r。

解： 实现电池反应 $Ag + \frac{1}{2}Cl_2(g,100\ kPa) = AgCl(s)$ 转移的电子数 $z = 1$。根据式(7.6.3)及式(7.6.4)得

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -zFE = -1\times96485\ C\cdot mol^{-1}\times1.136\ V\\ &= -109.6\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m &= zF(\partial E/\partial T)_p = 1\times96485\ C\cdot mol^{-1}\times(-5.95\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1})\\ &= -57.4\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

恒温下 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$，故

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m\\ &= -109.6\ kJ\cdot mol^{-1} + 298.15\ K\times(-57.4\times10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\\ &= -126.7\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 298.15\ K\times(-57.4\times10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}) = -17.1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

此例说明该反应若在恒温恒压一般情况下(如在烧瓶中)进行时，$Q_{p,m}=\Delta_r H_m=-126.7\ kJ\cdot mol^{-1}$，即发生 1 mol 反应系统向环境放热 126.7 kJ；但同样量的反应在原电池中恒温恒压可逆放电时只放热 17.1 kJ；少放出来的 109.6 kJ 的热量作了电功，因为 $W'_{r,m}=\Delta_r G_m=-109.6\ kJ\cdot mol^{-1}$。

5. 能斯特方程

结合化学平衡一章中曾讲到的等温方程，如对于下列反应：

$$0=\sum_B \nu_B B$$

有

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln\prod_B(\tilde{p}_B/p^{\ominus})^{\nu_B} \qquad \text{(气相反应)}$$

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \qquad \text{(凝聚相反应)}$$

上式普遍适用于各类反应，当然也适用于电池反应。式中 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为标准摩尔吉布斯函数变，根据式(7.6.3)有

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus} \tag{7.6.7}$$

式中 $E^{\ominus}$ 为原电池的**标准电动势**，它等于参加电池反应的各物质均处在各自标准态时电池的电动势。

将式(7.6.3)及式(7.6.7)代入等温方程式，得

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{7.6.8}$$

此式称为**能斯特(Nernst)方程**，是原电池的基本方程式。它表示一定温度下可逆电池的电动势与参加电池反应的各组分的活度或逸度之间的关系。

25℃时，

$$\frac{RT}{F}\ln 10=\frac{8.31451\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298.15\ K}{96485.309\ C\cdot mol^{-1}}\times 2.302585$$
$$=0.05916\ V$$

于是式(7.6.8)可表示成：

$$E=E^{\ominus}-\frac{0.05916V}{z}\lg\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{7.6.9}$$

在电池反应达到平衡时，$\Delta_r G_m=0, E=0$，于是可以得到

$$E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus} \tag{7.6.10}$$

式中 $K^{\ominus}$ 为电池反应的标准平衡常数。由式(7.6.10)可知,如能求得原电池的标准电动势 $E^{\ominus}$,即可求得该电池反应的标准平衡常数。

§7.7 电极电势和液体接界电势

需要指出的是,前面由对消法所测原电池电动势实际上等于构成电池的各相界面上所产生的电势差的代数和,如以 Cu 作导线的丹尼尔电池为例:

$$\underset{\Delta\varphi_1}{Cu\,|}\underset{\Delta\varphi_2}{Zn\,|}ZnSO_4(a_1)\underset{\Delta\varphi_3}{\vdots}CuSO_4(a_2)\underset{\Delta\varphi_4}{|}Cu$$

有

$$E=\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2+\Delta\varphi_3+\Delta\varphi_4$$

式中,$\Delta\varphi_1$——**金属接触电势**,即金属 Zn 与 Cu 之间的电势差;

$\Delta\varphi_2$——**阳极电势差**,即 Zn 与 $ZnSO_4$ 溶液间的电势差;

$\Delta\varphi_3$——**液体接界电势**,即 $ZnSO_4$ 溶液与 $CuSO_4$ 溶液间的电势差,也叫扩散电势;

$\Delta\varphi_4$——**阴极电势差**,即 Cu 与 $CuSO_4$ 溶液间的电势差。

本节重点讨论单个电极的电势差和液体接界电势。

1. 电极电势

单个电极电势差的绝对值是无法直接测得的,于是人们提出了电极电势的概念。电极电势实际上是一个相对电势,它的引入,为比较不同电极上电势差的大小及计算任何两个电极组成的电池的电动势提供了方便。

电极电势是利用下列电池的电动势定义的:

$$Pt\,|\,H_2(g,100\ kPa)\,|\,H^+[a(H^+)=1]\,\vdots\vdots\ 给定电极$$

即由**标准氢电极**(H_2 的压力为 100 kPa,溶液中 H^+ 活度为 1)作为阳极,给定电极作为阴极,所组成电池的电动势定义为给定电极的**电极电势**,以 E(电极)表示。

当给定电极中各组分均处在各自的标准态时,相应的电极电势即**标准电极电势**,以 $E^{\ominus}$(电极)表示。显然,按此规定,任意温度下,氢电极的标准电极电势恒为 0,即 $E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\}=0$。

下面结合锌电极讨论电极电势。

按规定,组成的电池如下:

$$\mathrm{Pt|H_2(g,100\ kPa)|H^+\{a(H^+)=1\}\,\|\,Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})\}|Zn}$$

电极反应：阳极 $\mathrm{H_2(g,100\ kPa)}$ ═══ $\mathrm{2H^+\{a(H^+)=1\}+2e^-}$

阴极 $\mathrm{Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})\}+2e^-}$ ═══ Zn

电池反应：$\mathrm{Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})\}+H_2(g,100\ kPa)}$ ═══ $\mathrm{Zn+2H^+\{a(H^+)=1\}}$

根据能斯特方程式(7.6.8)有

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\mathrm{Zn})\{a(\mathrm{H^+})\}^2}{a(\mathrm{Zn^{2+}})p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}}$$

因 $p(\mathrm{H_2})=100\ \mathrm{kPa}$，$a(\mathrm{H^+})=1$，按规定此电池的电动势 E 即为锌电极的电极电势$E(\mathrm{Zn^{2+}|Zn})$，电池的标准电动势 $E^{\ominus}$ 即为锌电极的标准电极电势 $E^{\ominus}(\mathrm{Zn^{2+}|Zn})$。于是可写作：

$$E(\mathrm{Zn^{2+}|Zn})=E^{\ominus}(\mathrm{Zn^{2+}|Zn})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\mathrm{Zn})}{a(\mathrm{Zn^{2+}})}$$

可见，对于任一电极的电极电势，能斯特方程可表示为

$$E_{(\text{电极})}=E^{\ominus}_{(\text{电极})}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{\mathrm{B}(\text{电极})}\{a_{\mathrm{B}(\text{电极})}\}^{\nu_{\mathrm{B}(\text{电极})}} \qquad (7.7.1)$$

式中，$a_{\mathrm{B}(\text{电极})}$为电极发生还原反应时物质B(电极)的活度，$\nu_{\mathrm{B}(\text{电极})}$为其化学计量数，$z$ 为电极反应的转移电子数。例如：

$$\mathrm{Cl_2(g)+2e^-\rightleftharpoons 2Cl^-}$$

$$E(\mathrm{Cl_2|Cl^-})=E^{\ominus}(\mathrm{Cl_2|Cl^-})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\{a(\mathrm{Cl^-})\}^2}{p(\mathrm{Cl_2})/p^{\ominus}}$$

又如：

$$\mathrm{MnO_4^-+8H^++5e^-\rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O}$$

$$E(\mathrm{MnO_4^-|Mn^{2+}})=E^{\ominus}(\mathrm{MnO_4^-|Mn^{2+}})-\frac{RT}{5F}\ln\frac{a(\mathrm{Mn^{2+}})\{a(\mathrm{H_2O})\}^4}{a(\mathrm{MnO_4^-})\{a(\mathrm{H^+})\}^8}$$

在稀溶液中可近似认为 $a(\mathrm{H_2O})\approx 1$。

表 7.7.1 中列出了 25℃时水溶液中一些电极的标准电极电势。

由电极电势定义知，给定电极总是作阴极，相应的电极反应为还原反应，故所定义的电极电势为**还原电极电势**。若 $E^{\ominus}$(电极)为正值，例如 $E^{\ominus}(\mathrm{Cu^{2+}|Cu})=0.3400\ \mathrm{V}$，则 $\Delta G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T,p)<0$，表示当各反应组分均处在标准态时，电池反应 $\mathrm{Cu^{2+}+H_2(g)\longrightarrow Cu+2H^+}$ 能自发进行，即在该条件下 $\mathrm{H_2(g)}$能还原 $\mathrm{Cu^{2+}}$，电池自然放电时，铜电极上进行的确为还原反应。相反，若 $E^{\ominus}$(电极)为负值，如 $E^{\ominus}$

$(Zn^{2+}|Zn)=-0.7630$ V，则 $\Delta G_m^\ominus(T,p)>0$，表明当各反应组分均处在标准态时，电池反应 $Zn^{2+}+H_2(g)\longrightarrow Zn+2H^+$ 不能自发进行，即在该条件下，$H_2(g)$不能还原 Zn^{2+}，而其逆反应则能自发进行，也就是说，电池自然放电时，锌电极上实际进行的不是还原反应，而是氧化反应。

表 7.7.1　25℃ 时在水溶液中一些电极的标准电极电势

(标准态压力 $p^\ominus=100$ kPa)

电　极	电 极 反 应	$E^\ominus$/V
第一类电极		
$Li^+\|Li$	$Li^++e^-\rightleftharpoons Li$	-3.045
$K^+\|K$	$K^++e^-\rightleftharpoons K$	-2.924
$Ba^{2+}\|Ba$	$Ba^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Ca^{2+}\|Ca$	$Ca^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Ca$	-2.76
$Na^+\|Na$	$Na^++e^-\rightleftharpoons Na$	-2.7111
$Mg^{2+}\|Mg$	$Mg^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Mg$	-2.375
$H_2O,OH^-\|H_2(g)\|Pt$	$2H_2O+2e^-\rightleftharpoons H_2(g)+2OH^-$	-0.8277
$Zn^{2+}\|Zn$	$Zn^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Zn$	-0.7630
$Cr^{3+}\|Cr$	$Cr^{3+}+3e^-\rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Cd^{2+}\|Cd$	$Cd^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Cd$	-0.4028
$Co^{2+}\|Co$	$Co^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Co$	-0.28
$Ni^{2+}\|Ni$	$Ni^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Ni$	-0.23
$Sn^{2+}\|Sn$	$Sn^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Sn$	-0.1366
$Pb^{2+}\|Pb$	$Pb^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Pb$	-0.1265
$Fe^{3+}\|Fe$	$Fe^{3+}+3e^-\rightleftharpoons Fe$	-0.036
$H^+\|H_2(g)\|Pt$	$2H^++2e^-\rightleftharpoons H_2(g)$	0.0000
$Cu^{2+}\|Cu$	$Cu^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Cu$	$+0.3400$
$H_2O,OH^-\|O_2(g)\|Pt$	$O_2(g)+2H_2O+4e^-\rightleftharpoons 4OH^-$	$+0.401$
$Cu^+\|Cu$	$Cu^++e^-\rightleftharpoons Cu$	$+0.522$
$I^-\|I_2(s)\|Pt$	$I_2(s)+2e^-\rightleftharpoons 2I^-$	$+0.535$
$Hg_2^{2+}\|Hg$	$Hg_2^{2+}+2e^-\rightleftharpoons 2Hg$	$+0.7959$
$Ag^+\|Ag$	$Ag^++e^-\rightleftharpoons Ag$	$+0.7994$
$Hg^{2+}\|Hg$	$Hg^{2+}+2e^-\rightleftharpoons Hg$	$+0.851$
$Br^-\|Br_2(l)\|Pt$	$Br_2(l)+2e^-\rightleftharpoons 2Br^-$	$+1.065$
$H_2O,H^+\|O_2(g)\|Pt$	$O_2(g)+4H^++4e^-\rightleftharpoons 2H_2O$	$+1.229$
$Cl^-\|Cl_2(g)\|Pt$	$Cl_2(g)+2e^-\rightleftharpoons 2Cl^-$	$+1.3580$
$Au^+\|Au$	$Au^++e^-\rightleftharpoons Au$	$+1.68$
$F^-\|F_2(g)\|Pt$	$F_2(g)+2e^-\rightleftharpoons 2F^-$	$+2.87$
第二类电极		
$SO_4^{2-}\|PbSO_4(s)\|Pb$	$PbSO_4(s)+2e^-\rightleftharpoons Pb+SO_4^{2-}$	-0.356
$I^-\|AgI(s)\|Ag$	$AgI(s)+e^-\rightleftharpoons Ag+I^-$	-0.1521
$Br^-\|AgBr(s)\|Ag$	$AgBr(s)+e^-\rightleftharpoons Ag+Br^-$	$+0.0711$
$Cl^-\|AgCl(s)\|Ag$	$AgCl(s)+e^-\rightleftharpoons Ag+Cl^-$	$+0.2221$

续表

电　极	电极反应	$E^{\ominus}/V$
氧化还原电极		
$Cr^{3+},Cr^{2+}\mid Pt$	$Cr^{3+}+e^-\rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Sn^{4+},Sn^{2+}\mid Pt$	$Sn^{4+}+2e^-\rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+},Cu^{+}\mid Pt$	$Cu^{2+}+e^-\rightleftharpoons Cu^{+}$	+0.158
H^{+},醌,氢醌$\mid Pt$	$C_6H_4O_2+2H^{+}+2e^-\rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.6993
$Fe^{3+},Fe^{2+}\mid Pt$	$Fe^{3+}+e^-\rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.770
$Tl^{3+},Tl^{+}\mid Pt$	$Tl^{3+}+2e^-\rightleftharpoons Tl^{+}$	+1.247
$Ce^{4+},Ce^{3+}\mid Pt$	$Ce^{4+}+e^-\rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.61
$Co^{3+},Co^{2+}\mid Pt$	$Co^{3+}+e^-\rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.808

注：表中数据取自 Handbook of Chemistry and Physics, 61 版, 1980～1981 年。其标准态压力 p = 101.325 kPa, 现换算成 $p^{\ominus}$ = 100 kPa 下的值①。

由此可见，还原电极电势的高低，为该电极氧化态物质获得电子被还原成还原态物质这一反应趋向大小的量度。

显然，由任意两个电极构成的电池，其电动势 E 等于阴极电极电势 $E_{右}$ 与阳极电极电势 $E_{左}$ 之差，即

$$E = E_{右} - E_{左} \tag{7.7.2}$$

同样有

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{右} - E^{\ominus}_{左} \tag{7.7.3}$$

这样计算出的 E 若为正值，则表示在该条件下电池反应能自发进行。

例 7.7.1　试计算 25℃ 时下列电池的电动势。

$$Zn\mid ZnSO_4(b=0.001\ mol\cdot kg^{-1})\ \vdots\vdots\ CuSO_4(b=1.0\ mol\cdot kg^{-1})\mid Cu$$

解：由两电极的电极电势求电动势。先写出电极反应：

阳极反应　　$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(b=0.001\ mol\cdot kg^{-1})+2e^-$

---

① 若以 $E^{\ominus}$(100 kPa)、$E^{\ominus}$(101.325 kPa)分别代表标准压力 100 kPa、101.325 kPa 下某一电极的标准电极电势，则 GB3102.8—93 规定标准压力 $p^{\ominus}$ = 100 kPa 下的标准电极电势与旧的标准压力 101.325 kPa 的标准电极电势之间的关系为

$$E^{\ominus}(100\ kPa)=E^{\ominus}(101.325\ kPa)-\left(\sum_B \nu_{B(g)}RT/zF\right)\ln(100/101.325)$$

在 25℃ 时为

$$E^{\ominus}(100\ kPa)=E^{\ominus}(101.325\ kPa)+0.3382\ mV\left(\sum_B \nu_{B(g)}/z\right)$$

式中 $\sum_B \nu_{B(g)}$ 为该电极作为阴极、标准氢电极作为阳极构成原电池时，电池反应中各气体组分化学计量数之和；z 为电池反应转移的电子数。除了氢电极以外，标准压力的改变对所有电极的标准电极电势均有影响，但一般只有零点几毫伏。

阴极反应 $Cu^{2+}(b=1.00\ mol\cdot kg^{-1})+2e^-\!=\!=\!=Cu$

电极电势表达式(7.7.1)中,纯固体活度为1,离子应按式(7.4.3)$a_{\pm}=\gamma_{\pm}(b_{\pm}/b^{\ominus})$从离子浓度及活度因子求出其活度。

由于单个离子活度因子无法测定,故常近似认为 $\gamma_+=\gamma_-=\gamma_{\pm}$。查表7.4.1,25℃ 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ $ZnSO_4$ 水溶液的 $\gamma_{\pm}=0.734$,1.0 $mol\cdot kg^{-1}$ $CuSO_4$ 水溶液的 $\gamma_{\pm}=0.047$。查表7.7.1,$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.7630\ V$,$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.3400\ V$。电极反应 $z=2$,于是

$$\begin{aligned}E_{左}&=E(Zn^{2+}|Zn)=E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\frac{0.05916V}{2}\lg\frac{a(Zn)}{a(Zn^{2+})}\\&=-0.7630V-\frac{0.05916V}{2}\lg\frac{1}{0.734\times0.001}\\&=-0.8557\ V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_{右}&=E(Cu^{2+}|Cu)=E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)-\frac{0.05916\ V}{2}\lg\frac{a(Cu)}{a(Cu^{2+})}\\&=0.3400\ V-\frac{0.05916\ V}{2}\lg\frac{1}{0.047\times1.0}\\&=0.3007\ V\end{aligned}$$

最后,得电池电动势:

$$E=E_{右}-E_{左}=1.1564\ V$$

例7.7.2 写出下列电池电动势的表示式,并计算25℃下 $b(HCl)=0.1\ mol\cdot kg^{-1}$时的电动势。

$$Pt|H_2(g,100\ kPa)|HCl(b)|AgCl(s)|Ag$$

解: 阳极反应 $\frac{1}{2}H_2(g,100\ kPa)\!=\!=\!=H^+(b)+e^-$

阴极反应 $AgCl(s)+e^-\!=\!=\!=Ag+Cl^-(b)$

电池反应 $\frac{1}{2}H_2(g,100\ kPa)+AgCl(s)\!=\!=\!=Ag+H^+(b)+Cl^-(b)$

由能斯特方程有

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(Ag)a(H^+)a(Cl^-)}{\{p(H_2)/p^{\ominus}\}^{1/2}a(AgCl)}$$

这里 $E^{\ominus}=E^{\ominus}\{AgCl(s)|Ag\}-E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\}$,$a(Ag)=1$,$a(AgCl)=1$,$p(H_2)=p^{\ominus}=100$ kPa,且

$$a(H^+)a(Cl^-)=a_{\pm}^2=\gamma_{\pm}^2(b/b^{\ominus})^2$$

代入则有

$$E=E^{\ominus}\{AgCl(s)|Ag\}-\frac{2RT}{F}\ln\frac{b}{b^{\ominus}}-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm}$$

此式即为相应电池的电动势表示式。

由此方程可以看出,只要查得 $E^{\ominus}\{AgCl(s)|Ag\}$,并测得不同HCl浓度下对应电池的电动势 E,就可以求出不同浓度下的 $\gamma_{\pm}$。可见,电解质平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$ 的实验确定可借

助测定电池的电动势来完成。反过来，有了 $\gamma_{\pm}$ 的数据，也可以计算电池的电动势。

查表7.4.1，25℃下 $b=0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ HCl水溶液中平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}=0.796$；查表7.7.1，25℃下 $E^{\ominus}\{\mathrm{AgCl(s)|Ag}\}=0.2221\ \mathrm{V}$，代入有

$$\begin{aligned}E&=0.2221\ \mathrm{V}-0.05916\ \mathrm{V}\lg(0.796\times0.1)^2\\&=0.3521\ \mathrm{V}\end{aligned}$$

2. 液体接界电势及其消除

在两种不同溶液的界面上存在的电势差称为**液体接界电势或扩散电势**。液体接界电势是由于溶液中离子扩散速度不同而引起的。例如，两种浓度不同的HCl溶液的界面上，HCl从浓溶液向稀溶液扩散，在扩散过程中，H^+的运动速度比Cl^-的快，所以在稀溶液的一边将出现过剩的H^+而使稀溶液带上正电荷，同时在浓溶液的一边则由于留下过剩的Cl^-而带负电。这样，在界面两边便产生了电势差。电势差的产生，一方面使H^+运动速度降低，另一方面使Cl^-运动速度增加。最后达到稳定状态，两种离子以相同的速度通过界面，电势差保持恒定，这就是液体接界电势。

液体接界电势的计算可用下例说明。设由同一种电解质$AgNO_3$的两种不同浓度的溶液形成如下的液体接界：

$$-)\ \mathrm{AgNO_3}(a_{\pm,1})\ \vdots\ \mathrm{AgNO_3}(a_{\pm,2})\ (+$$

两溶液的平均离子活度分别为 $a_{\pm,1}$、$a_{\pm,2}$，"$\vdots$"代表有接界电势的液体接界，其液体接界电势为 E（液界）。

在可逆情况下，有物质的量为 n 的电子即 nF 的电量通过液体接界面，则有电功

$$W_r'=\Delta G=-nFE\ (\text{液界}) \tag{7.7.4}$$

式中 ΔG 应是电迁移过程中的吉布斯函数变。由于通过的电量是阴、阳离子迁移的电量之和，设离子迁移数与$AgNO_3$溶液的浓度无关，则这一过程将有 t_+n 的Ag^+从平均活度为 $a_{\pm,1}$的溶液通过界面迁移至平均活度为 $a_{\pm,2}$的溶液，与此同时有 t_-n 的NO_3^-从平均活度 $a_{\pm,2}$的溶液通过界面迁移至平均活度为 $a_{\pm,1}$的溶液。由化学势的定义式 $\mu=\mu^{\ominus}+RT\ln a$，可得出这一过程的吉布斯函数变：

$$\begin{aligned}\Delta G&=\Delta G(\mathrm{Ag^+})+\Delta G(\mathrm{NO_3^-})\\&=t_+nRT\ln\frac{a_{+,2}}{a_{+,1}}+t_-nRT\ln\frac{a_{-,1}}{a_{-,2}}\end{aligned}$$

设$AgNO_3$溶液中 $a_+=a_-=a_{\pm}$，则

$$\Delta G=(t_+-t_-)nRT\ln\frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}} \tag{7.7.5}$$

结合式(7.7.4)最后可得

$$E(\text{液界}) = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} \tag{7.7.6}$$

式(7.7.6)只适用于两接界溶液中电解质种类相同且为1-1型电解质。若为其它类型电解质，甚至两接界溶液的电解质种类不同，可用同样原理推导。

可见液体接界电势的大小及符号和两电解质溶液的平均离子活度有关，也和电解质的本性有关。

例 7.7.3 已知25℃时 $AgNO_3$ 溶液中离子迁移数 $t_+ = 0.470$，且与溶液浓度无关，两 $AgNO_3$ 溶液平均离子活度 $a_{\pm,1} = 0.10$，$a_{\pm,2} = 1.00$，求液体接界电势。

解：$t_- = 1 - t_+ = 0.530$，因溶液电解质均为 $AgNO_3$，且为1-1型，故将有关数值代入式(7.7.6)可得

$$\begin{aligned}E(\text{液界}) &= (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}\\ &= (0.470 - 0.530)\frac{8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\ \text{K}}{96485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\ln\frac{0.10}{1.00}\\ &= 0.0035\ \text{V}\end{aligned}$$

从上例可见液体接界电势数值不是太小，在较精确的测量中不容忽略，因此必须设法消除。

为了尽量减小液体接界电势，通常在两液体之间连接上一个称做“**盐桥**”的高浓度的电解质溶液。这个电解质的阴、阳离子须有极为接近的迁移数。用高浓度溶液作盐桥连接两液体，主要扩散作用出自盐桥，若盐桥中阴、阳离子有差不多相同的迁移数，则液体接界电势就会降低到最小值。KCl 的饱和溶液最适合盐桥的条件。但应注意，盐桥溶液不能与原溶液发生作用，例如对 $AgNO_3$ 溶液来说，就不能用 KCl 溶液作为盐桥，而必须改用其它合适的电解质溶液，如 NH_4NO_3 溶液。

§7.8 电极的种类

表7.7.1所列电极如按氧化态、还原态物质的种类和状态分类，有如下三类。

1. 第一类电极

这类电极一般是将某金属或吸附了某种气体的惰性金属置于含有该元素离子的溶液中构成的。包括金属电极、氢电极、氧电极和卤素电极等。

(1) 金属电极和卤素电极 金属电极和卤素电极均较简单，例如：

$$Zn^{2+}|Zn: \qquad Zn^{2+}+2e^{-} \rightleftharpoons Zn$$

$$Cl^{-}|Cl_2|Pt: \quad Cl_2(g)+2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$$

(2) 氢电极 氢电极的结构前已提及，即将镀有铂黑的铂片浸入含有 H^+ 的溶液中，并不断通入 H_2，如图 7.8.1 所示。该电极的电极反应为

$$2H^{+}+2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$$

标准电极电势

$$E^{\ominus}\{H^{+}|H_2(g)\}=0。$$

氢电极最大优点是其电极电势随温度改变很小。但它的使用条件比较苛刻，既不能用在含有氧化剂的溶液中，也不能用在含有汞或砷的溶液中。

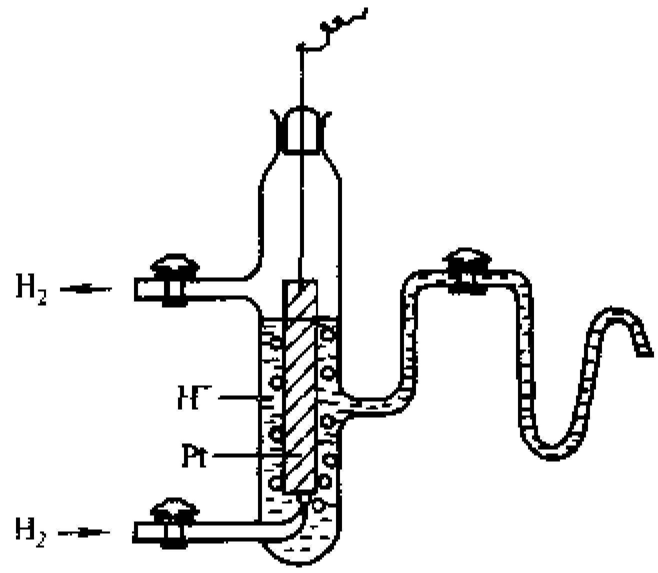


图 7.8.1 氢电极构造简图

通常所说的氢电极是在酸性溶液中，但也可将镀有铂黑的铂片浸入碱性溶液中并通入 H_2，此时即构成碱性溶液中的氢电极：

$$H_2O,OH^{-}|H_2(g)|Pt$$

其电极反应为 $$2H_2O+2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)+2OH^{-}$$

25℃下标准电极电势为 $E^{\ominus}\{H_2O,OH^{-}|H_2(g)\}=-0.828\ V$，它可通过水的离子积计算得出，见下例。

例 7.8.1 写出下列电池电动势的能斯特方程，并计算 $E^{\ominus}\{H_2O,OH^{-}|H_2(g)\}$。

$$Pt,H_2(g,100\ kPa)|H^{+}\ \|\ OH^{-}|H_2(g,100\ kPa)|Pt$$

解： 该电池由酸性氢电极作阳极，碱性氢电极作阴极，其电极反应为

阳极 $$\frac{1}{2}H_2(g,100\ kPa) \longrightarrow H^{+}+e^{-}$$

阴极 $$H_2O+e^{-} \longrightarrow OH^{-}+\frac{1}{2}H_2(g,100\ kPa)$$

电池反应为 $$H_2O \longrightarrow H^{+}+OH^{-}$$

由能斯特方程有

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^{+})a(OH^{-})}{a(H_2O)}$$

其中 $$E^{\ominus}=E^{\ominus}\{H_2O,OH^{-}|H_2(g)\}-E^{\ominus}\{H^{+}|H_2(g)\}$$

电池反应达到平衡时，$E=0$，则

$$E^{\ominus}=\frac{RT}{F}\ln K_w$$

则
$$E^{\ominus}\{H_2O,OH^-|H_2(g)\} = E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\} + \frac{RT}{F}\ln K_w$$

因 $E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\}=0$，且 25℃ 时水的离子积 $K_w=1.008\times10^{-14}$，代入得

$$E^{\ominus}\{H_2O,OH^-|H_2(g)\} = \frac{RT}{F}\ln K_w = 0.05916\ \text{V}\ \lg(1.008\times10^{-14})$$
$$= -0.828\ \text{V}$$

(3) 氧电极　氧电极在结构上与氢电极类似，也是将镀有铂黑的铂片浸入酸性或碱性(常见)溶液中，但通入的是 $O_2(g)$。

酸性氧电极：　　$H_2O,H^+|O_2(g)|Pt$

　电极反应：　$O_2(g)+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

　25 ℃下：　$E^{\ominus}\{O_2(g)|H_2O,H^+\}=1.229\ \text{V}$

碱性氧电极：　　$H_2O,OH^-|O_2(g)|Pt$

　电极反应：　$O_2(g)+2H_2O+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

　25℃下：　$E^{\ominus}\{O_2(g)|H_2O,OH^-\}=0.401\ \text{V}$

酸性氧电极与碱性氧电极的标准电极电势具有如下关系：

$$E^{\ominus}\{O_2(g)|H_2O,H^+\} = E^{\ominus}\{O_2(g)|H_2O,OH^-\} - \frac{RT}{F}\ln K_w$$

推导类似于例 7.8.1。

2. 第二类电极

第二类电极包括金属-难溶盐电极和金属-难溶氧化物电极。

(1) 金属-难溶盐电极　这类电极是在金属上覆盖一层该金属的难溶盐，然后将它浸入含有与该难溶盐具有相同负离子的溶液中而构成的。最常用的有银-氯化银电极和甘汞电极。

甘汞电极中，金属为 Hg，难溶盐为 $Hg_2Cl_2(s)$，易溶盐溶液为 KCl 溶液，因而电极可表示为 $Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg$。

电极反应：　　$Hg_2Cl_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg+2Cl^-$

甘汞电极的电极电势在温度恒定下只与 Cl^- 的活度有关，按 KCl 溶液浓度的不同，常用的甘汞电极有三种，见表 7.8.1。

表 7.8.1　不同浓度甘汞电极的电极电势

KCl 溶液浓度	E/V	$E(298.15\ \text{K})/\text{V}$
$0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$0.3335-7\times10^{-5}(t/℃-25)$	0.3335
$1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$0.2799-2.4\times10^{-4}(t/℃-25)$	0.2799
饱　和	$0.2410-7.6\times10^{-4}(t/℃-25)$	0.2410

甘汞电极的优点是容易制备，电极电势稳定。在测量电池电动势时，常用甘汞电极作为参比电极。

例 7.8.2 已知 25℃ 时，下列电池的电动势 $E=0.6095\ \mathrm{V}$，试计算待测溶液的 pH。

$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(\mathrm{g},100\ \mathrm{kPa})|$ 待测溶液 $\|\ 0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\ \mathrm{KCl}|\mathrm{Hg_2Cl_2(s)}|\mathrm{Hg}$

解： 查表 7.8.1 知

$$E_{右}=E\{\mathrm{Hg_2Cl_2(s)}|\mathrm{Hg}\}=0.3335\ \mathrm{V}$$

$$E_{左}=E\{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2(g)}\}=E^{\ominus}\{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2(g)}\}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}}{a(\mathrm{H^+})^2}$$

因 $E^{\ominus}\{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2(g)}\}=0$，$p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}=1$，故

$$E_{左}=-0.05916\mathrm{V}\ \mathrm{pH}$$

由式 $E=E_{右}-E_{左}$，已知 $E=0.6095\ \mathrm{V}$，故

$$0.6095=0.3335-(-0.05916\ \mathrm{pH})$$

解得

$$\mathrm{pH}=4.67$$

(2) **金属－难溶氧化物电极** 以锑－氧化锑电极为例。在锑棒上覆盖一层三氧化二锑，将其浸入含有 H^+ 或 OH^- 的溶液中就构成了锑－氧化锑电极。此电极对 H^+ 和 OH^- 可逆。

酸性溶液中： $\mathrm{H^+,H_2O}|\mathrm{Sb_2O_3(s)}|\mathrm{Sb}$

电极反应：$\mathrm{Sb_2O_3(s)+6H^++6e^-\rightleftharpoons 2Sb+3H_2O}$

碱性溶液中： $\mathrm{OH^-,H_2O}|\mathrm{Sb_2O_3(s)}|\mathrm{Sb}$

电极反应：$\mathrm{Sb_2O_3(s)+3H_2O+6e^-\rightleftharpoons 2Sb+6OH^-}$

锑－氧化锑电极为固体电极，应用起来很方便，直接浸入溶液中即可。但不能应用于强酸性溶液中。

3. 氧化还原电极

任何电极均可发生氧化还原反应。这里所说的氧化还原电极专指如下一类电极：电极极板(Pt)只起输送电子的任务，参加电极反应的物质都在溶液中。如电极 $\mathrm{Fe^{3+},Fe^{2+}}|\mathrm{Pt}$；$\mathrm{MnO_4^-,Mn^{2+},H^+,H_2O}|\mathrm{Pt}$。

两电极的电极反应分别为

$$\mathrm{Fe^{3+}+e^-\rightleftharpoons Fe^{2+}}$$

$$\mathrm{MnO_4^-+8H^++5e^-\rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O}$$

这里着重讲一下对氢离子可逆的氧化还原电极——**醌氢醌电极**。此电极常用来测定溶液的 pH。

醌氢醌是等分子比的醌($C_6H_4O_2$，以 Q 代表)和氢醌($C_6H_4(OH)_2$，以 H_2Q

代表)的复合物，它在水溶液中按下式分解：

$$C_6H_4O_2\cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

氢醌是弱有机酸，按下式解离，其解离度很小。

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2^{2-} + 2H$$

$C_6H_4O_2^{2-}$ 离子与 $C_6H_4O_2$ 间可发生氧化还原反应：

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2e$$

醌氢醌电极的电极反应为

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$$

其电极电势为

$$E(Q|H_2Q) = E^{\ominus}(Q|H_2Q) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(H_2Q)}{a(Q)\cdot a(H^+)^2}$$

由于醌氢醌是醌与氢醌的等分子复合物，在水中的溶解度很小，所以醌和氢醌的浓度相等且均很低，可以认为 $a(Q)=a(H_2Q)$，因而

$$E(Q|H_2Q) = E^{\ominus}(Q|H_2Q) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+)$$

25℃时，醌氢醌的标准电极电势 $E^{\ominus}(Q|H_2Q)=0.6993\ V$。

通常将醌氢醌电极放入待测溶液中，与 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ KCl 甘汞电极组成原电池，测定其电动势 E，以计算待测溶液的 pH。

醌氢醌电极的制备和使用都极为简便，而且不易中毒。但它不能用于碱性溶液，当 pH>8.5 时，由于氢醌的大量解离，使 $a(Q)=a(H_2Q)$ 的假定不能成立，这样在计算待测溶液的 pH 时就会产生误差。

§7.9 原电池设计举例

前面讲的是如何由电池的图式得出电极反应、电池反应，以及有关热力学量。理论上为了说明问题，有时需要使一些物理化学过程在原电池中进行，这就遇到将过程设计成原电池的问题。故原电池设计是原电池部分的一个重要内容。本节将通过一些实例说明如何将一些物理化学反应与过程设计成原电池，进而加深对原电池热力学的理解。

习题 7.32、7.33 则给出了两个通过设计原电池、测定电池电动势解决亚汞离子和硫代硫酸根合银(Ⅰ)配离子的组成的实例。

设计原电池的方法是将给定反应分解成两个电极反应，使两个电极反应的总和等于该反应。然后按顺序从左到右依次列出阳极板至阴极板间各个相，相与相之间用垂线隔开，若为双液电池，在两溶液间用双虚垂线表示用盐桥。

例 7.9.1 将下列反应设计成原电池：

(1) $\frac{1}{2}Cl_2(g) + Ag = AgCl(s)$

(2) $H^+ + OH^- = H_2O$

解：(1) 反应为 AgCl(s)的生成反应。Ag 被氧化，生成的 AgCl 为难溶盐，阳极应为第二类电极：

阳极：
$$Ag + Cl^-(a) = AgCl(s) + e^-$$

阴极：
$$\frac{1}{2}Cl_2(g) + e^- = Cl^-(a)$$

相应的电池可表示为

$$Ag|AgCl(s)|Cl^-(a)|Cl_2(g)|Pt$$

该电池为单液电池。

(2) 反应为酸碱中和反应，可设计两个电池。

如用氢电极，有

阳极：
$$\frac{1}{2}H_2(g,p) + OH^- = H_2O + e^-$$

阴极：
$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2(g,p)$$

电池可表示为

$$Pt|H_2(g,p)|OH^- \,\vdots\vdots\, H^+|H_2(g,p)|Pt$$

该电池为双液电池。注意，这里两个电极 H_2 的压力应相等。

如用氧电极，则应为

阳极：
$$OH^- = \frac{1}{4}O_2(g,p) + \frac{1}{2}H_2O + e^-$$

阴极：
$$\frac{1}{4}O_2(g,p) + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O$$

电池表示为

$$Pt|O_2(g,p)|OH^- \,\vdots\vdots\, H^+|O_2(g,p)|Pt$$

同样，这两个电极中 O_2 压力也必须相等。

由此例(2)可以看出，同一个化学反应有时可以设计成不同的电池。显然，因反应相同，若产生的电量相等，则不同电池的电动势相等；若产生的电量不相等，不同电池的电动势则不相等，反应 $Cu^{2+} + Cu = 2Cu^+$ 可设计成三个不同的原电池，即属于这种情况。

例 7.9.2 利用表 7.7.1 的数据，求 25℃ AgCl(s)在水中的溶度积 K_{sp}。

解：溶解过程表示为

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

阳极： $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$

阴极： $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$

设计电池如下：

$$Ag|Ag^+ \| Cl^-|AgCl(s)|Ag$$

其电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Ag^+)a(Cl^-)}{a\{AgCl(s)\}}$$

其中 $E^\ominus = E^\ominus\{AgCl(s)|Ag\} - E^\ominus(Ag^+|Ag)$

查表 7.7.1 可知，25℃时 $E^\ominus\{AgCl(s)|Ag\} = 0.2221$ V，$E^\ominus(Ag^+|Ag) = 0.7994$ V。因 AgCl(s)为纯固体，$a\{AgCl(s)\} = 1$。在电池反应达到平衡时，$E = 0$，$a(Ag^+)a(Cl^-) = K_{sp}$，故有

$$E^\ominus = \frac{RT}{F}\ln K_{sp}$$

25℃时

$$0.2221 - 0.7994 = 0.05916\ \lg K_{sp}$$

$$\lg K_{sp} = -9.7566$$

故得 $K_{sp} = 1.75\times 10^{-10}$

例 7.9.3 将下列扩散过程设计成电池，并写出其电动势的能斯特方程。

(1) $H_2(g,p_1) \longrightarrow H_2(g,p_2)$ $(p_1 > p_2)$

(2) $Ag^+(a_1) \longrightarrow Ag^+(a_2)$ $(a_1 > a_2)$

解：(1) 阳极：$H_2(g,p_1) \longrightarrow 2H^+(a) + 2e^-$

阴极：$2H^+(a) + 2e^- \longrightarrow H_2(g,p_2)$

两个电极所用 H^+ 活度应一致，否则相加后无法消掉，为此两个电极可共用同一酸溶液，即组成如下单液电池：

$$Pt|H_2(g,p_1)|H^+(a)|H_2(g,p_2)|Pt$$

由能斯特方程有

$$E = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$p_1 > p_2$ 时，$E > 0$，扩散过程能自发进行。

(2) 阳极： $Ag \longrightarrow Ag^+(a_2) + e^-$

阴极： $Ag^+(a_1) + e^- \longrightarrow Ag$

电池为 $Ag|Ag^+(a_2) \| Ag^+(a_1)|Ag$

其电动势为

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

$a_1 > a_2$ 时，$E > 0$，扩散能自发进行。

以上两个电池均是利用阴、阳两极反应物浓度（或气体压力）的差别来工作的，故称为**浓差电池**。若进一步区分，前者称为电极浓差电池（电解质材料种类相同，但浓度不同），后者则称为电解质浓差电池（电极相同，但电解质浓度不同）。浓差电池的 $E^{\ominus}=0$。

§7.10 分解电压

如上所述，$\Delta G<0$ 的自发反应原则上可设计成电池，产生电功，而对 $\Delta G>0$ 的非自发反应，则必须对系统作功，例如加入电功方可进行电解。

在使用化学电源或是进行电解操作时，都有一定量电流通过电极，因而破坏电极的平衡状态，电极上进行的过程成为不可逆的，电极电势偏离平衡电极电势，即有极化作用发生。

在大气压力下于 1 mol·dm^{-3}的盐酸溶液中放入两个铂电极，按照图 7.10.1 的装置将这两个电极与电源相连接。图中 G 为安培计，V 为伏特计，R 为可变电阻。当外加电压很小时，几乎没有电流通过电路。电压增加，电流略有增加。在电压增加到某一数值后，电流就随电压直线上升，同时两极出现气泡。这个过程的电流和电压关系可用图 7.10.2 表示。图中 D 点所示的电压是使电解质在两极继续不断地进行分解时所需的最小外加电压，称为**分解电压**。

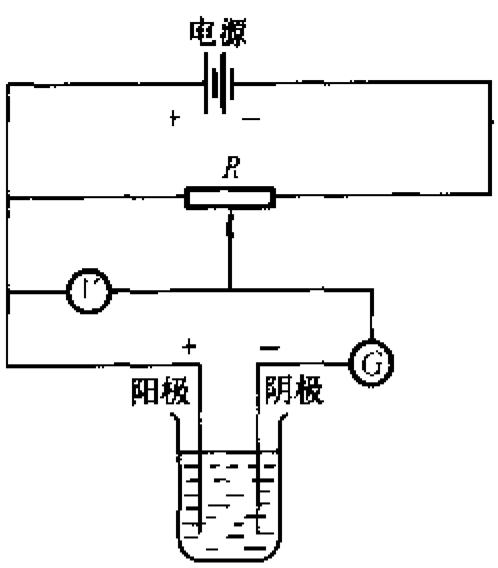


图 7.10.1 测定分解电压的装置

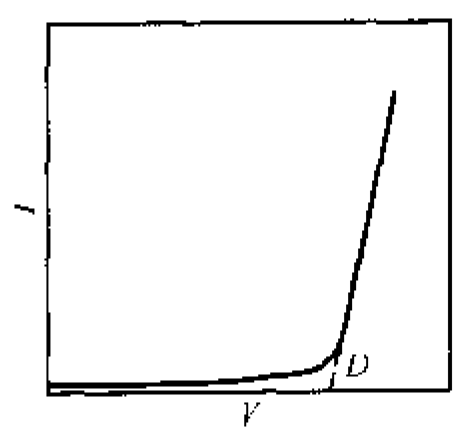


图 7.10.2 测定分解电压的电流－电压曲线

在外加电压的作用下，盐酸溶液中的氢离子向阴极（负极）运动，并在阴极取得电子被还原为氢气：

$$2H^{+}+2e^{-}=\!=H_2(g)$$

同时，氯离子向阳极（正极）运动，并在阳极失去电子被氧化成氯气：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

总的电解反应为

$$2H^+ + 2Cl^- \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g)$$

上述电解产物与溶液中的相应离子在阴极和阳极上分别形成了氢电极和氯电极，而构成如下的电池：

$$Pt|H_2|HCl(1\ mol\cdot dm^{-3})|Cl_2|Pt$$

这是一个自发电池，电池的氢电极应为阳极（负极），氯电极应为阴极（正极）。电池的电动势正好和电解时的外加电压相反，称为反电动势。

在外加电压小于分解电压时，形成的反电动势正好和外加电压相对抗（数值相等），似乎不应有电流通过，但由于电解产物从两极慢慢地向外扩散，使得它们在两极的浓度略有减少，因而在电极上仍有微小电流连续通过，使得电解产物得以补充。

在达到分解电压时，电解产物的浓度达到最大，氢和氯的压力达到大气压力而呈气泡逸出。此时反电动势达到极大值 E_{max}，此后如再增大外加电压 V，电流 I 就直线上升。即 $I=(V-E_{max})/R$，R 为电解池的电阻。

当外加电压等于分解电压时，两极的电极电势分别称为氢和氯的**析出电势**。

表 7.10.1 中列出一些实验结果。表中数据表明，用平滑铂片作电极时，HNO_3、H_2SO_4 和 NaOH 溶液的分解电压 $E_{分解}$ 都很相近，这是由于这些溶液的电解产物都是氢和氧，实质上皆是电解水之故。表中的 $E_{理论}$ 即相应的原电池的电动势，可由能斯特方程计算得出。$E_{理论}$ 与 $E_{分解}$ 二者数值常不相等，后者常大于前者。

表 7.10.1 几种电解质溶液的分解电压（室温，铂电极）

电解质	浓度 $c/(mol\cdot dm^{-3})$	电解产物	$E_{分解}/V$	$E_{理论}/V$
HCl	1	H_2 和 Cl_2	1.31	1.37
HNO_3	1	H_2 和 O_2	1.69	1.23
H_2SO_4	0.5	H_2 和 O_2	1.67	1.23
NaOH	1	H_2 和 O_2	1.69	1.23
$CdSO_4$	0.5	Cd 和 O_2	2.03	1.26
$NiCl_2$	0.5	Ni 和 Cl_2	1.85	1.64

当电流 I 通过电解池时，由于电解质溶液、导线和接触点等具有一定的电阻 R，必须外加电压克服之，此即欧姆电位降 IR。采取适当措施可使 IR 数值

降低而忽略不计

由此可见,分解电压大于相应原电池的电动势,主要是由于析出电极电势偏离理论计算的平衡电极电势的缘故。图 7.10.2 中电流－电压曲线上所表示出来的关系是两个电极电势变化的总结果,所以无法从这条曲线来了解每个电极的特性。为了对每个电极上的过程进行深入的研究,应当讨论电流密度(单位电极–溶液界面的电流)与电极电势的关系。

§7.11 极 化 作 用

1. 电极的极化

当电极上无电流通过时,电极处于平衡状态,与之相对应的电势是平衡(可逆)电极电势。随着电极上电流密度的增加,电极的不可逆程度越来越大,电极电势对平衡电极电势的偏离也越来越远。电流通过电极时,电极电势偏离平衡电极电势的现象称为**电极的极化**。某一电流密度下的电极电势与其平衡电极电势之差的绝对值称为**超电势**,以 η 表示。显然,η 的数值表示极化程度的大小。

根据极化产生的原因,可简单的将极化分为两类,即**浓差极化**和**电化学极化**,并将与之相对应的超电势称为**浓差超电势**和**活化超电势**。

(1) 浓差极化　以 Zn^{2+} 的阴极还原过程为例说明之。

当电流通过电极时,由于阴极表面附近液层中的 Zn^{2+} 沉积到阴极上,因而降低了它在阴极附近的浓度。如果本体溶液的 Zn^{2+} 来不及补充上去,则阴极附近液层中 Zn^{2+} 的浓度将低于它在本体溶液中的浓度。就好像是将此电极浸入一个浓度较小的溶液中一样,而通常所说的平衡电极电势都是指相应于本体溶液的浓度而言,显然,此电极电势将低于其平衡值。这种现象称为**浓差极化**。用搅拌的方法可使浓差极化减小,但由于电极表面扩散层的存在,故不可能将其完全除去。

(2) 电化学极化　仍以 Zn^{2+} 的阴极还原过程为例。

当电流通过电极时,由于电极反应的速率是有限的,因而当外电源将电子供给电极以后,Zn^{2+} 来不及立即被还原而及时消耗掉外界输送来的电子,结果使电极表面上积累了多于平衡状态的电子,电极表面上自由电子数量的增多就相当于电极电势向负方向移动。这种由于电化学反应本身的迟缓性而引起的极化称为**电化学极化**

综上所述,阴极极化的结果,使电极电势变得更负。同理可得,阳极极化的结果,使电极电势变得更正。实验证明电极电势与电流密度有关。描述电流密

度与电极电势间关系的曲线称为**极化曲线**。

2. 测定极化曲线的方法

电极的极化曲线可用图 7.11.1 所示的仪器装置测定。A 是一个电解池，内盛电解质溶液、两个电极（阴极是待测电极）和搅拌器。电极－溶液界面面积已先知道。将两电极通过开关 K、安培计 G 和可变电阻 R 与外电池 B 相连。调节可变电阻可改变通过待测电极的电流，其数值可由安培计读出。将浸入溶液的电极面积去除电流，就得到电流密度。为了测量待测电极在不同电流密度下的电极电势，需在电解池中加入一个参比电极（通常用甘汞电极），将待测电极和参比电极连上电位计，由电位计测出不同电流密度下的电动势，由于参比电极的电极电势是已知的，故可得到不同电流密度下待测电极的电极电势。以电极电势 $E_{阴}$ 为纵坐标，电流密度 J 为横坐标，将测量结果绘制成图，即得阴极极化曲线，如图 7.11.2 所示。

由计算得到的阴极平衡电极电势 $E_{阴,平}$，减去由实验测得的不同电流密度下的阴极电极电势 $E_{阴}$，就可得到不同电流密度下的阴极超电势。这一关系可表示为

$$\eta_{阴} = E_{阴,平} - E_{阴} \tag{7.11.1a}$$

对于阳极，由测得不同电流密度下的阳极电极电势 $E_{阳}$，减去计算得到的阳极平衡电极电势 $E_{阳,平}$，就可得到不同电流密度下的阳极超电势。其关系为

$$\eta_{阳} = E_{阳} - E_{阳,平} \tag{7.11.1b}$$

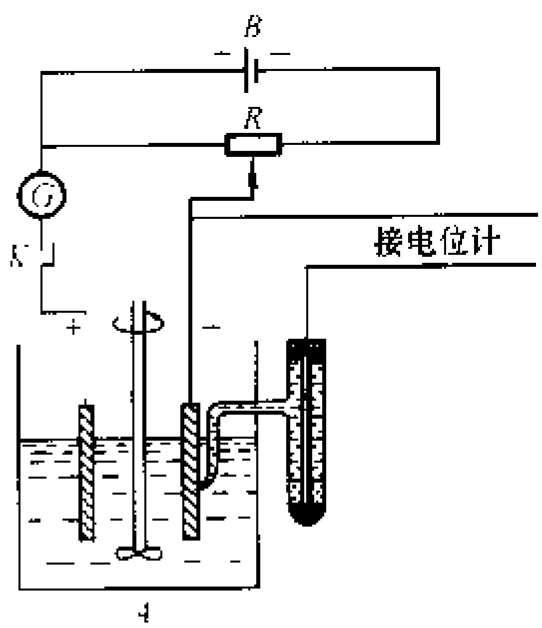


图 7.11.1 测定极化曲线的装置

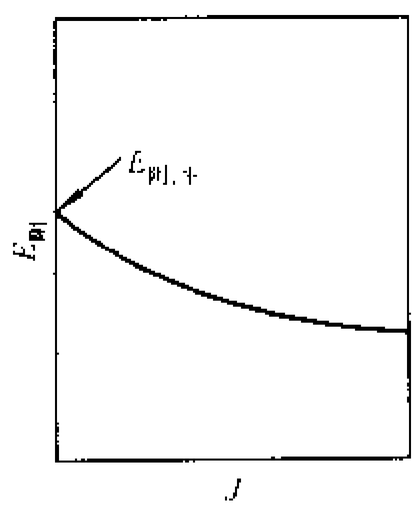


图 7.11.2 阴极极化曲线示意图

阴极超电势和阳极超电势均为正值。

影响超电势的因素很多,如电极材料、电极表面状态、电流密度、温度、电解质性质和浓度,以及溶液中的杂质等等。故超电势的测定常不能得到完全一致的结果。

1905 年塔费尔(Tafel)曾提出一个经验式,表明氢超电势 η 与电流密度 J 的关系,称为塔费尔公式。

$$\eta = a + b\lg J \tag{7.11.2}$$

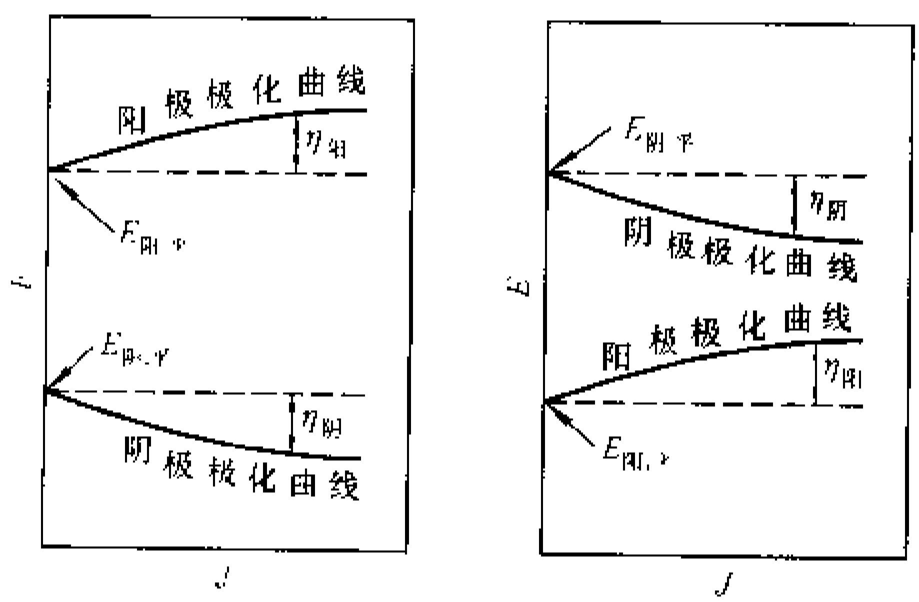
式中 a 和 b 为经验常数。

3. 电解池与原电池极化的差别

如前所述,就单个电极来说,阴极极化的结果电极电势变得更负,阳极极化的结果电极电势变得更正。

当两个电极组成电解池时,由于电解池的阳极是正极,阴极是负极,阳极电势的数值大于阴极电势的数值,所以在电极电势对电流密度的图中,阳极极化曲线位于阴极极化曲线的上方,如图 7.11.3(a)所示。随着电流密度的增加,电解池端电压增大,也就是说,在电解时电流密度若增加,则消耗的能量也增多。

在原电池中恰恰相反。原电池的阳极是负极,阴极是正极,阳极电势的数值比阴极的小,因而在电极电势对电流密度的图中,阳极极化曲线位于阴极极化曲线的下方,如图 7.11.3(b)所示。所以原电池端点的电势差随着电流密度的增大而减小,即随着电池放电电流密度的增大,原电池作出的电功减小



(a) 电解池　　(b) 原电池

图 7.11.3　极化曲线示意图

§7.12 电解时的电极反应

对电解质水溶液进行电解时，需要施加多大的分解电压，以及在阳极（正极）、阴极（负极）各得到哪种电解产物，是电解时的首要问题。

由于水溶液中总是存在着 H^+ 离子和 OH^- 离子，所以，即使是单一电解质的水溶液，除了该电解质的离子以外，还要考虑 H^+、OH^- 离子是否可以发生电极反应。至于混合电解质水溶液，可以发生的电极反应就更多了。

原则上说，凡是能放出电子的氧化反应都有可能在阳极上发生，例如，阴离子的放电，OH^- 离子氧化成氧气，可溶性金属电极氧化成金属离子等。同样，凡是能取得电子的还原反应都可能在阴极上发生，例如，金属离子还原成金属，或还原成低价离子，H^+ 离子还原成氢气等。

对于在阳极、阴极均有多种反应可以发生的情况下，在电解时，阳极上总是能够发生氧化的各电极反应中极化电极电势最低的反应优先进行；阴极上总是能够发生还原的各电极反应中极化电极电势最高的反应优先进行。为此，我们首先要根据各电极反应物的活度（或气体的压力）计算出各电极反应的极化电极电势。若不考虑浓差极化，阳极和阴极的极化电极电势为

$$E_{阳} = E_{阳,平} + \eta_{阳}$$
$$E_{阴} = E_{阴,平} - \eta_{阴}$$

然后，按上述原则加以判断。优先发生氧化反应的极化电极电势与优先发生还原反应的极化电极电势之差，即为分解电压。换句话说，在对该电解质水溶液电解时，外加电压达到如上分解电压时，在阳极上发生的是极化电极电势最低的氧化反应，在阴极上发生的是极化电极电势最高的还原反应。当然，如果外加电压很大，其它的电极反应也可能同时进行。可见，电解时发生什么电极反应，与电解质的本质、电极反应物浓度、电极材料、超电势等均有关系。

例如，用铂电极电解 $1\ mol\cdot dm^{-3}$ 的盐酸溶液时，阴极只能是 H^+ 被还原成氢气而析出；但若电极含有一定浓度 $FeCl_3$ 的上述盐酸溶液时，阴极上的反应则不是 H^+ 还原成氢气，而是 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}。这是因为后一反应的电极电势高于前一反应的电极电势的缘故。又如，用铂电极作阳极电解 $1\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 水溶液，在电极上发生 OH^- 被氧化成氧气的反应；但若阳极换用 Ag 电极，则电极上不是析出氧气，而是发生电极上的 Ag 被氧化成 Ag^+。这是因为后一反应的电极电势低于前一反应的电极电势的缘故。

例 7.12.1 在 25℃，用锌电极作为阴极电解 $a_{\pm}=1$ 的 $ZnSO_4$ 水溶液，若在某一电流密

设下氢气在锌极上的超电势为 0.7 V，问在常压下电解时，阴极上析出的物质是氢气还是金属锌？

解： 锌在阴极上的超电势可以忽略，查表 7.7.1，$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.7630\ V$，因 $a(Zn^{2+})=1$，故

$$E(Zn^{2+}|Zn)=E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\frac{0.05916\text{V}}{2}\lg\frac{1}{a(Zn^{2+})}$$
$$=-0.7630\ \text{V}$$

氢气在阴极上析出时的平衡电势为

$$E\{H^+|H_2(g),平\}=E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\}-\frac{0.05916\ \text{V}}{2}\lg\frac{p(H_2)/p^{\ominus}}{a(H^+)^2}$$

电解在常压下进行氢气析出时应有 $p(H_2)=101.325\ \text{kPa}$，水溶液可近似认为中性，并假定 $a(H^+)=10^{-7}$，于是

$$E\{H^+|H_2(g),平\}=E^{\ominus}\{H^+|H_2(g)\}-\frac{0.05916\ \text{V}}{2}\lg\frac{101.325/100}{(10^{-7})^2}$$
$$=-0.4140\ \text{V}$$

考虑到氢气在锌极上的超电势 $\eta_{阴}=0.7\ \text{V}$，故氢气析出时的极化电极电势为

$$E\{H^+|H_2(g)\}=E\{H^+|H_2(g),平\}-\eta_{阴}=-1.114\ \text{V}$$

可见若不存在氢的超电势，因 $E\{H^+|H_2(g),平\}>E(Zn^{2+}|Zn)$，则阴极上应当析出氢气；由于氢的超电势的存在，$E(Zn^{2+}|Zn)>E\{H^+|H_2(g)\}$，故在阴极上为 Zn 的析出。

以上分析，未考虑浓差极化，这可以通过搅拌使之降至最小，而忽略不计。

习　题

7.1 用铂电极电解 $CuCl_2$ 溶液。通过的电流为 20 A，经过 15 min 后，问：(1)在阴极上能析出多少质量的 Cu？(2)在阳极上能析出多少体积的 27℃、100 kPa 下的 $Cl_2(g)$？

答：(1) 5.928 g；(2) 2.328 dm^3

7.2 在电路中串联着两个电量计，一为氢电量计，另一为银电量计。当电路中通电 1 h 后，在氢电量计中收集到 19 ℃、99.19 kPa 的 $H_2(g)$ 95 cm^3；在银电量计中沉积 Ag 0.8368 g。用两个电量计的数据计算电路中通过的电流为多少。

答：0.2079 A

7.3 用银电极电解 $AgNO_3$ 溶液。通电一定时间后，测知在阴极上析出 1.15 g 的 Ag，并知阴极区溶液中 Ag^+ 的总量减少了 0.605 g。求 $AgNO_3$ 溶液中的 $t(Ag^+)$ 和 $t(NO_3^-)$。

答：$t(Ag^+)=0.474$；$t(NO_3^-)=0.526$

7.4 用银电极电解 KCl 水溶液。电解前每 100 g 溶液中含 KCl 0.7422 g。阳极溶解下来的银与溶液中的 Cl^- 反应生成 AgCl(s)，其反应可表示为 $Ag = Ag^+ + e^-$，$Ag^+ + Cl^- = AgCl(s)$，总反应为 $Ag + Cl^- = AgCl(s) + e^-$。通电一定时间后，测得银电量计中沉积了

0.6136 g Ag，并测知阳极区溶液重 117.51 g，其中含 KCl 0.6659 g。试计算 KCl 溶液中的 $t(K^+)$ 和 $t(Cl^-)$。

答：$t(K^+)=0.490$；$t(Cl^-)=0.510$

7.5　用铜电极电解 $CuSO_4$ 水溶液。电解前每 100 g 溶液中含 10.06 g $CuSO_4$。通电一定时间后，测得银电量计中析出 0.5008 g Ag，并测知阳极区溶液重 54.565 g，其中含 $CuSO_4$ 5.726 g。试计算 $CuSO_4$ 溶液中的 $t(Cu^{2+})$ 和 $t(SO_4^{2-})$。

答：$t(Cu^{2+})=0.290$；$t(SO_4^{2-})=0.710$

*__7.6__　在一个细管中，于 0.033 27 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 $GdCl_3$ 溶液的上面放入 0.073 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 LiCl 溶液，使它们之间有一个明显的界面。令 5.594 mA 的电流自上而下通过该管，界面不断向下移动，并且一直是很清晰的。3976 s 以后，界面在管内向下移动的距离相当于 1.002 cm^3 的溶液在管中所占的长度。计算在实验温度 25 ℃ 下，$GdCl_3$ 溶液中的 $t(Gd^{3+})$ 和 $t(Cl^-)$。

答：$t(Gd^{3+})=0.434$；$t(Cl^-)=0.566$

7.7　已知 25℃ 时 0.02 $mol\cdot dm^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 0.2768 $S\cdot m^{-1}$。一电导池中充以此溶液，在 25℃ 时测知其电阻为 453 Ω。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为 0.555 $g\cdot dm^{-3}$ 的 $CaCl_2$ 溶液，测得电阻为 1050 Ω。计算：(1) 电导池系数；(2) $CaCl_2$ 溶液的电导率；(3) $CaCl_2$ 溶液的摩尔电导率。

答：(1) 125.4 m^{-1}；(2) 0.1194 $S\cdot m^{-1}$；
(3) 0.02388 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

7.8　已知 25 ℃ 时 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液的电导率为 0.141 $S\cdot m^{-1}$。一电导池中充以此溶液，在 25℃ 时测知其电阻为 484 Ω。在同一电导池中盛入同样体积的浓度分别为 0.0005 $mol\cdot dm^{-3}$，0.0010 $mol\cdot dm^{-3}$，0.0020 $mol\cdot dm^{-3}$ 和 0.0050 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 NaCl 溶液，测出其电阻分别为 10 910 Ω，5494 Ω，2772 Ω 和 1128.9 Ω。试用外推法求无限稀释时 NaCl 的摩尔电导率。

答：0.012 70 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

*__7.9__　已知 25 ℃ 时 $\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)=0.012\,625\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$t^\infty(NH_4^+)=0.4907$。试计算 $\Lambda_m^\infty(NH_4^+)$ 及 $\Lambda_m^\infty(Cl^-)$。

答：$\Lambda_m^\infty(NH_4^+)=6.195\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
$\Lambda_m^\infty(Cl^-)=6.430\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

7.10　已知25 ℃ 时 0.05 $mol\cdot dm^{-3}$ CH_3COOH 溶液的电导率为 $3.68\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$。计算 CH_3COOH 的解离度 α 及解离常数 $K^\ominus$。所需离子摩尔电导率的数据见表 7.3.2。

答：$\alpha=0.018\,84$；$K^\ominus=1.809\times10^{-5}$

7.11　25 ℃ 时将电导率为 0.141 $S\cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻为 525 Ω。在同一电导池中装入 0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 NH_4OH 溶液，测得电阻为 2030 Ω。利用表 7.3.2 中的数据计算 NH_4OH 的解离度 α 及解离常数 $K^\ominus$。

答：$\alpha=0.013\,44$；$K^\ominus=1.831\times10^{-5}$

7.12　已知 25℃ 时水的离子积 $K_w=1.008\times10^{-14}$，NaOH、HCl 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 分别等

于 0.024 811 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、0.042 616 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$ 和 0.012 645 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。求 25 ℃时纯水的电导率。

答：$5.500\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$

7.13　已知 25 ℃时 AgBr(s) 的溶度积 $K_{sp}=6.3\times10^{-13}$。利用表 7.3.2 中的数据计算 25 ℃时用绝对纯的水配制的 AgBr 饱和水溶液的电导率，计算时要考虑水的电导率(参见题 7.12)。

答：$1.664\times10^{-5}\ S\cdot m^{-1}$

7.14　已知 25℃时某碳酸水溶液的电导率为 $1.87\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$，配制此溶液的水的电导率为 $6\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$。假定只需考虑 H_2CO_3 的一级解离，且已知其解离常数 $K^{\ominus}=4.31\times10^{-7}$，又 25 ℃无限稀释时离子的摩尔电导率为 $\Lambda_m^{\infty}(H^+)=349.82\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)=44.5\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。试计算此碳酸溶液的浓度。

答：$5.348\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$

7.15　试计算下列各溶液的离子强度：(1) 0.025 $mol\cdot kg^{-1}$ NaCl；(2) 0.025 $mol\cdot kg^{-1}$ $CuSO_4$；(3) 0.025 $mol\cdot kg^{-1}$ $LaCl_3$。

答：(1) 0.025 $mol\cdot kg^{-1}$；(2) 0.1 $mol\cdot kg^{-1}$；(3) 0.15 $mol\cdot kg^{-1}$

7.16　应用德拜－休克尔极限公式计算 25 ℃时 0.002 $mol\cdot kg^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液中 $\gamma(Ca^{2+})$、$\gamma(Cl^-)$ 和 $\gamma_{\pm}$。

答：$\gamma(Ca^{2+})=0.6955$；$\gamma(Cl^-)=0.9132$；$\gamma_{\pm}=0.8340$

7.17　应用德拜－休克尔极限公式计算 25 ℃时下列各溶液中的 $\gamma_{\pm}$：(1) 0.005 $mol\cdot kg^{-1}$ NaBr；(2) 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ $ZnSO_4$。

答：(1) 0.9205；(2) 0.7434

*7.18　25 ℃时碘酸钡 $Ba(IO_3)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$。假定可以应用德拜－休克尔极限公式，试计算该盐在 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ $CaCl_2$ 溶液中的溶解度。

答：$7.566\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

7.19　电池 Pb|$PbSO_4$(s)|$Na_2SO_4\cdot10H_2O$ 饱和溶液|Hg_2SO_4(s)|Hg 在 25℃时电动势为 0.9647 V，电动势的温度系数为 $1.74\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$。(1)写出电池反应；(2)计算 25℃时该反应的 Δ_rG_m、Δ_rS_m、Δ_rH_m，以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$。

答：(2) $z=1$ 时，$\Delta_rG_m=-93.08\ kJ\cdot mol^{-1}$；

$\Delta_rS_m=16.79\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；$\Delta_rH_m=-88.07\ kJ\cdot mol^{-1}$；

$Q_{r,m}=5.005\ kJ\cdot mol^{-1}$

7.20　电池 Pt|H_2(101.325 kPa)|HCl(0.1 $mol\cdot kg^{-1}$)|Hg_2Cl_2(s)|Hg 电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E/V=0.0694+1.881\times10^{-3}T/K-2.9\times10^{-6}(T/K)^2$$

(1)写出电池反应；(2)计算 25℃该反应的 Δ_rG_m、Δ_rS_m、Δ_rH_m，以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$。

答：(2) $z=1$ 时，$\Delta_rG_m=-35.93\ kJ\cdot mol^{-1}$；

$\Delta_rS_m=14.64\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；$\Delta_rH_m=-31.57\ kJ\cdot mol^{-1}$；

$Q_{r,m} = 4.365\ kJ \cdot mol^{-1}$

7.21 电池 $Ag|AgCl(s)|KCl$ 溶液$|Hg_2Cl_2(s)|Hg$ 的电池反应为

$$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s) + Hg$$

已知 25℃ 时，此电池反应的 $\Delta_r H_m = 5435\ J \cdot mol^{-1}$，各物质的规定熵 $S_m/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 分别为：$Ag(s)$，42.55；$AgCl(s)$，96.2；$Hg(l)$，77.4；$Hg_2Cl_2(s)$，195.8。试计算 25 ℃ 时电池的电动势及电动势的温度系数。

答：$E = 0.04611\ V$；$(\partial E/\partial T)_p = 3.436 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$

7.22 在电池 $Pt|H_2(g, 100\ kPa)|HI$ 溶液$\{a(HI)=1\}|I_2(s)|Pt$ 中，进行如下两个电池反应：

(1) $H_2(g, 100\ kPa) + I_2(s) \!=\!=\!= 2HI\{a(HI)=1\}$

(2) $\frac{1}{2}H_2(g, 100\ kPa) + \frac{1}{2}I_2(s) \!=\!=\!= HI\{a(HI)=1\}$

应用表 7.7.1 的数据计算两个电池反应的 $E^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$

答：(1) $E^\ominus = 0.535\ V$；$\Delta_r G_m^\ominus = -103.2\ kJ \cdot mol^{-1}$；$K^\ominus = 1.22 \times 10^{18}$

(2) $E^\ominus = 0.535\ V$；$\Delta_r G_m^\ominus = -51.6\ kJ \cdot mol^{-1}$；$K^\ominus = 1.10 \times 10^9$

7.23 氨可以作为燃料电池的燃料，其电极反应及电池反应分别为

阳极 $NH_3(g) + 3OH^- \!=\!=\!= \frac{1}{2}N_2(g) + 3H_2O(l) + 3e^-$

阴极 $\frac{3}{4}O_2(g) + \frac{3}{2}H_2O(l) + 3e^- \!=\!=\!= 3OH^-$

电池反应 $NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \!=\!=\!= \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2O(l)$

试利用物质的标准摩尔生成吉布斯函数，计算该电池在 25 ℃ 时的标准电动势。

答：1.172 V

7.24 写出下列各电池的电池反应，并写出以活度表示的电动势公式

(1) $Pt|H_2\{p(H_2)\}|HCl\{a(HCl)\}|Hg_2Cl_2(s)|Hg$

(2) $Zn|Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})\}\|Sn^{4+}\{a(Sn^{4+})\}, Sn^{2+}\{a(Sn^{2+})\}|Pt$

7.25 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25℃ 时各电池的电动势及各电池反应的摩尔吉布斯函数变，并指明各电池反应能否自发进行。

(1) $Pt|H_2(g, 100\ kPa)|HCl\{a(HCl)=1\}|Cl_2(g, 100\ kPa)|Pt$

(2) $Zn|ZnCl_2\{a(ZnCl_2)=0.5\}|AgCl(s)|Ag$

答：(1) $E = 1.3580\ V$；$z = 2$，$\Delta_r G_m = -262.1\ kJ \cdot mol^{-1}$

(2) $E = 0.9940\ V$；$z = 2$，$\Delta_r G_m = -191.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

7.26 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25℃ 时各电池的电动势、各电池反应的摩尔吉布斯函数变及标准平衡常数，并指明各电池反应能否自发进行。

(1) $Cd|Cd^{2+}\{a(Cd^{2+})=0.01\}\|Cl^-\{a(Cl^-)=0.5\}|Cl_2(g, 100\ kPa)|Pt$

(2) $Pb|Pb^{2+}\{a(Pb^{2+})=1\}\|Ag^+\{a(Ag^+)=1\}|Ag$

(3) $Zn|Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})=0.0004\}\|Cd^{2+}\{a(Cd^{2+})=0.2\}|Cd$

答：(1) $E=1.8380\ \mathrm{V}$；$z=2$，$\Delta_r G_m=-354.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$K^\ominus=3.42\times10^{59}$

(2) $E=0.9259\ \mathrm{V}$；$z=2$，$\Delta_r G_m=-178.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$K^\ominus=2.01\times10^{31}$

(3) $E=0.4400\ \mathrm{V}$；$z=2$，$\Delta_r G_m=-84.91\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$K^\ominus=1.51\times10^{12}$

7.27　写出下列电池的电池反应和电动势的计算式

$$\mathrm{Ag}|\mathrm{AgCl(s)}|\mathrm{HCl}(b_1)\,¦¦\,\mathrm{HCl}(b_2)|\mathrm{AgCl(s)}|\mathrm{Ag}$$

7.28　写出下列电池的电池反应。计算25℃时的电动势，并指明反应能否自发进行

$\mathrm{Pt}|X_2(p)|X^-\{a(X^-)=0.1\}\,¦¦\,X^-\{a(X^-)=0.001\}|X_2(p)|\mathrm{Pt}$　（X表示卤素）

答：0.1183 V

7.29　应用表7.4.1的数据计算下列电池在25℃时的电动势。

$\mathrm{Cu}|\mathrm{CuSO_4}(b_1=0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\,¦¦\,\mathrm{CuSO_4}(b_2=0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|\mathrm{Cu}$

答：0.01749 V

7.30　电池 $\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(g,100\ \mathrm{kPa})|\mathrm{HCl}(b=0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|\mathrm{Cl_2}(g,100\ \mathrm{kPa})|\mathrm{Pt}$ 在25℃时电动势为1.4881 V，试计算HCl溶液中HCl的平均离子活度因子。

答：0.795

7.31　浓差电池

$$\mathrm{Pb}|\mathrm{PbSO_4(s)}|\mathrm{CdSO_4}(b_1,\gamma_{\pm,1})\,¦¦\,\mathrm{CdSO_4}(b_2,\gamma_{\pm,2})|\mathrm{PbSO_4(s)}|\mathrm{Pb}$$

其中 $b_1=0.2\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$\gamma_{\pm,1}=0.1$；$b_2=0.02\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$\gamma_{\pm,2}=0.32$，已知在两液体接界处 Cd^{2+} 离子的迁移数的平均值为 $t(Cd^{2+})=0.37$。

(1) 写出电池反应；

(2) 计算25℃时液体接界电势 E(液界)及电池电动势 E。

答：(2) E(液界)$=-0.003\,806\ \mathrm{V}$；$E=0.010\,83\ \mathrm{V}$

7.32　为了确定亚汞离子在水溶液中是以 Hg^+ 还是以 Hg_2^{2+} 形式存在，设计了如下电池：

$$\mathrm{Hg}\left|\begin{array}{l}\mathrm{HNO_3}\ 0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\\ \text{硝酸亚汞}\ 0.263\ \mathrm{g\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\left|\begin{array}{l}\mathrm{HNO_3}\ 0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\\ \text{硝酸亚汞}\ 2.63\ \mathrm{g\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\mathrm{Hg}$$

测得在18℃时的 $E=29\ \mathrm{mV}$，求亚汞离子的形式。

答：Hg_2^{2+}

*7.33　Ag^+ 与 $S_2O_3^{2-}$ 生成配离子，其通式可表示为 $[Ag_x(S_2O_3)_y]^{(2y-x)-}$，其中 x、y 为正整数。为了研究在约 $2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的硫代硫酸盐溶液中配离子的形式，在16℃时对如下两电池测得 $E_1=7.8\ \mathrm{mV}$，$E_2=10.3\ \mathrm{mV}$。

$$(1)\ \mathrm{Ag}\left|\begin{array}{ll}\mathrm{Ag^+} & 37.5\ \mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}\\ \mathrm{S_2O_3^{2-}} & 2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\left|\begin{array}{ll}\mathrm{Ag^+} & 50\ \mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}\\ \mathrm{S_2O_3^{2-}} & 2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

$$(2)\ \mathrm{Ag}\left|\begin{array}{ll}\mathrm{Ag^+} & 100\ \mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}\\ \mathrm{S_2O_3^{2-}} & 2.13\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\left|\begin{array}{ll}\mathrm{Ag^+} & 100\ \mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}\\ \mathrm{S_2O_3^{2-}} & 1.88\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\\ \mathrm{SO_4^{2-}} & 0.25\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

求配离子的形式，设溶液中主要形成一种配离子。

答：$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

7.34 电池 Pt｜H_2(g，100 kPa)｜待测 pH 的溶液‖1 mol·dm^{-3}KCl｜Hg_2Cl_2(s)｜Hg 在 25 ℃时测得电池电动势 $E=0.664$ V，试计算待测溶液的 pH。

答：pH＝6.49

7.35 电池 Sb｜Sb_2O_3(s)｜某溶液‖饱和 KCl｜Hg_2Cl_2(s)｜Hg 在 25℃，当某溶液为 pH＝3.98的缓冲溶液时，测得电池的电动势 $E_1=0.228$ V；当某溶液换成待测 pH 的溶液时，测得电池的电动势 $E_2=0.3451$ V。试计算待测溶液的 pH。

答：pH＝5.96

7.36 将下列反应设计成原电池，并应用表 7.7.1 的数据计算 25 ℃时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$。

(1) $2Ag^+ + H_2(g) \longrightarrow 2Ag + 2H^+$

(2) $Cd + Cu^{2+} \longrightarrow Cd^{2+} + Cu$

(3) $Sn^{2+} + Pb^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + Pb$

答：(1) $\Delta_r G_m^\ominus = -154.3$ kJ·mol^{-1}；$K^\ominus = 1.08\times10^{27}$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = -143.3$ kJ·mol^{-1}；$K^\ominus = 1.30\times10^{25}$

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = 53.32$ kJ·mol^{-1}；$K^\ominus = 4.56\times10^{-10}$

7.37 (1) 应用表 7.7.1 的数据计算反应 $Fe^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ag$ 在 25 ℃时的平衡常数 $K^\ominus$。

(2) 将适量的银粉加到浓度为 0.05 mol·dm^{-3}的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，计算平衡时 Ag^+ 的浓度(假设各离子的活度因子均等于 1)。

答：(1) $K^\ominus = 3.165$；(2) $c(Ag^+) = 0.0439$ mol·dm^{-3}

7.38 (1) 试利用水的标准摩尔生成吉布斯函数值计算在 25 ℃于氢－氧燃料电池中进行下列反应时电池的电动势。

$$H_2(g,100\ \text{kPa}) + \frac{1}{2}O_2(g,100\ \text{kPa}) \longrightarrow H_2O(l)$$

(2) 应用表 7.7.1 的数据计算上述电池的电动势。

(3) 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83$ kJ·mol^{-1}，计算 25 ℃时上述电池电动势的温度系数。

答：(1) 1.229 V；(2) 1.229 V；(3) -8.46×10^{-4} V·K^{-1}

7.39 已知 25 ℃时 $E^\ominus(Fe^{3+}|Fe) = -0.036$ V，$E^\ominus(Fe^{3+},Fe^{2+}) = 0.770$ V。试计算 25℃时电极 $Fe^{2+}|Fe$ 的标准电极电势 $E^\ominus(Fe^{2+}|Fe)$。

答：-0.439 V

7.40 已知 25 ℃时 AgBr 的溶度积 $K_{sp} = 4.88\times10^{-13}$，$E^\ominus(Ag^+|Ag) = 0.7994$ V，$E^\ominus(Br_2(l)|Br^-) = 1.065$ V。试计算 25 ℃时

(1) 银－溴化银电极的标准电极电势 $E^\ominus(AgBr(s)|Ag)$；

(2) AgBr(s)的标准生成吉布斯函数。

答：(1) 0.0715 V；(2) -95.88 kJ·mol^{-1}

7.41 25℃用铂电极电解 1 mol·dm^{-3}的 H_2SO_4。

(1) 计算理论分解电压；

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2，电解液电阻为 100 Ω，$H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 的超电势 η 与电流密度 J 的关系分别为：

$$\eta(H_2,g)/V = 0.472 + 0.118\lg(J/A\cdot cm^{-2})$$

$$\eta(O_2,g)/V = 1.062 + 0.118\lg(J/A\cdot cm^{-2})$$

问当通过的电流为 1 mA 时，外加电压为若干。

答：(1) 1.229 V；(2) 2.155 V

第八章　量子力学基础

在 19 世纪，经典物理学的基本框架——牛顿力学、热力学及麦克斯韦电磁理论——已经建立起来并趋于完善。这些理论具有完美简洁的形式，为人类认识客观世界提供了强有力的工具，剩下的问题似乎只是对该体系进一步完善。然而，19 世纪末及 20 世纪初的一系列重大发现，如黑体辐射、光电效应及氢原子光谱等，粉碎了这种幻想，经典力学不适用于描述微观世界。一个新的理论——量子力学，在普朗克(Planck M. K. E. L.)、爱因斯坦(Einstein A)、德布罗意(de Broglie L V)、玻尔(Bohr A N)、薛定谔(Schrödinger E)、海森堡(Heisenberg W)及狄拉克(Dirac P A M)等大师的手下诞生了。这一新的理论不仅提供了研究微观系统如原子、分子系统的理论基础，而且其诞生及发展充分展示了人类在认识自然规律时思维发展的全过程，是我们从事科学研究的思想宝库。

在本章中，首先简单介绍量子力学的基本假设，然后讨论几个简单系统的量子力学处理，最后研究量子力学在原子结构、分子结构及分子光谱研究中的应用，所得到的结论构成了统计热力学的基础。

§8.1　量子力学的基本假设

考察一个在 x 方向上作平动的宏观粒子，设其质量为 m，作用在粒子上的力 F 与粒子的运动方向平行且恒定。根据牛顿第二定律：

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=F \tag{8.1.1}$$

对上式积分得

$$\begin{cases} m\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=p=Ft+p_0 & (8.1.2a) \\[2ex] x=\dfrac{F}{2m}t^2+\dfrac{p_0}{m}t+x_0 & (8.1.2b) \end{cases}$$

式中，x_0 为粒子的初始位置，$p_0=m\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_{t_0}$ 为 $t=t_0$ 时粒子的动量。式(8.1.2)

表明，如果知道了 t_0 时刻粒子的位置和动量及作用在粒子上的力 $\vec{F}$，该粒子在任意时刻 t 时的位子和动量就完全确定了。将上面的讨论推广至由 N 个粒子组成的经典系统，系统的状态可由 $2\times 3N$ 维空间（$3N$ 个坐标，$3N$ 个动量）中的点来表示，即系统的状态与该空间中的点之间存在一一对应关系，而系统的状态随时间的变化则表示为该空间的曲线，由牛顿力学确定。

对于由微观粒子组成的系统，这种描述不再成立，因为微观粒子的坐标和动量不能同时精确测量（测不准原理）。换言之，不能同时用粒子的坐标和动量来指定系统的状态，因此假定：

(1) 由 N 个粒子组成的微观系统，其状态可由这 N 个粒子的坐标（或动量）的函数 $\Psi(t, q_1, q_2, \cdots)$ 来表示，称为**波函数**。

波函数 Ψ 本身没有明确的物理意义，但

$$\Psi^* \Psi \mathrm{d}\tau_1(x_1, y_1, z_1)\mathrm{d}\tau_2(x_2, y_2, z_2)\cdots$$
$$= |\Psi|^2 \mathrm{d}\tau_1(x_1, y_1, z_1)\mathrm{d}\tau_2(x_2, y_2, z_2)\cdots$$

表示在 t 时刻粒子 1 处于体积元 $\mathrm{d}\tau_1(x_1, y_1, z_1)$，粒子 2 处于体积元 $\mathrm{d}\tau_2(x_2, y_2, z_2)$，…的概率[①]。如对一个单粒子系统，波函数为 $\Psi(t, x, y, z)$，则 $|\Psi(t, x, y, z)|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 表示在时刻 t、体积元 $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 中发现该粒子的概率。根据上面的假定，波函数应具有以下的性质：

① 由于在整个空间找到粒子是必然事件，因此要求

$$\int |\Psi(t, q_1, q_2, \cdots)|^2 \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \cdots = 1$$

满足该条件的波函数称为平方可积的，并且为归一化的。由于 $(e^{i\alpha}\Psi)^*(e^{i\alpha}\Psi) = \Psi^*\Psi$（$\alpha$ 为任意实数），$e^{i\alpha}\Psi$ 与 Ψ 表示相同的状态，即波函数可以相差因子 $e^{i\alpha}$。

② 因为在空间每点找到粒子的概率是确定的，因此要求波函数是单值的。

③ 波函数是连续的。

满足上述三个条件的波函数称为品优函数。

在解决了系统状态的表示后，接下来的问题是系统状态怎样随时间变化。

(2) 系统状态 $\Psi(t, \vec{r})$（$\vec{r}$ 代表所有的坐标）随时间的变化遵循下面的**薛定谔方程**：

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi(t, \vec{r})}{\partial t} = \left\{\sum_j \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}\right)\right] + V(t, \vec{r})\right\}\Psi(t, \vec{r}) \tag{8.1.3}$$

---

① 微观系统的状态由波函数 Ψ 表示，并不表示粒子在空间作波动运动

式中，$\mathrm{i}=\sqrt{-1}$，$\hbar=h/2\pi$（h 为普朗克常量），m 为粒子 j 的质量，x_j，y_j，z_j 为粒子 j 的坐标，$V(t,\vec{r})$ 为系统的势能。

用 $\hat{H}$ 表示式(8.1.3)右边大括号部分，即

$$\hat{H}=\sum_j\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_j^2}\right)\right]+V(t,\vec{r}) \tag{8.1.4}$$

称为**哈密顿算符**，从而薛定谔方程通常写作：

$$-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial\Psi(t,\vec{r})}{\partial t}=\hat{H}\Psi(t,\vec{r}) \tag{8.1.5}$$

如果系统的势能函数与时间无关，则式(8.1.5)可通过分离变量法求解。

设 $\Psi(t,\vec{r})=T(t)\psi(\vec{r})$，带入式(8.1.5)得

$$-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{1}{T(t)}\frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{H}\psi(\vec{r}) \tag{8.1.6}$$

式(8.1.6)左边为 t 的函数，而右边则为 $\vec{r}$ 的函数，因此使上式成立的条件是方程两边同时等于一个常数，记为 E，则有

$$\begin{cases}\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) & (8.1.7\mathrm{a})\\ -\dfrac{\hbar}{\mathrm{i}}\dfrac{1}{T(t)}\dfrac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}=E & (8.1.7\mathrm{b})\end{cases}$$

式(8.1.7a)为哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程，称为与时间无关的薛定谔方程。E 为 $\hat{H}$ 的**本征值**，$\psi(\vec{r})$ 为 $\hat{H}$ 的属于本征值 E 的**本征函数**。

式(8.1.7b)的解可以通过直接积分得到：

$$T(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{8.1.8}$$

因此，当系统的势能函数与时间无关时系统的波函数表示为

$$\Psi(t,\vec{r})=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}\psi(\vec{r}) \tag{8.1.9}$$

考察式(8.1.9)发现 $|\Psi(t,\vec{r})|^2=|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}\psi(\vec{r})|^2=|\psi(\vec{r})|^2$，即在空间某点附近发现粒子的概率不随时间变化，因而将这种状态称为**定态**，方程(8.1.7a)又称为**定态薛定谔方程**。值得注意的是，所谓定态并非指波函数不随时间变化，而是指在空间某点附近发现粒子的概率不随时间变化。定态波函数随时间的变化由式(8.1.9)确定。

(3) 系统所有可观测物理量由算符表示。所谓算符，简单地说就是一种变

换。例如，在平面几何中将一矢量沿逆时针方向旋转 α 角的变换 $\hat{R}_\alpha$ 定义为

$$\hat{R}_\alpha\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} x\cos\alpha - y\sin\alpha \\ x\sin\alpha + y\cos\alpha \end{pmatrix}$$

又如，将函数 $f(x)$ 变为 $f'(x)$ 的变换，记为 $\hat{D}_x=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$，即 $\hat{D}_x f(x)=\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x}$。量子力学中与力学量 O 对应的算符通过下列方式构造。

① 写出以时间、坐标和动量为变量的力学量 O 的经典表达式：

$$O(t;q_1,q_2,\cdots;p_1,p_2,\cdots) \tag{8.1.10}$$

式中，$q_1,q_2,\cdots$ 表示坐标；$p_1,p_2,\cdots$ 表示动量。

② 将时间 t 和坐标 $q_1,q_2,\cdots$ 看作数乘算符，而将动量 p_j 用算符 $\hat{p}_j=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q_j}$ 代替，则与力学量 O 对应的算符 $\hat{O}$ 为

$$\hat{O}\left(t,q_1,q_2,\cdots;\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q_1},\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q_2},\cdots\right) \tag{8.1.11}$$

例如，由质量为 m 的单个粒子组成的系统，其总能量，即哈密顿函数为

$$H=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(t,x,y,z) \tag{8.1.12}$$

作变换 $p_x\to\hat{p}_x=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x},p_y\to\hat{p}_y=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial y},p_z\to\hat{p}_z=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial z}$，则有

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(t,x,y,z) \tag{8.1.13}$$

由此可见，薛定谔方程(8.1.5)中的哈密顿算符 $\hat{H}$ 为系统总能量算符。

(4) 测量原理　在一个系统中对力学量 $\hat{O}$[①] 进行测量，其结果为 $\hat{O}$ 的本征值 λ_n：

$$\hat{O}\psi_n=\lambda_n\psi_n \tag{8.1.14}$$

---

① 在量子力学中可观测物理量对应于厄米算符，有以下性质：(a) 其本征值为实数；(b) 其对应于不同本征值的本征函数为正交的，即

$$\int\psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau=0\ (j\neq i)$$

在本征值为简并的情况下可以用斯密特正交化方法来构造正交化的本征函数集合。详细的讨论请参考有关的专著。

这里有两层含义：

① 如果系统所处的状态为$\hat{O}$的本征态ψ_n，则对$\hat{O}$的测量结果一定为λ_n。

② 如果系统所处的状态ψ不是$\hat{O}$的本征态，则对$\hat{O}$的测量将使系统跃迁至$\hat{O}$的某一本征态ψ_k，其测量结果为与该本征态对应的本征值λ_k。

在这种情况下，虽然知道测量结果可能的取值，但并不能肯定是哪一个数值（本征值）。测量结果为某一特定本征值的概率通过下列方式得到。

将ψ用$\hat{O}$的本征态展开，即

$$\psi = \sum_j a_j \psi_j \tag{8.1.15}$$

对$\hat{O}$测量得到λ_k的概率为$|a_k|^2$（ψ为归一化的）。如果对$\hat{O}$再次进行测量，由于系统已经处于$\hat{O}$的本征态，其结果与第一次测量的结果相同。

根据测量原理，对处于状态ψ（ψ不一定是归一化的）的系统进行测量，力学量$\hat{O}$的平均值为

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{O} \psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{8.1.16}$$

以上简单介绍了量子力学的基本假设，在以下各节中将具体讨论量子力学对几个简单系统的处理和在原子结构、分子结构及分子光谱中的应用。

§8.2 势箱中粒子的薛定谔方程求解

势箱粒子问题是量子力学中少数可以精确求解的简单例子之一。它的求解不仅可以展示量子力学应用于微观系统的具体步骤，而且其结果在统计热力学中有着重要的应用。此外，一维势箱中粒子模型可以近似地用于描述有机共轭分子。

1. 一维势箱中粒子

一维势箱中粒子的模型可用图 8.2.1 描述：一个质量为m的粒子被限制在$0<x<a$的范围内运动。在区域Ⅰ和区域Ⅲ，粒子的势能为无穷大，即$V(x)=\infty$，而在区域Ⅱ，粒子的势能为零，即$V(x)=0$。

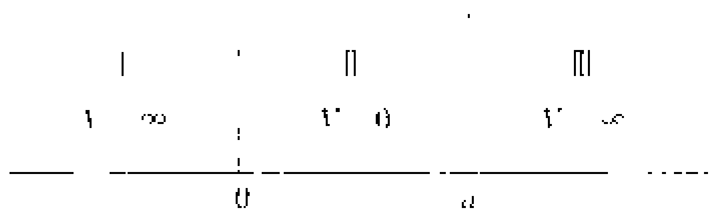


图 8.2.1 一维势箱中粒子的势能

一维势箱中粒子的定态薛定谔方程通过下列方式建立。

(1) 首先写出一维自由粒子的哈密顿函数：

$$H(x,p_x)=T+V=\frac{1}{2m}p_x^2+V(x) \tag{8.2.1}$$

式中：T 和 V 分别为粒子的动能和势能，m 为粒子的质量，p_x 为粒子在 x 方向上的动量。

(2) 用动量和坐标算符分别取代上式中的动量和坐标，即作变换 $p_x\to\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$；$x\to\hat{x}=x$，就得到一维自由粒子的哈密顿算符：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x) \tag{8.2.2}$$

(3) 一维自由粒子的定态薛定谔方程表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{8.2.3}$$

将式(8.2.3)应用于区域Ⅰ和区域Ⅲ，由于 $V(x)=\infty$，在这两个区域中发现粒子的概率为零，因此 $\psi(x)=0$。

在区域Ⅱ，$V(x)=0$，粒子的薛定谔方程简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}=E\psi(x) \tag{8.2.4}$$

该方程为二阶齐次线性常微分方程，容易验证其通解为

$$\psi(x)=Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}+Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} \tag{8.2.5}$$

$\psi(x)$的连续性条件要求：

$$\begin{cases}\psi(0)=A+B=0\\ \psi(a)=Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}+Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}=0\end{cases} \tag{8.2.6}$$

求解方程组(8.2.6)得到

$$A\left(e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}-e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}\right)=0 \tag{8.2.7}$$

如果 $A=0$,则 $\psi(x)\equiv 0$,表明在势箱内发现粒子的概率为零,这在物理上是不可能的,因此

$$\left(e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}-e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}\right)=0 \tag{8.2.8}$$

即

$$e^{i\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar}a}=1 \tag{8.2.9}$$

式(8.2.9)指出[1]:

$$\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar}a=2n\pi \quad (n=0,\pm 1,\pm 2,\cdots) \tag{8.2.10}$$

$$\psi_n(x)=A\left(e^{i\frac{n\pi}{a}x}-e^{-i\frac{n\pi}{a}x}\right) \tag{8.2.11}$$

根据式(8.2.11):

(1) 如果 $n=0$,则 $\psi(x)\equiv 0$;

(2) $\psi_{-n}(x)=A\left(e^{-i\frac{n\pi}{a}x}-e^{i\frac{n\pi}{a}x}\right)=-\psi_n(x)$。

由于波函数可以相差因子 $\exp(i\alpha)$(α 为实数),因此 $\psi_{-n}(x)$和 $\psi_n(x)$表示相同的状态。

由此可知,n 只能是正整数 1,2,3,…

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=\frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad (n=1,2,\cdots) \tag{8.2.12}$$

此即为薛定谔方程(8.2.3)的本征值,其对应的本征函数为

$$\psi_n(x)=A\left(e^{i\frac{n\pi}{a}x}-e^{-i\frac{n\pi}{a}x}\right)=2iA\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)=A'\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{8.2.13}$$

常数 A' 由波函数的归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x=1$ 确定:

$$[A']^2\int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x=1 \qquad A'=\left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8.2.14}$$

薛定谔方程(8.2.3)的解为

---

1 $e^{i2n\pi}=\cos(2n\pi)+i\sin(2n\pi)=1$, $n=0,\pm 1,\pm 2,\cdots$。

$$\begin{cases} E_n = \dfrac{n^2h^2}{8ma^2} \\ \psi_n(x) = \left(\dfrac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right) \end{cases} \quad n=1,2,\cdots \tag{8.2.15}$$

式中 n 称为**量子数**。图 8.2.2 给出对应于能级 E_1, E_2, E_3 的 $\psi(x)$ 和 $\psi^*(x)\psi(x)$ 对 x 的图形

以上详细讨论了一维势箱中粒子薛定谔方程的求解.由此可以得到以下重要概念和结论:

(1) 对于束缚粒子,其能级是量子化的。这一结果由波函数的连续性条件决定.如在上述例子中要求 $\psi(0)=\psi(a)=0$,而非人为所强加。在经典力学的情况下,由于粒子在箱中的势能为零,其能量完全由动能 $\frac{1}{2m}p_x^2$ 决定,可以是大于或等于零的任意数值,即能量是连续的。

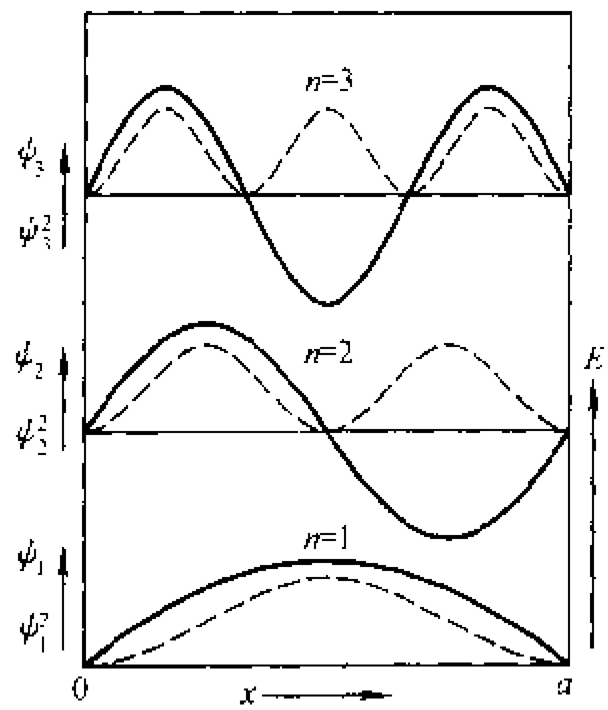


图 8.2.2　一维势箱中粒子的波函数 $\psi(x)$(实线)及概率密度 $\psi^*(x)\psi(x)$(虚线)

(2) 对应于量子力学系统能量最低的态称为**基态**。一维势箱中粒子的基态能量为 $E_1=\dfrac{h^2}{8ma^2}\neq 0$,称为**零点能**。量子力学系统中零点能的存在是测不准原理的必然结果。在经典力学模型中,势箱中粒子的最低能量为零。

(3) 由图 8.2.2 可以看出,当 $n>1$ 时,存在使波函数 $\psi(x)$ 为零的点,称为 $\psi(x)$ 的**节点**。$\psi_n(x)$ 的节点数为 $n-1$。在节点处发现粒子的概率为零,这在经典力学中是不可理解的。另一个值得注意的特点是 E_n 随着 $\psi(x)$ 的节点数的增多而增大

2. 三维势箱中粒子

三维势箱中粒子模型见图 8.2.3 在势箱 $0<x<a, 0<y<b, 0<z<c$ 中,$V(x,y,z)=0$.在其它区域 $V(x,y,z)=\infty$。同一维势箱中的粒子一样,在势箱

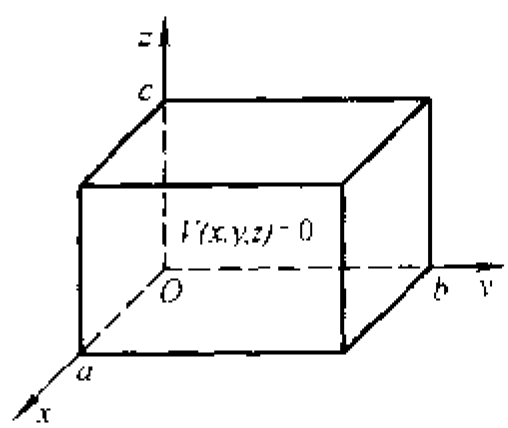


图 8.2.3　三维势箱中粒子的势能

外的区域，粒子的波函数 $\psi(x,y,z)=0$；势箱内粒子的波函数 $\psi(x,y,z)$ 由薛定谔方程决定：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad (8.2.16)$$

式中，$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$称为**拉普拉斯算符**。式(8.2.16)为二阶齐次常系数偏微分方程，可用分离变量法求解。具体步骤如下：

设 $\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$ 并将其代入式(8.2.16)，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2}=E+\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{Y(y)}\frac{\mathrm{d}^2Y(y)}{\mathrm{d}y^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{\mathrm{d}^2Z(z)}{\mathrm{d}z^2}\right\} \qquad (8.2.17)$$

方程的左端为 x 的函数，而右端则为 y 和 z 的函数，因此上式只能为常数，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2}=E+\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{Y(y)}\frac{\mathrm{d}^2Y(y)}{\mathrm{d}y^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{\mathrm{d}^2Z(z)}{\mathrm{d}z^2}\right\}=E_x \qquad (8.2.18)$$

用完全相同的步骤可以得到下列的方程组：

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2}=E_xX(x) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2Y(y)}{\mathrm{d}y^2}=E_yY(y) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2Z(z)}{\mathrm{d}z^2}=E_zZ(z) \end{cases} \qquad (8.2.19)$$

式中 $E_x+E_y+E_z=E$。很显然，它们分别对应于 x、y 和 z 方向上一维势箱中粒子的薛定谔方程，其解分别为

$$\begin{aligned} &E_x=\frac{n_x^2h^2}{8ma^2} \qquad X(x)=\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi x}{a} \qquad n_x=1,2,\cdots \\ &E_y=\frac{n_y^2h^2}{8mb^2} \qquad Y(y)=\left(\frac{2}{b}\right)^{1/2}\sin\frac{n_y\pi y}{b} \qquad n_y=1,2,\cdots \\ &E_z=\frac{n_z^2h^2}{8mc^2} \qquad Z(z)=\left(\frac{2}{c}\right)^{1/2}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \qquad n_z=1,2,\cdots \end{aligned} \qquad (8.2.20)$$

最终得到薛定谔方程(8.2.16)的解：

$$E=E_x+E_y+E_z=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)=\left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}$$

$$n_x,n_y,n_z=1,2,\cdots \tag{8.2.21}$$

这里出现了三个独立的量子数 n_x、n_y 和 n_z，系统的状态完全由它们确定，如 $\psi_{1,1,1}$、$\psi_{2,1,1}$等。对比一维势箱中的粒子，其中只有一个量子数，系统的自由度为1，显然，系统量子数的个数与系统的自由度间存在一一对应关系。

分析式(8.2.21)中的能级公式，当势箱为立方的，即 $a=b=c$，量子态 $\psi_{2,1,1}$、$\psi_{1,2,1}$和 $\psi_{1,1,2}$具有相同的能量$\frac{6h^2}{8ma^2}$。我们将这种现象称为能级的**简并**。对应于某一能级线性无关本征函数的最大个数 g 称为该能级的**简并度**，或称该能级为 g 重简并的。如能级$\frac{6h^2}{8ma^2}$的简并度为3或3重简并的。能级的简并现象在量子力学中是普遍存在的，是系统对称性的必然结果。如果系统对称性遭到破坏，能级的简并性将部分或全部消失，如在 $a\neq b\neq c$ 三维势箱中，每个能级均为非简并的，即对所有能级都有 $g=1$。

在对三维势箱中粒子薛定谔方程(8.2.16)的求解过程中，系统的哈密顿算符 $\hat{H}$可以分解为 x、y 和 z 方向上一维势箱中粒子哈密顿算符 $\hat{H}_x$、$\hat{H}_y$ 和 $\hat{H}_z$ 之和，而 $\hat{H}$的本征值为$\hat{H}_i(i=x,y,z)$的本征值之和，本征函数为 $\hat{H}_i(i=x,y,z)$的本征函数之积。这一结论在量子力学中是普遍成立的，表现为下面的重要定理：

如果一个系统的哈密顿算符 $\hat{H}$可以表示为若干子系统的哈密顿算符$\hat{H}_i$之和，且各子系统的变量间相互独立，即

$$\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2+\cdots=\sum_i\hat{H}_i \tag{8.2.22}$$

则系统的定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{8.2.23}$$

的解表示为

$$\begin{cases}E=E_1+E_2+\cdots=\sum E_i\\ \psi=\psi_1\psi_2\cdots=\prod_i\psi_i\end{cases} \tag{8.2.24}$$

式中 E_i 和 ψ_i 分别为子系统 i 的薛定谔方程

$$\hat{H}_i\psi_i = E_i\psi_i \qquad i = 1,2,\cdots \tag{8.2.25}$$

的本征值和本征函数，即系统薛定谔方程的本征值为子系统薛定谔方程本征值之和，而本征函数为子系统本征函数之积

§8.3 一维谐振子

分子振动光谱作为现代分子光谱学方法之一，提供有关分子结构的基础信息。而谐振子为研究原子在分子及晶体中的振动提供了一个有用模型，在化学中有着极为重要的应用。由于其数学处理上的复杂性，我们将不对其薛定谔方程的求解过程作详细讨论。

1. 一维谐振子的经典力学处理

如图 8.3.1 所示，一个质量为 m 的物体连接在力常数为 k 的弹簧上，其平衡位置为 x_0，x 为振子与平衡位置间的距离。根据牛顿第二定律：

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \tag{8.3.1}$$

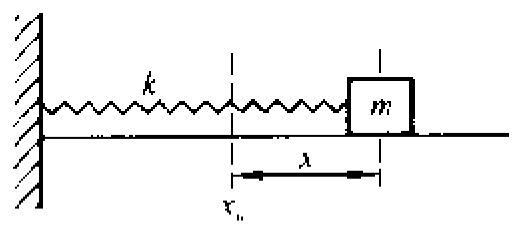


图 8.3.1 一维谐振子模型

式(8.3.1)的解为

$$x = A\sin(\omega t + \phi) \tag{8.3.2}$$

式中：$\omega = 2\pi\nu_0$ 为振子的角速度，$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ 为振子的**固有频率**，它只与谐振子的质量 m 和弹簧的力常数 k 有关；ϕ 为振子的初相位，如果当 $t = 0$ 时 $x = 0$，则初相位 $\phi = 0$；A 为振子的振幅。

一维谐振子的势能 $V(x)$ 由下式给出：

$$-kx = -\frac{dV(x)}{dx} \tag{8.3.3}$$

$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2\sin^2(\omega t + \phi)$，势能的零点选在振子的平衡位置 x_0。

动能 $T(x)$ 由下式给出：

$$T(x) = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{8.3.4}$$

$T(x)=\frac{1}{2}kA^2\cos^2(\omega t+\phi)$。振子被限制在 $-A\leqslant x\leqslant A$ 的范围内运动，其动能和势能均可连续变化，但在振动的每一点，系统的总能量 $E=T(x)+V(x)=\frac{1}{2}kA^2$ 为常数。

2. 一维谐振子的量子力学处理

根据上一节的讨论，一维谐振子的哈密顿算符表示为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2 \tag{8.3.5}$$

其定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi(x)=E\psi(x) \tag{8.3.6}$$

式(8.3.6)的求解比较复杂，超出了要求，下面直接给出其解：

$$\begin{cases}E_\upsilon=\left(\dfrac{1}{2}+\upsilon\right)h\nu_0 \\ \psi_\upsilon(\xi)=N_\upsilon H_\upsilon(\xi)e^{-\xi^2/2}\end{cases}\qquad \upsilon=1,2,3,\cdots \tag{8.3.7}$$

式中：υ 为振动量子数，$\nu_0=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ 为谐振子的经典基频，$N_\upsilon=\left(\frac{1}{2^\upsilon\upsilon!}\pi^{-1/2}\right)^{1/2}$ 为归一化常数，$\xi=\left(\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/2}x$。$H_\upsilon(\xi)$ 称为 υ 阶**厄米多项式**，它具有以下的递推性质：

$$\begin{cases}H_0(\xi)=1 \\ H_n'(\xi)=2nH_{n-1}(\xi)\quad\left(H_n'=\dfrac{dH_n}{d\xi}\right) \\ H_{n+1}(\xi)=2\xi H_n(\xi)-2nH_{n-1}(\xi)\end{cases} \tag{8.3.8}$$

由上面的递推公式，容易得到厄米多项式的具体表达式，例如：

$$\begin{aligned}&H_0(\xi)=1\\&H_1(\xi)=2\xi\\&H_2(\xi)=4\xi^2-2\\&H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi\\&\cdots\end{aligned} \tag{8.3.9}$$

图8.3.2给出了一维谐振子的势能 $V=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}(h\omega)\xi^2$、能级 E_υ 及波函数 $\psi_\upsilon(\xi)$间的关系

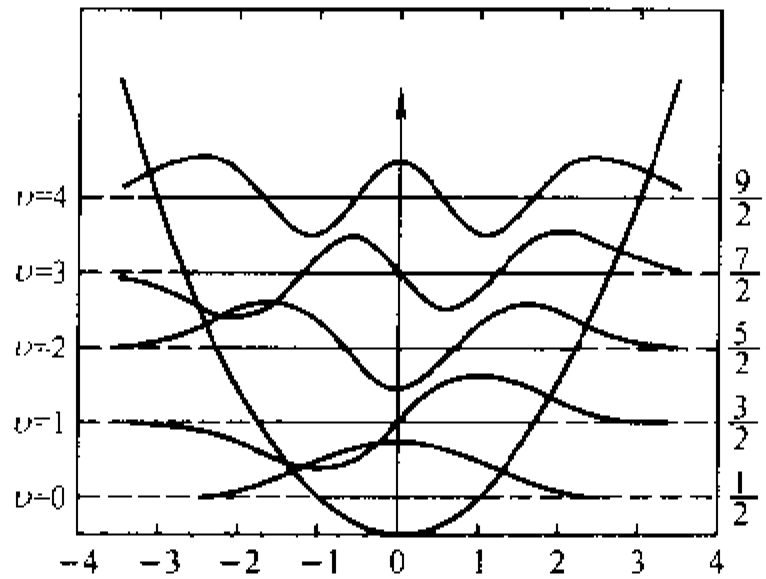


图8.3.2 一维谐振子的势能 V、能级 E_υ 及波函数 $\psi_\upsilon(\xi)$

能量的单位为 $h\nu_0$，水平实线与势能曲线(抛物线)的交点为 $\pm(2\upsilon+1)^{1/2}$

从以上一维谐振子的解得到以下结论：

(1) 一维谐振子的零点能为 $E_0=\frac{h\nu_0}{2}$；

(2) 一维谐振子相邻能级间间隔相同，$\Delta E=E_{\upsilon+1}-E_\upsilon=h\nu_0$；

(3) 波函数 $\psi_\upsilon(\xi)$有 υ 个节点。

在经典情况下，振子被限制在 $-(2\upsilon+1)^{1/2}\leqslant\xi\leqslant(2\upsilon+1)^{1/2}$的范围内运动，而在量子力学中，虽然波函数以指数的形式衰减，但在上述范围之外 $\psi_\upsilon(\xi)$不为零。这种现象在量子体系中是常见的，称为**隧道效应**。

在将一维谐振子模型应用于双原子分子振动时，r 为两原子间的距离，m 应代之以分子的折合质量 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$。应该指出的是，谐振子模型不能解释双原子分子的解离，因而只能应用于温度不太高的情况。

§8.4 二体刚性转子

二体刚性转子由两个相距固定距离 d、质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子组成，它是处理双原子分子转动的有用模型。

1. 二体问题

考虑由两个质量分别为 m_1 和 m_2，坐标分别为 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2 的粒子组成的系统。显然，该系统的薛定谔方程具有六个独立变量。假设该系统两个粒子间的相互作用势能只依赖于它们的相对位置，则该二体问题可被化简为两个一体问题。

定义该系统的相对坐标 x, y, z 和质心坐标 X, Y, Z 为

$$x \equiv x_2 - x_1 \qquad y \equiv y_2 - y_1 \qquad z \equiv z_2 - z_1 \tag{8.4.1}$$

和
$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \qquad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \qquad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \tag{8.4.2}$$

在假定系统的势能只依赖于粒子的相对位置的条件下，即 $V = V(x, y, z)$，其哈密顿算符用相对坐标和质心坐标表示为

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) \right] \tag{8.4.3}$$

式中 $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 和 $M = m_1 + m_2$ 分别为系统的折合质量和总质量。上式表明系统的哈密顿算符被分解为两个哈密顿算符之和，即 $\hat{H} = \hat{H}_\mu + \hat{H}_M$，前者描述两粒子间的相对运动，而后者则描述系统的整体运动（质心运动）。这样就将一个二体问题化简为两个一体问题。

2. 中心力场问题

在上述二体问题中，假定了势能只是相对坐标的函数，从而将一个二体问题化简为两个一体问题。如果 $V = V(r)$ $(r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$，则势能只是位置矢量 r 数值的函数，而与该矢量的方向无关。在这种情况下，$V(r)$ 具有球对称性（距原点距离为 r 的球面为等势面），这类问题称为中心力场问题。二体刚性转子是这类问题的一个特例（$r = d$，V 为常数）。很明显，中心力场问题在球极坐标中求解是方便的。

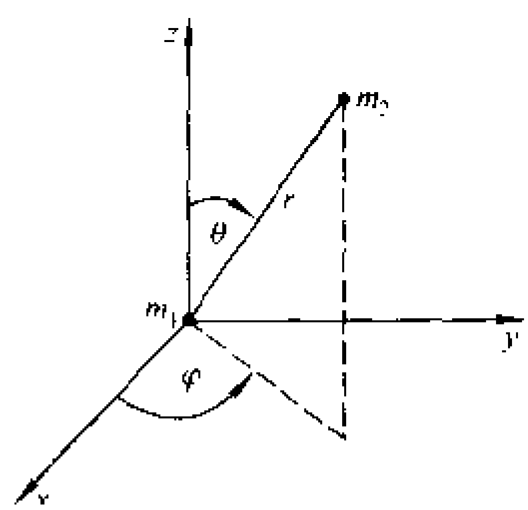


图 8.4.1 球极坐标

球极坐标与直角坐标的变换关系如图

8.4.1 所示

作坐标变换：

$$x = r\sin\theta\cos\varphi \quad y = r\sin\theta\sin\varphi \quad z = r\cos\theta \tag{8.4.4}$$

并注意到：

$$\frac{\partial}{\partial q} = \frac{\partial r}{\partial q}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial q}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial q}\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (q = x, y, z) \tag{8.4.5}$$

容易验证拉普拉斯算符∇^2在球极坐标中表示为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{8.4.6}$$

这样，就得到了具有中心势场 $V = V(r)$的系统在球极坐标下的薛定谔方程：

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\right] + V(r)\right\}\psi(r,\theta,\varphi)$$
$$= E\psi(r,\theta,\varphi) \tag{8.4.7}$$

该方程可用分离变量法求解。

令 $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$，并代入式(8.4.7)则得到下列方程组：

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}[E - V(r)] = \lambda \tag{8.4.8}$$

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right] = \lambda Y \tag{8.4.9}$$

式(8.4.8)只与变量 r 有关，称为**径向方程**，而式(8.4.9)则称为**角度方程**。λ 为分离变量过程中引入的常数

式(8.4.9)可以继续分离为变量 θ 和 φ 的常微分方程而加以求解，其解表示为

$$\lambda = J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \cdots) \tag{8.4.10}$$

$$Y_{J,m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|m|)!}{4\pi(J+|m|)!}}P_J^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{8.4.11}$$

式中 $P_J^{|m|}(\xi)(\xi = \cos\theta)$定义为

$$P_J^{|m|}(\xi) = \frac{1}{2^J J!}(1-\xi^2)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{J+|m|}}{\mathrm{d}\xi^{J+|m|}}(\xi^2-1)^J \quad (J \geq |m|) \tag{8.4.12}$$

是 ξ 的$J-|m|$ 次多项式与函数$(1-\xi^2)^{|m|/2}$的乘积，称为**联属勒让德多项式**。

$Y_{Jm}(\theta,\varphi)$称为**球谐函数**。它被两个量子数 J 和 m 所标志，分别称之为角

量子数和磁量子数. 表 8.4.1 给出了几个低阶的 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$

表 8.4.1 球谐函数 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$ ($J\leqslant 2$)

$J=0$	$m=0$	$Y_{00}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$J=1$	$m=0$	$Y_{10}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{3}{\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	$m=\pm 1$	$Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(\dfrac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$
$J=2$	$m=0$	$Y_{20}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{5}{\pi}\right)^{1/2}(1-3\cos^2\theta)$
	$m=\pm 1$	$Y_{2,\pm1}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{4\sqrt{2}}\left(\dfrac{15}{\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\varphi)$
	$m=\pm 2$	$Y_{2,\pm2}(\theta,\varphi)=\dfrac{1}{4\sqrt{2}}\left(\dfrac{15}{\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\varphi)$

通常用特殊符号来标记 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$,如表 8.4.2 所示

表 8.4.2 球谐函数 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$的标记

字母	s	p	d	f	g	h	i	k	…
J	0	1	2	3	4	5	6	7	…

3. 二体刚性转子

对于二体刚性转子,根据定义,$r=d$(d 为常数)及 $V(r)=C$(C 为常数),可令 $C=0$. 将 $r=d$ 及 $V(r)=0$ 代入方程(8.4.9),得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu d^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y(\theta,\varphi)=EY(\theta,\varphi) \tag{8.4.13}$$

此即为二体刚性转子的定态薛定谔方程。

比较式(8.4.13)与式(8.4.9)有

$$E_J=\frac{\hbar^2}{2\mu d^2}\lambda=\frac{\hbar^2}{2\mu d^2}J(J+1) \tag{8.4.14}$$

即

$$E_J=J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}\quad (J=0,1,2,\cdots) \tag{8.4.15}$$

式中 $I=\mu d^2$ 为二体刚性转子的转动惯量。转子的波函数为球谐函数 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$。基于以上讨论,对于刚性转子可以得到以下结论:

(1) 不同于势箱中粒子和谐振子,刚性转子无零点能;

(2) $\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{I}(J+1)$,即刚性转子相邻能级间间隔随能级的升高而增大;

(3) 刚性转子的能级只与角量子数 J 有关,即能级可由量子数 J 标记;而量子态则由 $Y_{Jm}(\theta,\varphi)$给出,即由量子数 J 和 m 确定. 根据式(8.4.12)可知,对于给定的量子数 J,量子数 m 可取以下数值:

$$m = -J, -J+1, \cdots, 0, \cdots, J-1, J$$

即能级 J 的简并度 g 为 $2J+1$.

§8.5 类氢离子及多电子原子的结构

这一节将研究原子和分子系统中最简单的例子——氢原子. 氢原子的定态薛定谔方程是这类系统中唯一可以精确求解的. 对该系统薛定谔方程的求解所得到的概念和结论,为研究更复杂的原子和分子系统提供了基础.

1. 类氢离子的定态薛定谔方程及其解

假设系统由一个质子数为 Z 的原子核与一个核外电子组成,如 H、He^+、Li^{2+} 等,这类系统称为类氢离子. 核 Ze 与核外电子间的作用表示为真空中静电作用势能(采用高斯单位制),即

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r^2} \tag{8.5.1}$$

式中:r 为核与电子之间的距离,e 为元电荷的电量.

这是一个典型的中心力场问题. 将式(8.5.1)代入式(8.4.8)就得到类氢离子径向薛定谔方程:

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r^2}\right] = J(J+1) \tag{8.5.2}$$

式中:μ 为系统的折合质量①,J 为角量子数[用 $J(J+1)$ 取代式(8.4.8)中的 λ].

角度部分薛定谔方程与式(8.4.9)相同.

---

① $\mu = \frac{m_n m_e}{m_n + m_e}$,$m_n$ 和 m_e 分别为核与电子的质量.

式(8.5.2)的解为

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{8.5.3}$$

式中：$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.5292\times 10^{-10}\,\mathrm{m}$，称为**玻尔半径**，为玻尔氢原子模型中基态原子轨道半径；n 称为**主量子数**。主量子数 n 和角量子数 l 间存在下列关系：

$$l = 0,1,2,\cdots,n-1 \tag{8.5.4}$$

归一化的径向波函数表示为

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\exp\left(-\frac{1}{2}\rho\right) \tag{8.5.5}$$

式中 $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$；$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 为 $n-l-1$ 阶多项式，称为**联属拉盖尔多项式**，定义为

$$L_r^s(\rho) = \frac{\mathrm{d}^s}{\mathrm{d}\rho^s}\left(e^{\rho}\frac{\mathrm{d}^r}{\mathrm{d}\rho^r}\rho^r e^{-\rho}\right) \tag{8.5.6}$$

表 8.5.1 给出了几个低阶径向波函数 $R_{nl}(r)$ 的具体表达式

表 8.5.1　类氢离子的径向波函数 $R_{nl}(r)$($n \le 3$)

$n=1$	$l=0$	$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
$n=2$	$l=0$	$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
	$l=1$	$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
$n=3$	$l=0$	$R_{30}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	$l=1$	$R_{31}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right) r\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	$l=2$	$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$

综上所述，类氢离子的定态薛定谔方程的能级和本征函数分别为

$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2n^2a_0} \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{8.5.7}$$

式中，n 为主量子数，l 为轨道角量子数，m 为磁量子数．它们之间存在下面的关系：

$$\begin{aligned} &n = 1,2,3,\cdots \\ &l = 0,1,2,\cdots,n-1 \\ &m = -l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l \end{aligned} \tag{8.5.8}$$

由式(8.5.3)可知，类氢离子的能级由主量子数 n 决定，而与轨道角量子数 l 和磁量子数 m 无关．因此，能级 E_n 的简并度 $g = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$．图 8.5.1 给出了氢原子的能级图．

2. 原子轨道及其图形表示

在经典力学中，轨道被定义为物体在空间中经过的途径，其为物体的位置矢量 r 所确定．不同于经典力学，由于测不准原理的存在，在量子力学中这样定义轨道是没有意义的．通常将任何形式的单电子波函数称为**轨道**．根据波函数的概率诠释，量子力学中的轨道描述在空间某点附近找到电子的概率大小．因此，轨道这个概念在经典力学和量子力学中具有完全不同的物理图像．此外，提到轨道时，一定要明白其所指为单电子波函数．因此，不能说"双电子轨道"或"单电子轨道"等．

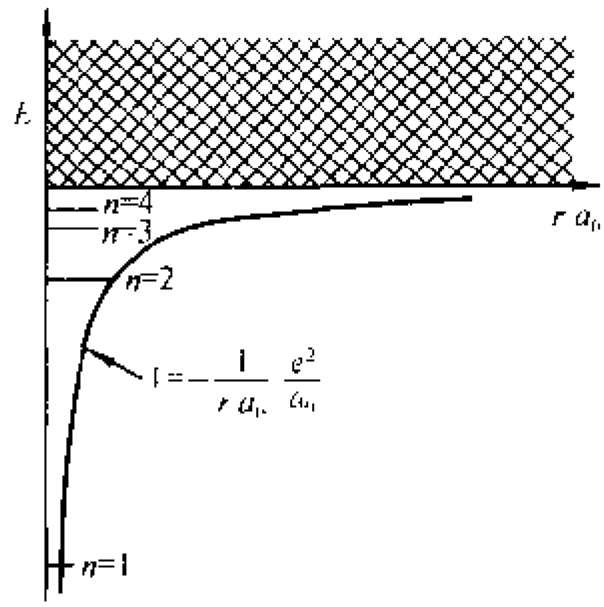


图 8.5.1 氢原子的能级图
$E<0$，电子处于束缚态，能级为离散的；$E>0$，对应于电子从氢原子电离，变为自由电子，能级为连续的

类氢离子的原子轨道由波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$给出，它是类氢离子的哈密顿算符 $\hat{H}$、角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量在 z 轴方向上投影算符 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数．由表 8.4.1 知 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$为复函数，为了应用方便，将 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$进行线性组合而得到实波函数，例如从

$$Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$$

可以得到如下两个实波函数：

$$Y_{1,\cos\varphi}=\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\varphi \quad 和 \quad Y_{1,\sin\varphi}=\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\sin\varphi$$

两个实波函数分别用 p_x,p_y 表示。不同于 $Y_{1,0}(\theta,\varphi)$(用 p_z 表示),p_x 和 p_y 为算符 $\hat{H}$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征函数,但不是算符 $\hat{L}_z$ 的本征函数。表 8.5.2 给出了类氢离子 s、p 及 d 轨道的实波函数形式。

表 8.5.2　实类氢离子波函数

$$1s=\frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$2s=\frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$2p_z=\frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}r\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\cos\theta$$

$$2p_x=\frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}r\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\cos\varphi$$

$$2p_y=\frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}r\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\sin\varphi$$

$$3s=\frac{1}{81(3\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$3p_z=\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)r\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\cos\theta$$

$$3p_x=\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)r\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\cos\varphi$$

$$3p_y=\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)r\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\sin\varphi$$

$$3d_{z^2}=\frac{1}{81(6\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)(3\cos^2\theta-1)$$

$$3d_{xz}=\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$$

$$3d_{yz}=\frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$$

$$3d_{x^2-y^2}=\frac{1}{81(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin^2\theta\cos2\varphi$$

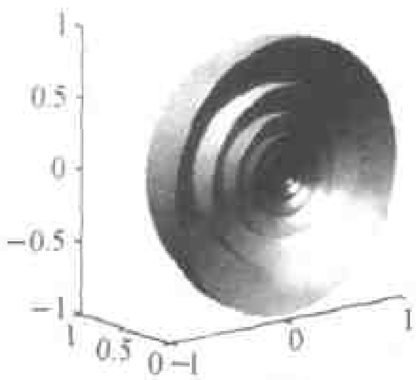
$$3d_{xy}=\frac{1}{81(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}r^2\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin^2\theta\sin2\varphi$$

注：符号 s、p、d 前的正整数代表主量子数 n。

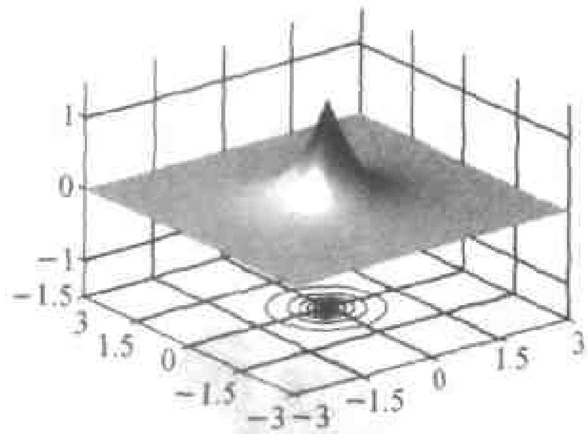
因为原子轨道是 r、θ 和 φ 的函数，为四维空间中的超曲面，我们不可能得

到其图像。但是,可以通过三维空间中的等值面、二维空间上的等高线或通过向三维空间投影来表示该超曲面,从而得到原子轨道的图示。

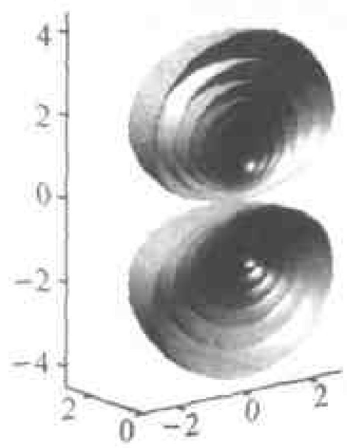
图 8.5.2 分别给出了氢原子 $1s$,$2p_z$,$3d_{z^2}$,$3d_{x^2-y^2}$,$3d_{xz}$ 和 $3p_z$ 轨道图形。在这些图形对中,左边为原子轨道的等值面图。由于原子轨道的等值面为封闭的,为清楚起见给出了截面。右边为对应于左边截面的波函数图形,z 轴为实 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$,并同时给出了其等高线图。



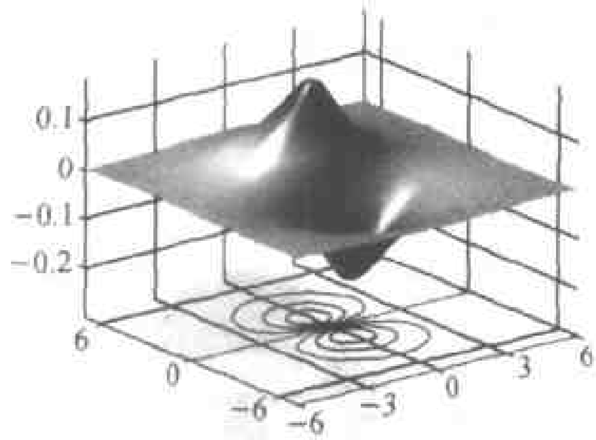
(a_1) 1s 截面为$(x,0,z)$



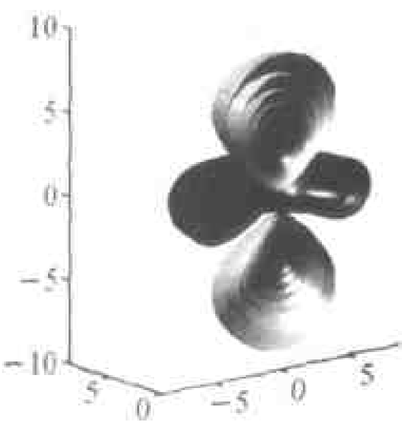
(a_2) 1s



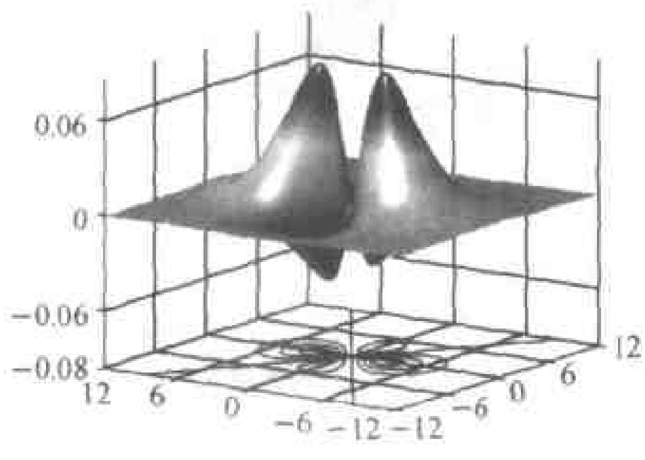
(b_1) $2p_z$ 截面为$(x,0,z)$



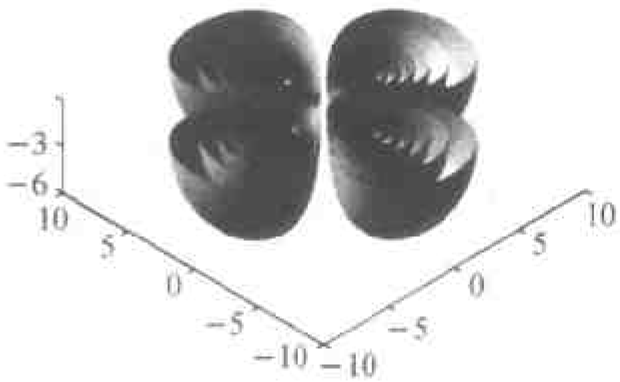
(b_2) $2p_z$



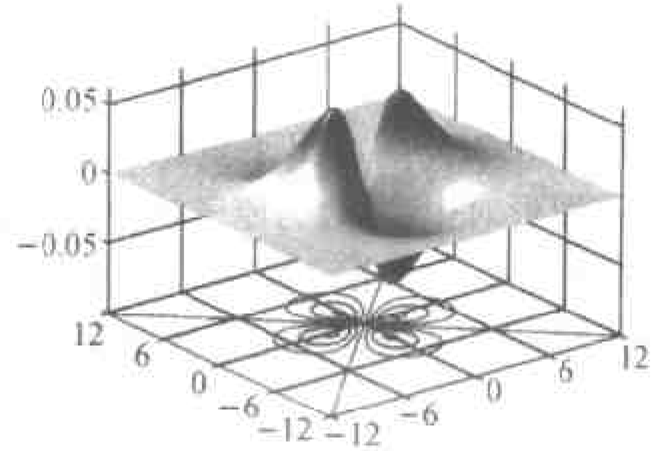
(c_1) $3d_{z^2}$ 截面为$(x,0,z)$



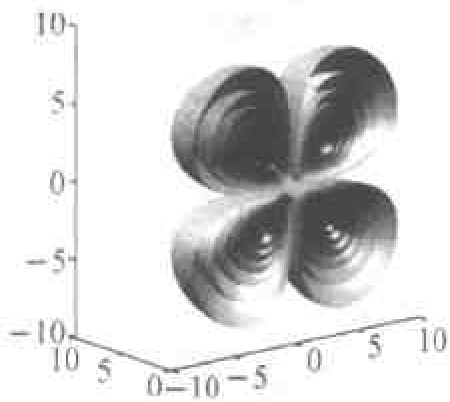
(c_2) $3d_{z^2}$



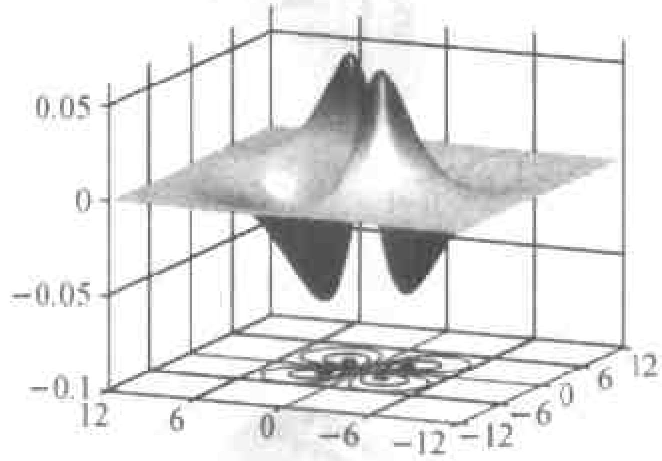
(d_1) $3d_{x^2-y^2}$截面为$(x,y,0)$



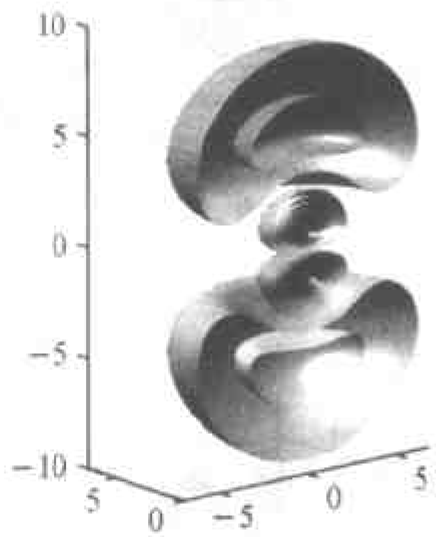
(d_2) $3d_{x^2-y^2}$



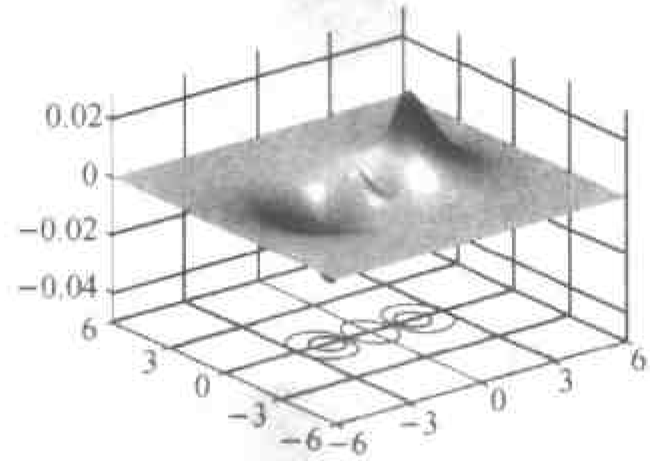
(e_1) $3d_{xz}$截面为$(x,0,z)$



(e_2) $3d_{xz}$



(f_1) $3p_z$ 截面为$(x,0,z)$



(f_2) $3p_z$

图 8.5.2 氢原子轨道图形

(a_1)～(f_1)为 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$的等值面图，$(a_2)$～$(f_2)$为 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$在对应于$(a_1)$～$(f_1)$截面上的表示，图的下方为等高线，其为等值面与截面的交线

有关原子轨道图形的几点说明：

(1) 所有图形均由表 8.5.2 所列函数画出（非示意图）。

(2) 类氢离子轨道的等值面是封闭的。为了清楚表明等值面的结构，将其用截面切开，该截面为等值面图的对称面，即完整的等值面图为所示图形与该图形对截面的映像组成。

(3) 类氢离子轨道在三维空间上的投影图所选择的投影面为等值面图中的截面；等高线图对应于等值面图中等值面与截面的交线。

(4) 除了取向之外，$2p_x$、$2p_y$ 与 $2p_z$；$3d_{xy}$、$3d_{yz}$ 与 $3d_{xz}$ 的图形完全相同。

3. 电子自旋

在上节中指出，类氢离子薛定谔方程的解为能量算符 $\hat{H}$、轨道角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和轨道角动量在 z 轴方向上投影算符 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数。$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值分别为 $J(J+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar(m=-J,-J+1,\cdots,J-1,J)$。对原子光谱的研究表明，电子不仅具有轨道角动量 $\vec{L}$，而且还具有自旋角动量 $\vec{S}$。用 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 分别表示自旋角动量平方算符及自旋角动量在 z 轴方向上投影算符。与轨道角动量类似，它们分别具有本征值 $s\left(s+\frac{1}{2}\right)\hbar^2$ 和 $m_s\hbar$。s 称为自旋量子数，其与 m_s 间的关系为 $m_s=-s,-s+1,\cdots,s-1,s$。对于电子 $s=1/2$，它有两个自旋量子态 α 和 β 分别对应于 $m_s=+1/2$ 和 $m_s=-1/2$。通常称 α 态为自旋向上，而 β 态为自旋向下。这样，类氢离子的完整原子轨道表示为 $1s\alpha$、$1s\beta$ 等，称为**空间－自旋轨道**，由一套四个量子数(n,J,m,m_s)表示。

自旋是基本粒子的固有性质。值得指出的是，对于特定的基本粒子，不同于轨道角量子数，其自旋量子数具有唯一数值(整数或半整数)，如电子、质子和中子的自旋量子数 s 均为 1/2。

4. 多电子原子的结构

对于原子序数为 Z 的多电子原子，如果只考虑经典电磁相互作用，则其哈密顿算符表示为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2-\sum_i\frac{Ze^2}{r_i}+\sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{8.5.9}$$

式中：$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ 为电子 i 的拉普拉斯算符，m 为电子的质量，r_i 为电子 i 与核之间的距离，r_{ij} 为电子 i 与 j 间的距离。

$\hat{H}$ 表达式中的第一项为电子的动能，第二项为电子与核间的吸引能，第三项为电子间的库仑排斥能。

定义单电子哈密顿算符为

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \tag{8.5.10}$$

并令 $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_i$，则有

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{8.5.11}$$

式中 $\hat{H}_0$ 称为系统的零级近似哈密顿算符

对式(8.5.11)的仔细分析发现，电子间库仑排斥能项 $\frac{e^2}{r_{ij}}$ 中的 $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$，同时与电子 i 和 j 的坐标有关，正是这一项导致多电子原子薛定谔方程的不可分离。可通过下列近似来解决这一问题。

(1) 忽略电子间库仑排斥项，则

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_i \tag{8.5.12}$$

系统薛定谔方程的解可以直接通过类氢离子薛定谔方程的解得到。在该方案中由于忽略了电子间相互作用，其误差很大。它可以作为多电子原子薛定谔方程解的零级近似。

(2) 将电子间库仑排斥项 $\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 简化为只与单电子坐标有关的函数 V_i 之和，这样系统的薛定谔方程即可通过分离变量法加以求解。

① 将除电子 i 外的其余 $Z-1$ 个电子看做是球对称分布的。电子 i 在核与这 $Z-1$ 个作球对称分布的电子所形成的叠加势场中运动，这种方法称为**中心力场近似**。根据经典电动力学，电子 i 在该势场中的势能函数为

$$V_i = -\frac{(Z-\sigma_i)e^2}{r_i} = -\frac{Z^* e^2}{r_i} \tag{8.5.13}$$

系统的哈密顿算符简化为

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Z^* e^2}{r_i} \right] \tag{8.5.14}$$

式中 σ_i 称为**屏蔽常数**，$Z^* e = (Z-\sigma_i)e$ 为有效核电荷。现已发展出一整套计算 σ_i 的规则。

由式(8.5.14)知，在中心力场近似下，单电子的哈密顿算符与类氢离子的哈密顿算符具有相同的形式，因此，其薛定谔方程的解为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R'(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
$$E_n=-13.6\frac{Z^{*2}}{n^2}\,\mathrm{eV} \tag{8.5.15}$$

中心力场近似在无机化学中已做了详细介绍，所得到的结论对元素周期律及元素化学性质的定性讨论起着极为重要的作用。

② 设多电子原子的波函数为

$$\psi(1,2,\cdots,Z)=\prod_j\psi_j(j) \tag{8.5.16}$$

式中 $\psi_j(j)$ 为电子 j 的波函数。j 的概率分布由式 $|\psi_j(j)|^2=\psi_j^*(j)\psi_j(j)$ 给出，因此得到 i 与 j 的相互作用势能为

$$V_{ij}=e^2\int\frac{\psi_j^*(j)\psi_j(j)}{r_{ij}}\mathrm{d}\tau_j \tag{8.5.17}$$

式中 $\mathrm{d}\tau_j=\mathrm{d}x_j\mathrm{d}y_j\mathrm{d}z_j$，积分遍及电子 j 的空间。其余 $Z-1$ 个电子 j 对 i 的作用为

$$V_i=e^2\sum_{j\neq i}\int\frac{\psi_j^*(j)\psi_j(j)}{r_{ij}}\mathrm{d}\tau_j \tag{8.5.18}$$

该式只是电子 i 坐标的函数。从而单电子的哈密顿算符为

$$\hat{H}_i=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}+V_i \tag{8.5.19}$$

通过求解单电子薛定谔方程

$$\hat{H}_i\psi_i(i)=\epsilon_i\psi_i(i) \tag{8.5.20}$$

即可得到多电子薛定谔方程的解。然而，问题并非如此简单，因为电子排斥能函数 V_i 依赖于 $\psi_j(j)$，而 $\psi_j(j)$ 正是我们所要求解的。这一困难可通过下列步骤加以克服：首先假定一组单电子波函数 $\{\psi_j^0(j),j=1,2,\cdots,Z\}$，如类氢离子轨道。利用式(8.5.18)计算电子排斥能函数 V_i，然后求解薛定谔方程(8.5.20)，得到一组新的单电子波函数 $\{\psi_j^1(j),j=1,2,\cdots,Z\}$，并将其作为输入进行下一轮计算。该迭代过程一直进行到第 $n+1$ 次得到的解与第 n 次的解近似相等，即 $\psi_j^{n+1}(j)\approx\psi_j^n(j)(j=1,2,\cdots,Z)$ 时结束，这时称电子排斥能函数 V_i 为自洽的，因此该方法称为自洽场方法(SCF)。该方法是在薛定谔方程出现后两年由哈特里(Hartree D R)提出的。

5. 量子力学中的全同粒子

在上面多电子原子的自洽场方法处理中，假定了电子 i 占据轨道 $\psi_i(i)$，而系统的波函数由各单电子波函数的乘积表示。然而，由于测不准原理，不能将电子 i 与其余电子加以区分，这是微观全同粒子特有的性质。对比宏观的情况，例如在台球游戏中的十五个红球，其质量、形状、颜色等完全相同，虽然不能凭借这些特征对它们进行辨别，但一定可以通过它们的位置和轨迹对其加以指定。

微观全同粒子的不可区分性对系统波函数的形式加以了限制。考察由 N 个全同粒子组成的系统，$\hat{P}_{ij}$ 为交换粒子 i 和 j 坐标的算符，即

$$\hat{P}_{ij}\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N)=\psi(1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots,N) \quad (8.5.21)$$

将 $\hat{P}_{ij}$ 作用于式(8.5.21)，有

$$\hat{P}_{ij}^2\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N)=\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N) \quad (8.5.22)$$

另一方面，由于全同粒子的不可区分性，系统波函数对于交换两个粒子的坐标应保持不变(可相差因子 $e^{i\alpha}$)，即系统波函数为算符 $\hat{P}_{ij}$ 的本征函数：

$$\hat{P}_{ij}\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N)=\lambda\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N) \quad (8.5.23)$$

同样，将 $\hat{P}_{ij}$ 作用于式(8.5.23)则得到

$$\hat{P}_{ij}^2\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N)=\lambda^2\psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,N) \quad (8.5.24)$$

比较式(8.5.24)和式(8.5.22)就得到 $\lambda=\pm 1$。当 $\lambda=+1$ 时，系统波函数对于变换 $\hat{P}_{ij}$ 保持不变，为对称的，具有这种性质的粒子称为**玻色子**；反之，当 $\lambda=-1$ 时，系统波函数对于变换 $\hat{P}_{ij}$ 取负号，为反对称的，具有这种性质的粒子称为**费米子**。一种微观粒子是玻色子还是费米子，完全取决于该粒子的本性。自旋量子数为零或整数的粒子如光子(自旋量子数 1)等为玻色子，而自旋量子数为半整数的粒子如电子、质子和中子(自旋量子数 1/2)等为费米子。

费米子对系统波函数反对称性的要求，使得两个或两个以上的粒子不能占据同一个空间－自旋轨道，对电子而言，此即为**泡利不相容原理**。分子间相互作用兰纳德－琼斯势中的排斥项即源于此，称为**泡利排斥**。更重要的是，微观全同粒子对波函数对称性的要求导致了对玻色子和费米子不同的统计热力学处理，即玻色－爱因斯坦统计和费米－狄拉克统计。

再分析式(8.5.16)，它并不满足费米子对波函数反对称性的要求。斯莱特(Slater J C)提出了构造反对称波函数的一般方法，即斯莱特行列式。兹简单介绍

如下

设有 N 电子的系统，给定归一化的空间－自旋轨道组 $\{\psi_i(j)\}$，$j=1,2,\cdots,N$，则系统的反对称波函数表示为

$$\psi(1,2,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \qquad (8.5.25)$$

显然该函数满足反对称的要求，因为交换两个粒子的坐标（空间和自旋）对应于交换式(8.5.25)所示行列式的两行，根据行列式的性质，行列式将取负号．另一方面，如果两个粒子占据同一空间－自旋轨道，则行列式中有两行相同，其值恒等于零．根据波函数的概率诠释，这是不可能的．

福克（Fock V）采用反对称波函数对哈特里的方法加以改进，形成了研究多电子原子结构最常用的哈特里－福克自洽场方法。

§8.6 分子轨道理论简介

上节就原子结构进行了讨论。我们看到，对于多电子原子，由于电子间相互作用项 e^2/r_{ij} 的存在，其薛定谔方程只能通过近似方法加以求解。对于分子系统，情况变得更加复杂，这一方面是由于在多电子原子中遇到的问题在分子系统中仍然存在，另一方面分子中核势场的多中心性及核的运动进一步引入了复杂性．幸运的是由于电子的质量远小于核的质量（$m_e\approx m_p/1836$，m_e 为电子质量，m_p 为质子质量），从而电子的运动速度要远远大于核的运动速度，其结果是对于核的任意微小运动，迅速运动的电子都能立即进行调整，建立起与新的核的排布相应的运动状态．同时，核间的相对运动可视为电子运动作用的平均结果．用数学的语言，即可将分子系统中核的运动与电子的运动加以分离，此即为**玻恩－奥本海默**（Born－Oppenheimer）**近似**。该近似使得分子系统的量子力学处理得到很大的简化。

1. 氢分子离子薛定谔方程的解

氢分子离子 H_2^+ 包含两个全同的氢原子核（质子）和一个电子，是所有分子系统中最简单的一个．在玻恩－奥本海默近似下其电子的非相对论哈密顿算符为

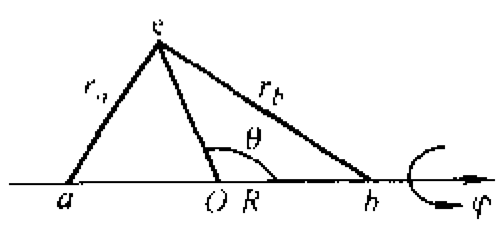


图 8.6.1 H_2^+ 在球极坐标中的表示

a，b 分别表示核 a 和核 b

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \tag{8.6.1}$$

式中：r_a 和 r_b 分别为电子与两个核之间的距离，R 为核间距，如图 8.6.1 所示。定义椭球坐标

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R} \qquad \eta = \frac{r_a - r_b}{R} \tag{8.6.2}$$

φ 与球极坐标中相同。各变量的取值范围分别为

$$0 \leqslant \varphi \leqslant \pi \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant \infty \qquad -1 \leqslant \eta \leqslant 1$$

薛定谔方程为

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\xi,\eta,\varphi) = E_{el}(R)\psi_{el}(\xi,\eta,\varphi) \tag{8.6.3}$$

在式(8.6.2)定义的椭球坐标系中可分离变量而加以精确求解。鉴于该方程的解对分子结构的讨论极为重要，下面给出其一般结论。

(1) 薛定谔方程(8.6.3)的解具有以下形式：

$$\psi_{el}(\xi,\eta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}L(\xi)M(\eta)\exp(\mathrm{i}m\varphi) \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{8.6.4}$$

其中关于变量 φ 的部分 $\exp(\mathrm{i}m\varphi)$ 与类氢离子波函数中的相同。等同于原子轨道的定义，上述单电子波函数(8.6.4)称为**分子轨道**，用 $\lambda = |m|$ 标记：

λ	0	1	2	3	4
分子轨道符号	σ	π	δ	φ	γ

对应于 $\pm\lambda$ 的两个态为简并态。

(2) 波函数(8.6.4)对于坐标的反演变换($\xi,\eta,\varphi \to \xi,\eta,\varphi+\pi$)或者不变或者只改变符号，前者用 g(德语 gerade，意即偶的)表示，后者用 u(德语 ungerade，意即奇的)表示，因而分子轨道被进一步标记为 $\sigma_g,\sigma_u,\pi_g,\pi_u$ 等。

(3) 能级 $E_{el}(R)$ 为核间距 R 的函数，它具有以下的极限性质：

$$\lim_{R\to\infty} E(R) = -13.61\,\frac{1}{n^2}\mathrm{eV} \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

$$\lim_{R\to 0} E(R) = -13.61\,\frac{2^2}{n^2}\mathrm{eV} \quad (n = 1,2,3,\cdots)$$

即当 $R\to\infty$ 时，氢分子离子 H_2^+ 的能级 $E_{el}(R)$ 趋于氢原子的能级。当 $R\to 0$

时，$E_{el}(R)$趋于氦离子He^+的能级。这是可以理解的：当$R\to\infty$时，H_2^+解离为一个氢原子和一个质子，由于两者间无相互作用，故氢分子离子H_2^+的能级在$R\to\infty$时以氢原子的能级为极限；而当$R\to0$时，$r_a=r_b=r$，电子在类似于He的核势场中运动，因此H_2^+的能级在$R\to0$时以He^+的能级为极限。

(4) $U(R)=E_{el}(R)+\dfrac{e^2}{R}$为电子处于能级$E_{el}(R)$时核运动的势能曲线。对于基态$\sigma_g$($m=0$，对坐标的反演变换为偶的)，该势能曲线在$R=R_e=1.06\times10^{-10}$ m时有极小值$U(R_e)=-16.40$ eV，表明该分子轨道为成键轨道，其键能为

$$D_e=U(R=\infty)-U(R_e)=2.79\ \text{eV}=269\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

R_e称为平衡键长。对于第一激发态σ_u，其$U(R)$为R的单调降函数，因而是反键的。

以上讨论了氢分子离子H_2^+薛定谔方程解的一些基本特征和概念，其为H_2^+的各种近似方法提供了线索和判据。

2. 氢分子离子的近似处理

当$R\to\infty$，处于基态的H_2^+解离为一个基态的氢原子和一个质子：

$$H_2^+\longrightarrow H+H^+$$

由于它们之间没有相互作用，H_2^+的波函数应等同于氢原子的基态波函数：

$$1s=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

但在解离时电子可与两个质子中的任意一个形成氢原子，故其波函数应具有下列形式：

$$\psi=c_1 1s_a+c_2 1s_b=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left\{c_1\exp\left(-\frac{r_a}{a_0}\right)+c_2\exp\left(-\frac{r_b}{a_0}\right)\right\}\tag{8.6.5}$$

式中r_a和r_b分别为电子与核a和核b间的距离。

式(8.6.5)为两个原子轨道$1s_a$和$1s_b$(中心分别为a和b)的线性组合，它可以作为H_2^+基态的近似波函数。用线性变分法求解系数c_1和c_2就可以得到H_2^+基态和第一激发态的近似分子轨道。这种方法称为原子轨道线性组合分子轨道(LCAO)法。

考察式(8.6.5)：

$$\lim_{R\to0}\psi=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}(c_1+c_2)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

即当 $R\to 0$ 时 ψ 并不以 He^+ 的基态波函数 $\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$ 为极限。为了使近似的分子轨道具有正确的极限性质，引入依赖于核间距 R 的参数 $\alpha(R)$，使其具有性质 $\alpha(0)=2, \alpha(\infty)=1$。新的近似分子轨道为

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^{3/2}\left[c_1\exp\left(-\frac{\alpha r_a}{a_0}\right)+c_2\exp\left(-\frac{\alpha r_b}{a_0}\right)\right] \qquad (8.6.6)$$

具体处理详见有关著作，下面给出其结论：

(1) 采用式(8.6.6)作为试探函数，经过线性变分处理得到两个分子轨道：

$$\psi_1=\frac{1s_a+1s_b}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} \qquad \psi_2=\frac{1s_a-1s_b}{\sqrt{2(1-S_{ab})}} \qquad (8.6.7)$$

其能级分别为

$$E_1=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}} \qquad E_2=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}} \qquad (8.6.8)$$

式中各量的定义与表达式列于表 8.6.1。

表 8.6.1 S_{ab}、H_{aa} 和 H_{ab} 的定义及表达式

重叠积分	$S_{ab}=\int 1s_a^* 1s_b \mathrm{d}\tau$	$\left(1+\alpha R+\frac{1}{3}(\alpha R)^2\right)\exp(-\alpha R)$
库仑积分	$H_{aa}=\int 1s_a^*\hat{H}1s_a\mathrm{d}\tau$ $H_{bb}=\int 1s_b^*\hat{H}1s_b\mathrm{d}\tau$	$\frac{1}{2}\alpha^2-\alpha-\frac{1}{R}+\left(\alpha+\frac{1}{R}\right)\exp(-2\alpha R)$
交换积分	$H_{ab}=\int 1s_a^*\hat{H}1s_b\mathrm{d}\tau$ $H_{ba}=\int 1s_b^*\hat{H}1s_a\mathrm{d}\tau$	$-\frac{1}{2}\alpha^2 S_{ab}+(\alpha-2)(1+\alpha R)\exp(-\alpha R)$

注：R 以 a_0 为单位；$H_{aa}=H_{bb}$，$H_{ab}=H_{ba}$

由上表可知，重叠积分 $0<S_{ab}\leqslant 1$，且由于 $1<\alpha<2$，交换积分 $H_{ab}=H_{ba}<0$，因此 ψ_1 为 H_2^+ 的基态，ψ_2 为 H_2^+ 的第一激发态。

(2) 利用极值条件 $\frac{\partial E_1}{\partial\alpha}=0$ 和 $\frac{\partial E_2}{\partial\alpha}=0$ 确定参数 α。对于 H_2^+ 的基态有：

$$\alpha(R_e)=1.24 \qquad D_e=2.35\ \mathrm{eV}=227\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

式中 $R_e=1.07\times 10^{-10}$ m 为 H_2^+ 基态的平衡键距，该值与精确值 $R_e=1.06\times 10^{-10}$ m 吻合的非常好。同时可看到，原子轨道线性组合分子轨道法给出的解离能 D_e 与精确值相比则相差较大，说明试探函数(8.6.6)尚需进一步改进。

(3) 图 8.6.2 给出了 H_2^+ 基态和第一激发态分子轨道图形[根据近似波函数即式(8.6.7)画出，R 的单位为 a_0，$R_e=2.02\ a_0$]。同原子轨道的图形表示一样(参见§8.5)，(a)和(c)为分子轨道的等值面图，(b)和(d)为等值面图中所示截面上的分子轨道数值及其等高线图，其中等高线图对应于等值面与截面的交线。

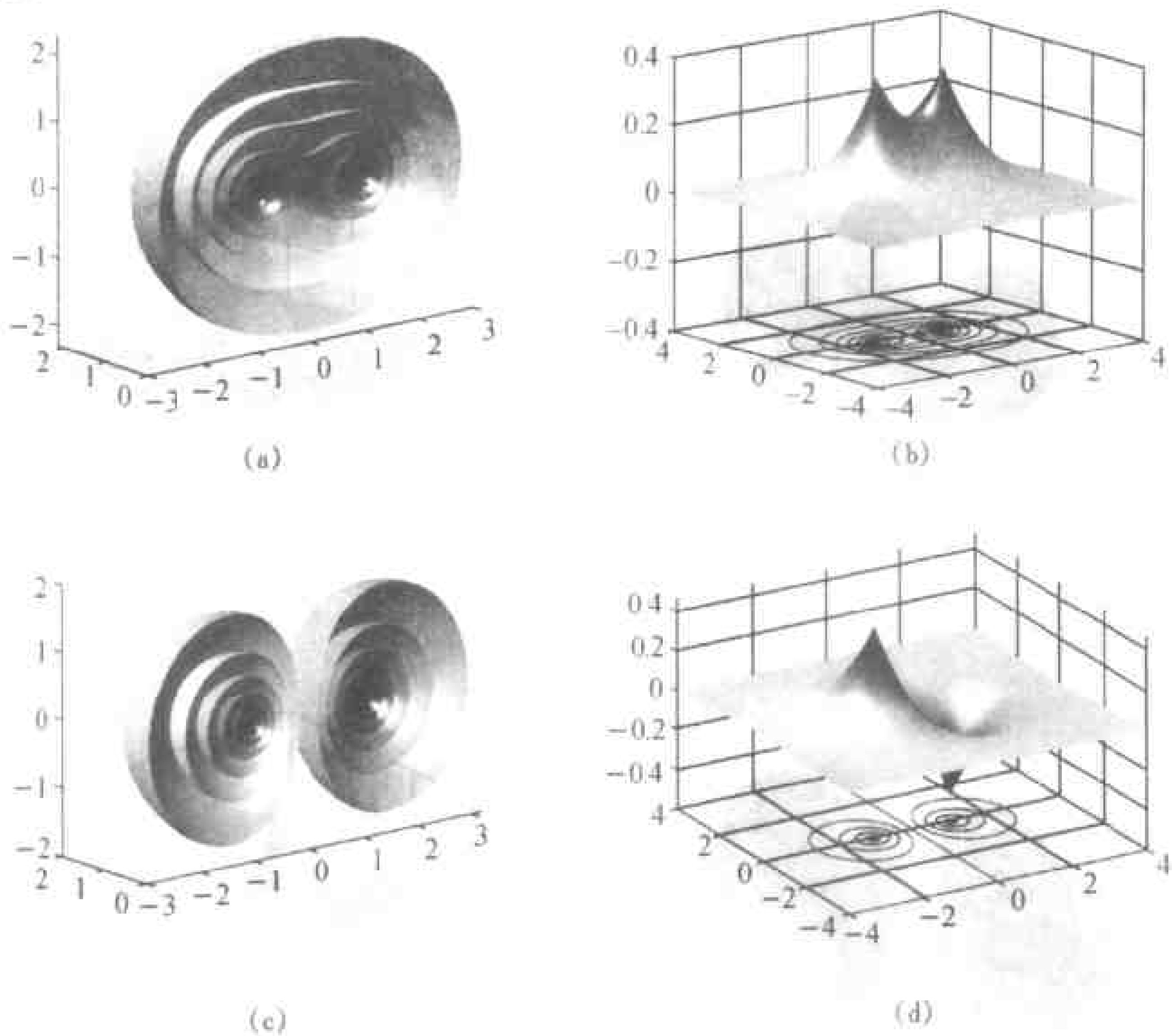


图 8.6.2 H_2^+ 基态(a,b)和第一激发态(c,d)分子轨道图形

R 以 a_0 为单位，$R_e=2.02\ a_0$

从上述分子轨道的图形看出：① 成键轨道 ψ_1 对于坐标的反演变换(相对于分子的中心)为对称的，标记为 σ_g，而反键轨道 ψ_2 则为反对称的，标记为 σ_u^*（* 表示反键轨道)；② 对于 σ_g，波函数在两核间的区域有较大的数值，而对于 σ_u^*，波函数在两核间中点处有一垂直于键轴的节面。在成键轨道中，电子在两核间区域出现的概率增大(相对于两个原子轨道没有重叠)，导致系统能量的降低，因为电子在该区域中同时受到两个核的吸引。一般认为这是共价键形成的根本原因，但计算表明该因素导致的能量降低与 e^2/R 为同一数量级，尚不足以导致共价键的形成。共价键形成的另外两个重要因素之一是，当两个原子轨道重叠形成分子轨道时，原子轨道收缩(轨道指数由 1 变为 1.24)，使得电子更靠近核运

动，从而降低了系统的能量。另一因素是，相对于原子的情况，电子平均动能在键轴方向上的分量在原子轨道重叠后减小。

以上讨论了原子轨道线性组合分子轨道法对 H_2^+ 的处理，我们看到利用两个氢原子的 1s 轨道的线性组合，可以得到两个分子轨道，即基态分子轨道 σ_g 和第一激发态分子轨道 σ_u^*。采用同样的方法可以得到 H_2^+ 其它激发态的分子轨道：由两个 $2p_z$ 轨道得到两个分子轨道。由于 $2p_z$ 的 $m=0$，由此得到的分子轨道为 σ 轨道，分别标记为 $\sigma_g 2p$ 和 $\sigma_u^* 2p$，如图 8.6.3 所示。

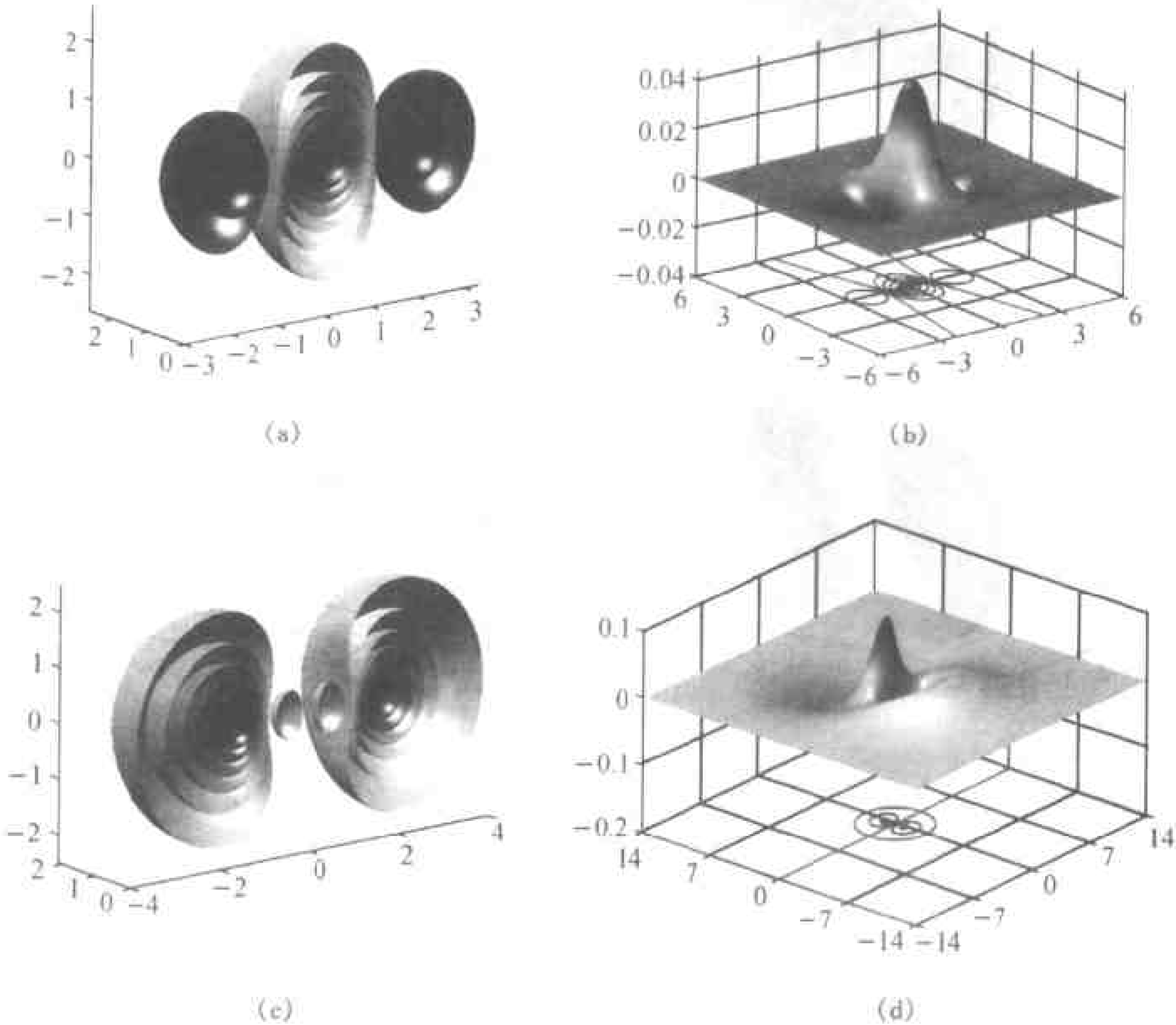


图 8.6.3 H_2^+ $\sigma_g 2p$(a,b)和 $\sigma_u^* 2p$(c,d)分子轨道图形

由两个 $2p_{+1}$ 原子轨道组合得到两个 $m=1$ 的分子轨道，称为 π 轨道。由于图示方面的困难，一般采用实原子轨道 $2p_x$，虽然这样得到的分子轨道不再是角动量在 z 轴上投影算符 $\hat{L}_z$ 的本征函数，但仍然称其为 π 分子轨道(图 8.6.4)。注意，与 σ 轨道相反，π 成键轨道具有 u 对称性，而反键轨道则具有 g 对称性。

由两个 $2p_y$ 轨道形成的分子轨道和上面的完全一样，只是将其对 z 轴旋转 90°，因此它们是简并轨道。这样我们得到 H_2^+ 的近似能级图(图 8.6.5)。

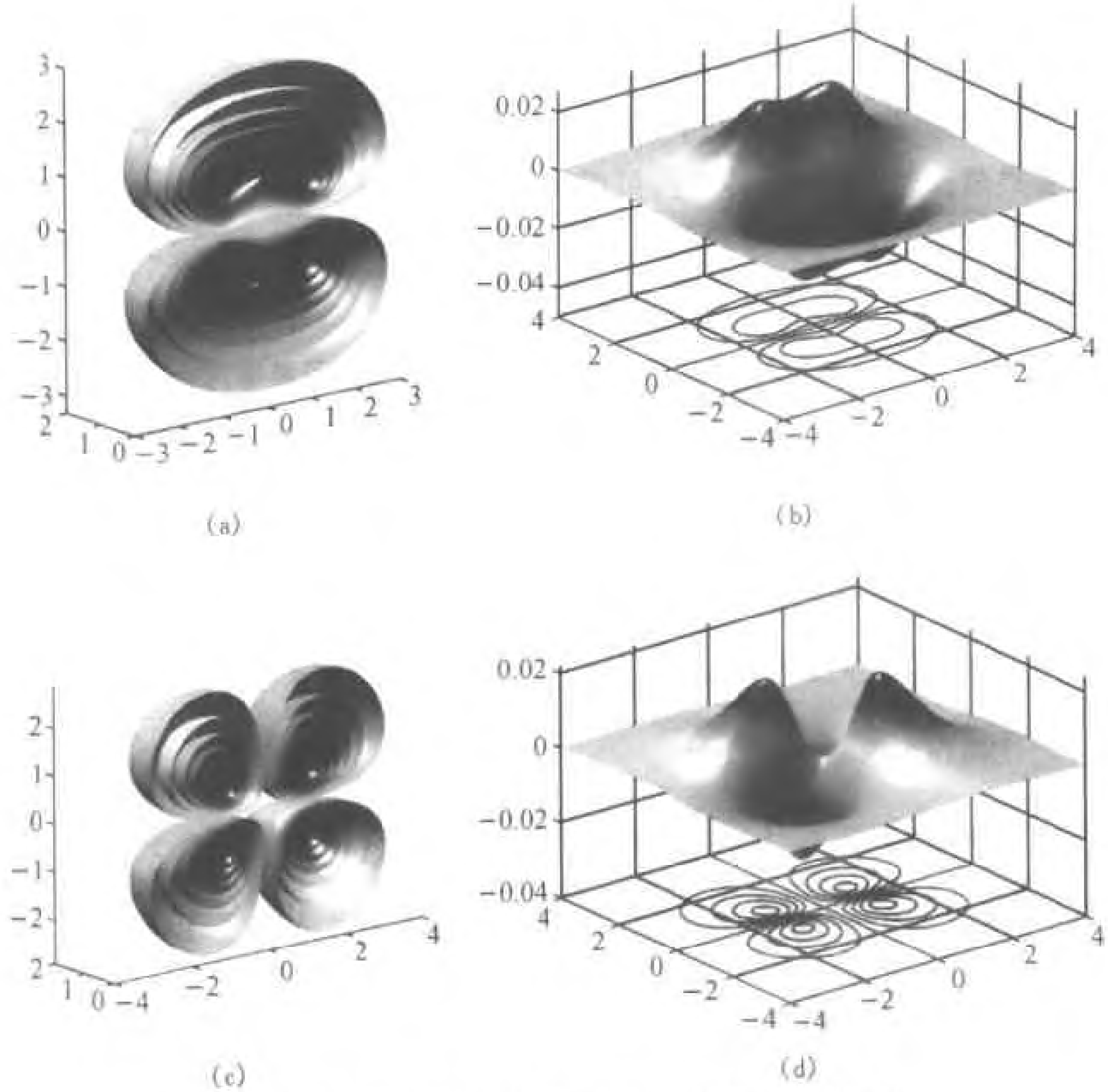


图 8.6.4 H_2^+ $\pi_u 2p$(a,b)和 $\pi_g^* 2p$(c,d)分子轨道图形

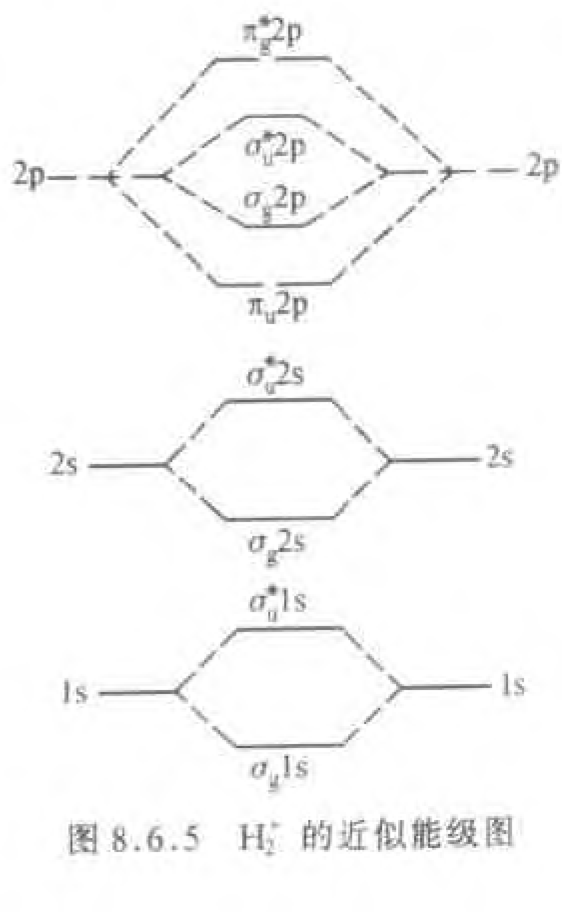


图 8.6.5 H_2^+ 的近似能级图

3. 同核双原子分子的近似分子轨道

在多电子原子结构的讨论中,依照泡利原理和洪特规则将电子按能级顺序排列在各类氢离子轨道上。同理,可以依照相同的原理和规则将电子排列在氢分子离子各分子轨道上而得到双原子分子的电子结构。表 8.6.2 给出了第一周期和第二周期某些同核双原子分子电子组态及键级。

表 8.6.2　某些同核双原子分子电子组态及键级

分子	基态电子组态	σ 键级	π 键级	总键级
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	1	0	1
He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$	0	0	0
B_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$	0	2×0.5	1
C_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$	0	2	2
N_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	1	2	3
O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$	1	2×0.5	2
F_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4$	1	0	1

注:KK 表示$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$。$O_2$ 之后,σ2p 和 π2p 的能级顺序与图 8.6.5 所示相反。

H_2:两个电子排列在 $\sigma_g 1s$ 轨道上(自旋相反),形成一个 σ 键,键级为 1。

He_2:四个电子分别排列在 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 轨道上,成键和反键抵消,不能形成稳定分子。但 He_2 的激发态能够存在。

B_2:σ 键成键和反键抵消。另两个电子占据一对简并的 π 轨道。根据洪特规则,它们应分别占据这两个简并轨道且自旋平行,形成两个单电子 π 键。由于有两个自旋平行的电子,该分子处于基态时具有磁性且为实验所证实。

C_2:σ 键成键和反键抵消。另四个电子占据在一对 π 轨道上形成两个 π 键。

N_2:净成键为一个 σ(σ2p)键和两个 π 键,键级为 3。

O_2:净成键为一个 σ(σ2p)键和两个单电子 π 键,键级为 2。应该注意的是,该分子有两个自旋平行的电子占据 π 反键轨道,其基态为三重简并的。同 B_2 一样,O_2 分子处于基态时具有磁性。

F_2:净成键为一个 σ(σ2p)键。

对于异核双原子分子,情况稍有不同,在用原子轨道形成分子轨道时,不仅要考虑所用原子轨道的对称性,而且要求它们之间的能级差要小。

分子轨道法的一般思路：① 应用玻恩－奥本海默近似将电子运动与核运动进行分离；② 采用非相对论哈密顿算符；③ 用原子轨道线性组合表示分子轨道（单电子波函数），并以此构造斯莱特行列式作为分子系统的试探波函数；④ 应用变分法确定线性组合系数，从而得到分子轨道、能级等。

上述思路已发展成为著名的量子化学计算方法，即量子化学从头计算法。但该方法对计算机的内存及运算速度要求很高，过去只能用于很小分子的研究。为了用量子化学解决实际问题，在不同近似水平上提出了各种半经验方法，其中最著名的有 CNDO、INDO、MINDO、MNDO、AM1 和 PM3 等。近年来随着计算机技术的高速发展，使得应用从头计算方法解决实际问题已成为可能。

§8.7 分子光谱简介

在玻恩－奥本海默近似及其它一些近似条件下，分子的能级可表示为电子，振动和转动等运动形式的能级之和，即

$$\epsilon_{n,v,J} = \epsilon_n + \epsilon_v + \epsilon_J \tag{8.7.1}$$

式中 ϵ_n、ϵ_v 和 ϵ_J 分别表示分子的电子、振动和转动能级。在辐射作用下，分子的能级将发生跃迁，从而形成光谱。与其对应的吸收或发射的能量为

$$h\nu = \epsilon_{n',v',J'} - \epsilon_{n,v,J} \tag{8.7.2}$$

表 8.7.1 给出了分子的电子、振动及转动跃迁所对应光谱的吸收区域。

表 8.7.1 分子的电子、振动及转动对应的吸收区域

	电子光谱	振动光谱	转动光谱
波数／cm^{-1}	$10^4 \sim 10^5$	$400 \sim 10^4$	$1 \sim 400$
光谱区	可见及紫外	红外	微波及远红外

与原子光谱（线光谱）相比，分子中由于原子核运动的存在，其光谱要比原子光谱复杂得多。如分子的电子光谱不仅包含了电子能级的跃迁，而且还伴随着振动和转动能级的跃迁。同样，振动能级的跃迁通常伴随着转动能级的跃迁。由于转动能级差很小，由转动能级跃迁所产生的谱线是如此的密集以至可看作形成连续的谱带。因此，分子光谱一般为带状光谱。在本节中将对双原子分子的振动光谱、转动光谱及其谱线特征作一简单介绍。

在玻恩－奥本海默近似下，分子中的原子核运动的薛定谔方程为

$$-\sum_{n}\frac{\hbar}{2m_{n}}\nabla_{n}^{2}\psi+E(R)\psi=\epsilon\psi \tag{8.7.3}$$

式中：m_p 为核 p 的质量，$E(R)$ 为固定核的位置时电子的能量，ϵ 为分子总能量。该方程描述了分子的振动和转动。由于分子处于不同的振动量子态时，其核间距不同，因而分子的转动惯量不同，从而导致转动运动薛定谔方程有不同的解，即分子的振动与转动是耦合的。如果忽略振动与转动的耦合，双原子分子核的运动可分解为振动与转动运动之和，从而如前所述，可用谐振子模型和刚性转子模型加以处理，其能级表示为

$$\epsilon_{v,J}=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu+\frac{\hbar^{2}}{2I}J(J+1) \tag{8.7.4}$$

1. 双原子分子的转动光谱

当辐射处在微波和远红外区，其能量不足以导致电子和振动能级的跃迁，分子将呈现纯转动光谱，吸收或辐射的能量为

$$h\nu=\epsilon_{n,v,J'}-\epsilon_{n,v,J} \tag{8.7.5}$$

式中 n、v 和 J 分别代表电子、振动和转动量子数。在这种情况下，由于转动能级的跃迁对应于特定的电子和振动能级，因而分子的核间距不变，用刚性转子模型可以很好地描述双原子转动光谱：

$$h\nu=\frac{\hbar^{2}}{2I}\{J'(J'+1)-J(J+1)\} \tag{8.7.6}$$

但是，问题并非如此简单。在分子光谱中，不是所有的跃迁都是允许的，而要受到选择定则的限制。

辐射对分子的作用是一个与时间有关的过程，解决这类问题应该使用与时间有关的薛定谔方程。一般的做法是把这种作用看做微扰，将时刻 t 时系统的波函数用系统定态波函数展开，代入薛定谔方程以得到展开系数 $a_n(t)$。$|a_n|^2$ 表示 t 时刻系统处于某一定态的概率，由它可以导出跃迁矩的计算公式，它是分子偶极矩算符表示的矩阵元。跃迁矩决定分子从一个能级向另一个能级跃迁的概率。如果跃迁矩为零，则对应的跃迁是不允许的(选择定则)。此外，对于允许的跃迁，谱线的强弱不仅与跃迁矩有关，还与能级上分子的占据数有关(由统计热力学决定)。

在刚性转子模型下，双原子分子转动光谱的选择定则为

(1) 同核双原子　由于其偶极矩为零，因而不产生转动光谱。

(2) 异核双原子分子　$\Delta J=\pm 1$，即跃迁发生在相邻能级之间。

将 $\Delta J = J' - J = 1$ 代入式(8.7.6),得到波数

$$\tilde{\nu} = 2 \times \frac{h}{8\pi^2 Ic}(J+1) = 2BJ' \qquad (8.7.7)$$

式中:c 为光速;$B = \dfrac{h}{8\pi^2 Ic}$ 为只与分子性质有关的常数,称为**转动常数**。由式(8.7.7)可知,分子的转动光谱是由一系列等间距($\Delta\tilde{\nu} = 2B$)的谱线组成的,谱线的强度由跃迁矩和转动能级上分子的占据数决定。

2. 双原子分子的振动光谱

当辐射处于红外区,不仅分子的振动能级发生跃迁,而且还将伴随分子转动能级的跃迁。首先考虑分子的振动。在小振动的情况下,可以用谐振子模型来描述。

选择定则:

(1) 同核双原子分子无偶极矩,而且在振动过程中也不会产生偶极矩。因此,同核双原子分子没有振动光谱。

(2) 异核双原子分子的 $\Delta\upsilon = \pm 1$,跃迁发生在相邻能级之间。

由于谐振子的能级

$$\varepsilon_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad (8.7.8)$$

为等间隔的,由选择定则知,所有允许的跃迁所产生谱线的位置相同,即只有一条谱线,其波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \qquad (8.7.9)$$

式中 $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$ 称为分子的经典振动频率$\left(\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\text{为分子的折合质量}\right)$。在一般振动情况下,分子振动需要用非谐振子模型来处理,这时除了 $\Delta\upsilon = \pm 1$ 的跃迁外,其它能级的跃迁($\Delta\upsilon = \pm 2, \pm 3, \cdots$)也是允许的,这些跃迁所产生谱线的波数近似为式(8.7.9)所给波数(基本谱带)的整数倍,即 $2\tilde{\nu}$、$3\tilde{\nu}$ 等,称为泛音带。相对于基本谱带,泛音带的强度要弱得多。

3. 双原子分子的振动-转动光谱

分子振动-转动光谱是由属于特定振动能级的转动能级间的跃迁产生的,称为振动-转动谱。由能级 $\varepsilon_{\upsilon,J}$ 跃迁到 $\varepsilon_{\upsilon',J'}$ 所需的能量为

$$\Delta\varepsilon = (v'' - v')h\nu + \frac{\hbar^2}{2I''}J''(J''+1) - \frac{\hbar^2}{2I'}J'(J'+1) \qquad (8.7.10)$$

对应于不同的振动能级,分子具有不同的核间距,因而具有不同的转动惯量 I。振动-转动谱的选择定则为

(1) 同核双原子分子无振动-转动光谱。

(2) 异核双原子分子的 $\Delta v = \pm 1, \Delta J \pm 1$。也有例外,如对 NO,$\Delta J = 0$ 的跃迁是允许的。

这样,对应子 ΔJ 的三种情况,振动-转动谱带可呈现出三个分支:

$$J'' - J' = \Delta J = +1, R \text{ 支}$$
$$J'' - J' = \Delta J = -1, P \text{ 支}$$
$$J'' - J' = \Delta J = 0, Q \text{ 支}$$

在高分辨率谱的情况下,振动-转动光谱由一系列近似等间距的谱线组成,R 支和 P 支相对于振动基频 ν(Q 支的位置)作对称分布。在一般情况下,Q 支不存在,振动基频的位置容易由谱线间的间隔来判断:两条相邻 R 支和 P 支谱线的间隔大致为其它谱线间隔的 2 倍,其中心即为振动基频的位置。

对于多原子分子的振动和转动,其理论处理要复杂得多,这里不再介绍。除了分于的电子、振动和转动光谱外,分子中电于自旋及核自旋和核四极矩常可在微波及无线电波区域内产生共振作用,而导致电子自旋共振谱(ESR)、核磁共振谱(NMR)及四极共振光谱。分子的这些光谱提供了有关分子结构的大量信息,如键离解能、键长、振动力常数、电荷分布、偶极矩及原子核在空间中的分布方式等,成为现代结构化学研究的强有力工具。

习　题

8.1 在一维势箱问题求解中,假定在箱内 $V(x)=0$。如果 $V(x)=C\neq 0$(C 为常数),是否会对其解产生影响?怎样影响?

8.2 一质量为 m,在一维势箱 $0<x<a$ 中运动的粒子,其量子态为

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\left\{0.5\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + 0.866\sin\left(\frac{3\pi}{a}x\right)\right\}$$

(1) 该量子态是否为能量算符 $\hat{H}$ 的本征态?

(2) 对该系统进行能量测量,其可能的结果及其所对应的概率为何?

(3) 处于该量子态粒子能量的平均值为多少?

答:(2) $E = \dfrac{h^2}{8ma^2}, \dfrac{9h^2}{8ma^2}$;0.25,0.75;(3) $\dfrac{7h^2}{8ma^2}$

8.3 11 g 重的小球在 1 cm 长的盒内，试计算当它的能量等于在 300 K 下的 kT 时其量子数 n。这一结果说明了什么？k 和 T 分别为玻耳兹曼常数和热力学温度

答：8.868×10^{15}

8.4 在质量为 m 的单原子组成的晶体中，每个原子可被看作在所有其它原子组成的球对称势场 $V(r)=\frac{1}{2}kr^2$ 中振动，式中 $r^2=x^2+y^2+z^2$。该模型称为三维各向同性谐振子模型，请给出其能级的表达式

8.5 在忽略电子间相互作用的情况下，He 原子电子运动的哈密顿算符可近似表示为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_2}$$

式中 m 为电子的质量，r_1 和 r_2 分别为电子 1 和电子 2 与核之间的距离。

(1) 在上述近似下，写出 He 原子基态的能量表达式。

(2) 如果 1s 为 He^+ 的基态波函数(空间轨道)，则 He 原子基态波函数表示为 $\psi(1,2)=1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$，这种说法正确吗？为什么？请给出正确的基态波函数的表达式。

8.6 在金属有机化合物的合成中 N_2 常被用作保护气体，写出 N_2、N_2^+ 和 N_2^- 基态的电子组态，并依此解释 N_2 的特殊稳定性。

第九章　统计热力学初步

热力学研究的对象是含有大量粒子的平衡系统。它以经验总结的三个定律为基础，利用生成焓、热容、规定熵等热力学数据，研究平衡系统各宏观性质之间的相互关系，进而预示过程自动进行的方向和限度。这一研究方法并不涉及系统内部粒子的微观性质。

然而，系统的宏观热力学性质决定于系统的微观状态，是大量粒子运动的统计平均结果。怎样从系统的微观状态得到系统的宏观热力学性质是统计热力学的任务，即统计热力学是联系微观与宏观性质的桥梁。这种桥梁作用体现在：①为系统的热力学量及热力学量之间的关系提供微观解释，反过来也使得从系统宏观热力学性质推测系统的微观结构成为可能；②可以直接从系统内部粒子的微观运动性质及结构数据计算得出平衡系统各种宏观性质的具体数值。

统计热力学中将聚集在气体、液体、固体中的分子、原子、离子等统称为**粒子**，简称为子。按照粒子运动情况不同，把系统区分为**离域子系统**和**定域子系统**。离域子系统的粒子处于混乱的运动状态，它们没有固定的位置，各粒子无法彼此分辨，所以离域子系统又称为**全同粒子系统**。气体、液体就是离域子系统。定域子系统的粒子有固定的平衡位置，运动是定域化的，可以想象对处于不同位置上的粒子编号加以区别，所以定域子系统又称为**可辨粒子系统**。固体就是定域子系统。按照粒子间相互作用情况不同，又把系统区分为**独立子系统**和**相依子系统**。粒子间相互作用可以忽略的系统称为独立子系统，或确切地称为近独立子系统，如理想气体。粒子间相互作用不能忽略的系统称为相依子系统，如真实气体、液体等。

本章作为统计热力学初步，只讨论独立子系统，包括独立离域子系统，如理想气体，以及独立定域子系统，如假设粒子作相互独立的简谐振动的晶体。

从微观的角度考察一个总粒子数为 N、总能量为 U、体积为 V 的独立子系统，设其哈密顿算符为 $\hat{H}$，则系统的量子态 $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)$ 由定态薛定谔方程确定：

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)=E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N) \tag{9.0.1}$$

式中 $\vec{r}_i$ 为系统中粒子 i 的坐标。在上述给定条件下：

(1) 根据测量原理（详见§8.1），系统的总能量 U 为式(9.0.1)的本征值；

所有系统所允许的量子态均为对应于本征值 U 的简并态。

(2) 对于独立子系统，由于粒子间无相互作用，各粒子相互独立，因此系统的哈密顿算符 $\hat{H}$ 可分离为各粒子哈密顿算符 $\hat{H}_i$ 之和，即

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i$$

根据量子力学基本定理，式(9.0.1)的解可由单个粒子的定态薛定谔方程

$$\hat{H}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \tag{9.0.2}$$

的解给出：

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{9.0.3a}$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(\vec{r}_i) \tag{9.0.3b}$$

(3) 对于全同粒子系统，每个粒子的哈密顿算符 $\hat{H}_i$ 的形式等价，因而具有完全相同的本征值集合 $\varepsilon_i (i = 1, 2, \cdots)$，因此在式(9.0.3a)的加和项中将会出现相同的 ε_i，将这些项合并得到

$$N = \sum_i n_i \tag{9.0.4a}$$

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{9.0.4b}$$

这相当于将系统的 N 个粒子分配在各不相同的能级 $\varepsilon_i (i = 1, 2, \cdots)$ 上。换言之，能级 ε_1 的占据数为 n_1，ε_2 的占据数为 n_2，等等。将 $n_i (i = 1, 2, \cdots)$ 称为能级的分布数，由方程组(9.0.4)解出。显然，对于固定的 U 和 N，式(9.0.4)的解并不是唯一的，而且还要受到全同粒子对波函数对称性要求的限制，如对费米子，不能有两个或两个以上的粒子占据完全相同的量子态。

原则上，对于所给定的独立子系统，只要知道单粒子定态薛定谔方程(9.0.2)的解，再通过式(9.0.4)求得分布数 $n_i (i = 1, 2, \cdots)$，就可以得到系统的波函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \cdots, \vec{r}_N)$。系统处在该量子态时任意可观测物理量 $\hat{O}$ 的平均值由下式给出：

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{O} \psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{9.0.5}$$

从而系统可观测物理量 $\hat{O}$ 的实验值由 $\left\langle \hat{O} \right\rangle$ 对所有的量子态取平均得到。在实

际处理过程中，只对 U、N、V、p 等做这样的处理，其它热力学量则通过热力学关系式得到。

需要指出的是，对于全同粒子系统，由于费米子和玻色子所遵循的量子规律不同，从而导致不同的处理方法，前者为费米－狄拉克统计，后者为玻色－爱因斯坦统计。根据前面的讨论，如果每个量子态的平均占据数 $\bar{n}_i \ll 1$，即系统所提供的量子态数远远大于系统的粒子数，每个量子态被两个或两个以上的粒子占据的概率很小，两种不同的统计将给出相同的结果。在这种情况下，无需对费米子和玻色子加以区分，将这种方法称为修正的玻耳兹曼统计方法。

本章在应用修正的玻耳兹曼统计讨论独立子系统的热力学能以后，还要讨论系统的热容、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数、焓以及化学反应的平衡常数。鉴于系综在统计热力学中的重要性，在最后一节对系综理论给予了简单介绍。

§9.1 粒子各运动形式的能级及能级的简并度

从上节的讨论看到，对于独立子系统，只要知道单个粒子定态薛定谔方程(9.0.2)的解，就可以通过统计力学的方法计算系统的各种热力学性质。

设系统的组成粒子为 n 原子分子，其非相对论哈密顿算符包括电子运动、核运动及核子运动等。分子作为整体运动的平动(t)及核子的运动(n)可被分离出来。电子运动(e)及核运动可根据玻恩－奥本海默近似加以分离。如果忽略分子转动和振动的耦合，则核运动又可分离为独立的转动(r)及振动(v)。这样分子的运动就被分离为上述各种独立运动，其能级为各种独立运动能级之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

若不考虑电子及核子运动，则分子的运动可分解为平动、转动和振动，它们的自由度分别为 3，2(线型分子)或 3(非线型分子)，和 $3n-5$(线型分子)或 $3n-6$(非线型分子)。单原子分子无转动和振动自由度。这三种运动可分别用三维势箱中粒子、刚性转子和谐振子模型加以描述(详见§8.2、§8.3 和§8.4)。

1. 三维平动子

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, \cdots) \qquad (9.1.1a)$$

式中，m 为分子质量；a，b，c 为容器的三个边长。对应于最低能级($n_x = n_y = n_z = 1$)的量子态 $\psi_{1,1,1}$ 称为基态。

如果 $a = b = c$，即势箱为立方的，式(9.1.1a)变为

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad (n_x,n_y,n_z=1,2,\cdots) \tag{9.1.1b}$$

式中 $V=a^3$ 为立方容器的体积。在该情况下，对某一能级 ε_t（基态能级除外）有多个相互独立的量子态与之对应，这种现象称为**简并**，而将某一能级所对应的所有不同的量子态的数目称为该能级的**简并度**，又称为**统计权重**，用 g 表示。例如，对能级 $\varepsilon_t=\frac{6h^2}{8ma^2}$ 有三个独立的量子态 $\psi_{2,1,1}$，$\psi_{1,2,1}$ 和 $\psi_{1,1,2}$ 与之对应，该能级的简并度（统计权重）$g=3$。

例9.1.1　在 300 K，101.325 kPa 条件下，将 1 mol H_2 置于立方形容器中，试求其平动的基态能级的能量值 $\varepsilon_{t,0}$，以及第一激发态与基态的能量差 $\Delta\varepsilon$

解： 300K，101.325 kPa 条件下的 H_2 可看成为理想气体，其体积为

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 300\mathrm{K}}{101325\ \mathrm{Pa}}=0.02462\ m^3$$

H_2 的摩尔质量 $M=2.0158\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$H_2$ 分子的质量为

$$m=M/L=2.0158\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}/6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}=3.347\times10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

根据题给条件，适用式(9.1.1b)，将基态能级所对应的一套量子数(1,1,1)及有关数据代入，得

$$\varepsilon_{t,0}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times3=\frac{3\times(6.626\times10^{-34})^2\mathrm{J^2\cdot s^2}}{8\times3.347\times10^{-27}\mathrm{kg}\times(0.02462\ \mathrm{m^3})^{2/3}}=5.811\times10^{-40}\ \mathrm{J}$$

第一激发态的一组量子数对应于 $n_x+n_y+n_z=6$，故

$$\varepsilon_{t,1}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times6=11.622\times10^{-40}\ \mathrm{J}$$

第一激发态与基态的能量差为

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_{t,1}-\varepsilon_{t,0}=(11.622-5.811)\times10^{-40}\mathrm{J}=5.811\times10^{-40}\ \mathrm{J}$$

由上例可知，平动子相邻能级间的能量差 $\Delta\varepsilon$ 非常小，所以平动子很容易受到激发而处于各个能级上。此外，统计热力学的数学处理方法常与 $\Delta\varepsilon/kT$ 的大小有关，其中 k 为玻耳兹曼常数，由摩尔气体常数 R 除以阿伏加德罗常数 L 而得，等于 $1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$。在通常温度下，平动子的 $\Delta\varepsilon/kT$ 值约在 10^{-19} 数量级左右。以后可以看到，这种情况下平动子的能级常可近似为连续变化，即平动子的量子化效应不突出，可近似用经典力学方法处理。

2. 刚性转子

多原子分子的转动和振动比较复杂，这里只考虑双原子分子。

转动：

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad (J = 0,1,2,\cdots) \tag{9.1.2}$$

式中 $I = \mu R_0^2$（R_0 为分子的平衡键长，μ 为分子的折合质量）为分子的转动惯量，可由分子的转动光谱得到。ϵ_r 的简并度为 $g_{r,J} = 2J+1$。

3. 一维谐振子

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \qquad (v = 0,1,2,\cdots) \tag{9.1.3}$$

式中 $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$（$k$ 为力常数，μ 为分子的折合质量）为分子振动的基频，可从分子的振动光谱得到。ϵ_v 为非简并的，即 $g_{v,v} = 1$。

4. 电子及原子核

电子运动及核子运动的能级差一般都很大，系统中各粒子的这两种运动一般均处于基态。例外情况是有的，如 NO 分子中的电子能级间隔较小，常温下部分分子将处于激发态。本章为统计热力学初步，故对这两种运动形式只讨论最简单的情况，即认为系统中全部粒子的电子运动与核运动均处于基态。

不同物质电子运动基态能级的简并度 $g_{e,0}$ 及核运动基态能级的简并度 $g_{n,0}$ 可能有所差别，但对指定物质而言均应为常数。

§9.2 能级分布的微态数及系统的总微态数

1. 能级分布

在一定的条件下平衡系统的 N,U,V 均有确定的值。粒子各能级的能量值也完全确定。以符号 $\epsilon_0,\epsilon_1,\epsilon_2,\cdots,\epsilon_i,\cdots$ 代表各可能能级的能量值，以 $n_0,n_1,n_2,\cdots,n_i,\cdots$ 分别代表在上述各能级上的粒子数。我们将任一能级 i 上粒子数 n_i 称为能级 i 上的**分布数**。在满足式(9.0.4a) $N = \sum_i n_i$ 和式(9.0.4b) $U = \sum_i n_i\epsilon_i$ 的前提下，各能级上的分布数可以为某一组值，由于粒子间能量的交换，各能级上的分布数也可以为另外几组不同的值。

我们将 N 个粒子如何分布在各个能级上，称为**能级分布**，简称为**分布**。要说明一种能级分布就需要一套各能级上的粒子分布数。系统可以有好多种能级分布，在 N,U,V 确定的系统中有多少种能级分布是完全确定的。

设定域子系统只有3个一维谐振子,它们分别在A、B、C三个定点上振动,总能量为$\frac{9}{2}h\nu$,即

$$N=\sum_i n_i=3$$

$$U=\sum_i n_i\varepsilon_i=\frac{9}{2}h\nu$$

由式(9.1.3),一维谐振子

$$\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu \qquad \varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu \qquad \varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu \qquad \varepsilon_3=\frac{7}{2}h\nu$$

可以肯定,系统中不会有任何粒子处于能量大于ε_3以上能级,否则,三个粒子能量之和将超过$\frac{9}{2}h\nu$。该系统可能具有的能级分布方式只能是表9.2.1中所示的Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ三种。

表9.2.1 $N=3,U=\frac{9}{2}h\nu$的一维谐振子于A,B,C定点上振动的系统的能级分布

能级分布	能级分布数 n_0	n_1	n_2	n_3	$\sum_i n_i$	$\sum_i n_i\varepsilon_i$
Ⅰ	0	3	0	0	3	$3\times\frac{3}{2}h\nu=\frac{9}{2}h\nu$
Ⅱ	2	0	0	1	3	$2\times\frac{1}{2}h\nu+1\times\frac{7}{2}h\nu=\frac{9}{2}h\nu$
Ⅲ	1	1	1	0	3	$1\times\frac{1}{2}h\nu+1\times\frac{3}{2}h\nu+1\times\frac{5}{2}h\nu=\frac{9}{2}h\nu$

2. 状态分布

能级分布只说明在各个能级上分布的粒子数,在能级有简并或粒子可以区别的情况下,同一能级分布还可以对应于多种不同的状态分布。所谓**状态分布**指的是粒子如何分布在各量子态上。要描述一种状态分布就需要一套状态分布数来表示各个量子态上的粒子数。因此一种能级分布要用一定数目的几套状态分布数来描述。若将状态分布按能级种类及各能级上的粒子数目来归类,即得出能级分布。显然,若某能级简并度为1时,该能级分布只对应于一种状态分布。

粒子的量子态称为粒子的**微观状态**,简称**微态**。系统的微态则用系统中各粒子的量子态来描述,全部粒子的量子态确定之后,系统的微态即已确定。粒子量子态的任何改变,均将改变系统的微态。由于粒子之间不断交换能量,系统的

微态总是在不断变化的。一种能级分布 D 有着一定的微态数 W_D，全部能级分布的微态数之和即为系统的总微态数。

下面以表 9.2.1 所示的系统为例，说明能级分布与状态分布的关系。$N=3$，$U=\frac{9}{2}h\nu$ 的一维谐振子于 A，B，C 三个定点上振动，各能级均为非简并能级，每个能级上的粒子都只有一种量子态。但由于粒子可以区别，故一种能级分布可对应于几种状态分布。现将此系统三种能级分布所对应的状态分布示意于图 9.2.1。

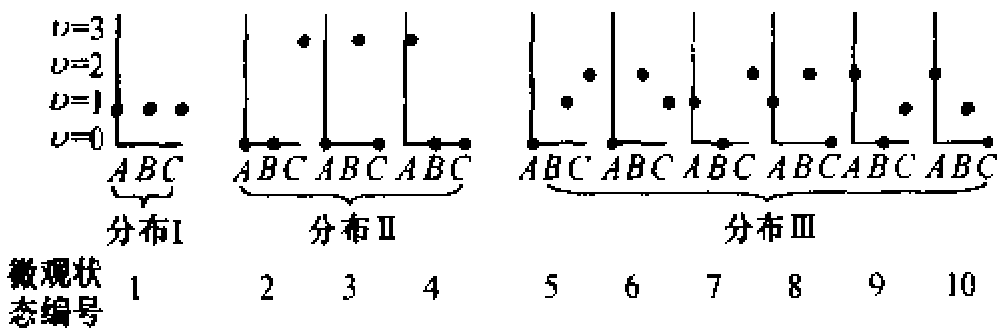


图 9.2.1　$N=3$，$U=\frac{9}{2}h\nu$ 的一维谐振子于 A，B，C 定点上振动的系统各种分布的微态

可以看出，分布Ⅰ只有图中编号 1 所示的一种微态，其微态数 $W_{\mathrm{I}}=1$；分布Ⅱ就有图中编号 2，3，4 三种微态，其微态数 $W_{\mathrm{II}}=3$；分布Ⅲ有编号 5～10 共六种微态，其微态数 $W_{\mathrm{III}}=6$；系统的总微态数 $\Omega=\sum_D W_D=W_{\mathrm{I}}+W_{\mathrm{II}}+W_{\mathrm{III}}=10$。

计算一种能级分布的微态数的本质是排列组合问题。定域子系统和离域子系统分布微态数的计算公式不同，下面分别加以介绍。

3．定域子系统能级分布微态数的计算

先讨论一种最简单的情况，即定域子系统中 N 个可辨粒子分布在 $\varepsilon_1\sim\varepsilon_N$ 共 N 个不同的能级上，各能级的简并度均为 1，任何能级的分布数 n_i 也都是 1。可以想象，取第一个粒子排列到能级上时可以排在 $\varepsilon_1\sim\varepsilon_N$ 共 N 个能级中任一能级上，即有 N 种方式可供选择。再排第二个粒子时，则只有 $(N-1)$ 个空余的能级可供选择。依此类推，当排到第 $(N-1)$ 个粒子时，只有剩余的两个空余能级可供选择。到排列最后一个粒子时，空余的能级也只剩下一个，即只有一种排列方式了。因此，所研究的分布具有系统的微态数 W_D 可按排列组合的乘法原理得出，为

$$W_D = N(N-1)(N-2)\cdots(2)(1) = A_N^N = N!$$

式中 A_N^N 即 N 个粒子的全排列数，也就是 N 的阶乘 $N!$。图 9.2.1 中的分布Ⅲ即属此情况，所以分布Ⅲ的微态数 $W_{Ⅲ}$ 应当是粒子数 $N=3$ 的阶乘，即 $W_{Ⅲ}=3!=3\times2\times1=6$。

进一步讨论各能级的简并度均仍为 1，各能级的分布数是 $n_1,n_2,\cdots,n_i$ 的情况。由于同一能级上各粒子的量子态相同，所以能级 i 上 n_i 个粒子进行排列时系统不会产生新的微态，即 n_i 个粒子的总排列数 $n_i!$ 只对应着系统的同一种微态。因此，该分布的微态数 W_D 可由 $N!$ 除以各能级分布数阶乘的连乘，为

$$W_D=\frac{N!}{n_1!\ n_2!\ \cdots n_i!}=\frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

式中 $\prod_i$ 为 i 项连乘符号。上式也可理解成 N 个不同的粒子按能级分布数 n_1，n_2，…进行组合的方式数。图 9.2.1 中的分布Ⅰ，Ⅱ均属于所讨论的情况。按上式可得：

$$W_Ⅰ=\frac{3!}{0!\ \times3!\ \times0!\ \times0!}=1$$

$$W_Ⅱ=\frac{3!}{2!\ \times0!\ \times0!\ \times1!}=3$$

最后考虑某分布 D 的一套分布数为 $n_1,n_2,\cdots,n_i$，各能级的简并度分别为 $g_1,g_2,\cdots,g_i$ 的情况。若同一能级的各量子态上容纳的粒子数不限，则粒子按能级组合得出 $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ 种不同方式后，还会因同一能级上的粒子可处在不同量子态而使系统产生不同的微态。若能级 i 上已排定 n_i 个不同的粒子，各粒子均有 g_i 个量子态可供选择，即每个粒子均能处于该能级的 g_i 个量子态中的任一状态上，故 n_i 个粒子的微态就能有 $g_i^{n_i}$ 种方式。那么，针对粒子在各能级上已经排定的某一种方式而言，由于能级的简并，就能使系统有 $\prod_i g_i^{n_i}$ 个不同的微态。N 个不同的粒子按能级排列就有 $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ 种不同方式，再因为能级的简并将使分布 D 的微态数为

$$W_D=\frac{N!}{\prod_i n_i!}\times\prod_i g_i^{n_i}=N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\tag{9.2.1}$$

式(9.2.1)是计算定域子系统任一能级分布微态数 W_D 的通式，适用于各种情况。当各能级的简并度均为1，即 $g_i=1$ 时，式(9.2.1)即成为 $W_D=\dfrac{N!}{\prod_i n_i!}$，再若每一个能级只能容纳一个粒子时，$n_i=1$，式(9.2.1)即成为 $W_D=N!$。因此图9.2.1中三种能级分布的微态数均可以用式(9.2.1)计算。

4. 离域子系统能级分布微态数的计算

现讨论在任一能级 ε_i 上粒子数 n_i 不受限制的情形。

如果任一能级 ε_i 是非简并的，统计权重 $g_i=1$。在任一能级上每个粒子只有一种量子态，由于离域子系统的粒子是不可分辨的，在任一能级上 n_i 个粒子的分布只有一种。因此，系统的一种能级分布，因在各能级上的粒子数均已确定，故系统的微观状态即已确定，所以每一种能级分布的微态数 $W_D=1$。

如果能级 ε_i 是简并的，其统计权重为 g_i。在同一能级上粒子可以有 g_i 种量子态。这样 n_i 个粒子在能级 ε_i 上的微态数，就是 n_i 个粒子分布在 g_i 个不同的量子态上的分布方式数。这就好像将 n_i 个同样的球（不可分辨）放置在一栋楼的同一层（能级 ε_i 相同）上 g_i 个相连的不同房间（不同的量子态）中有多少种可能方式的问题。因每间房中球的数目不限，这一问题就成为求 n_i 个球与分隔 g_i 个房间的 (g_i-1) 个隔墙混合一起进行排列的方式数。n_i 个球与 (g_i-1) 个隔墙混合全排列数为 $[n_i+(g_i-1)]!$，因 n_i 个球不可区分，(g_i-1) 个隔墙互换也不影响分配方式，所以能够出现的方式数应为 $\dfrac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\times(g_i-1)!}$。

以等同粒子在某一能级上 $n_i=2, g_i=3$ 的微态数为例，得

$$\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\times(g_i-1)!}=\frac{(2+3-1)!}{2!\times(3-1)!}=\frac{4!}{2!\times2!}=6$$

这六种微态如图9.2.2所示。

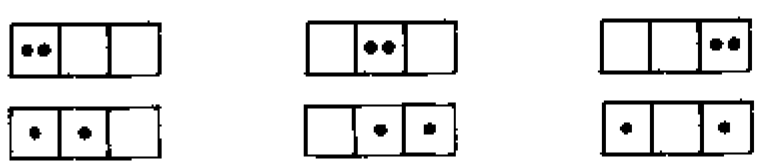


图9.2.2 等同粒子 $n_i=2, g_i=3$ 的排列方式

对于某一能级分布而言，每一个能级 ε_i 上粒子的微态数为 $\dfrac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\times(g_i-1)!}$，故各个能级微态数的连乘积即为该能级分布的微态数 W_D，即

$$W_D=\prod_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\times(g_i-1)!} \tag{9.2.2a}$$

式(9.2.2a)是离域子系统能级分布微态数的普遍式，适用于各种情况。若各能级均为非简并能级($g_i=1$)，则得 $W_D=1$，正是上面讨论的情况。

如果 $n_i \ll g_i$，上式可以简化，得

$$W_D=\prod_i \frac{(n_i+g_i-1)(n_i+g_i-2)\cdots(n_i+g_i-n_i)(g_i-1)(g_i-2)\cdots}{n_i!\,(g_i-1)(g_i-2)\cdots}$$

$$\approx \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{9.2.2b}$$

只要离域子系统的温度不太低，g_i 比 n_i 常大 10^5 倍左右，上述简化条件可以成立。

对比式(9.2.1)与式(9.2.2b)可知，粒子数相同的定域子系统与离域子系统，在同一套分布数与能级简并条件下，前者因粒子可以分辨，故拥有系统的微态数较后者大 $N!$ 倍。

5. 系统的总微态数

作为普遍规律，在 N,U,V 确定的情况下，系统的**总微态数**是各种可能的分布方式具有的微态数之和，即

$$\Omega=\sum_D W_D \tag{9.2.3}$$

由于 N、U、V 确定的系统能够有哪些分布方式是确定的，各分布方式的微态数 W_D 也可选用前面的公式进行计算，所以 Ω 也应当有定值。因此，Ω 可表示为系统 N、U、V 的函数，即

$$\Omega=\Omega(N,U,V)$$

系统的 N,U,V 确定后，状态已完全确定，所以 Ω 可理解为系统的一个状态函数。

§9.3 最概然分布与平衡分布

统计的方法就是求概率的方法。

在粒子数约为 10^{24} 的系统中，总微态数是非常庞大的，各种分布的微态数不同，其分布的概率也不同，但根据等概率定理，一定是微态数最大的那一种分布

出现的可能性最大,即概率最大、尽管系统的微观状态时时刻刻都在变化,但可以用概率最大的那种分布代表系统的平衡分布。

1. 概率

若一事件发生有多种可能的情况,这种事件就是复合事件,各种可能出现的情况就是可能事件或偶然事件。例如,一粒骰子有不同点数的六个面,每掷一次可能有六种不同的结果,所以掷骰子就是包含着六种可能事件的复合事件。

某复合事件发生一次,结果是何种情况纯属偶然,就像掷一次骰子,无人能断定结果是几点。但是,复合事件重演许多次,某偶然事件 A 出现的次数就会有一定的规律性。当复合事件重演 m 次,偶然事件 A 出现 n 次,则 n/m 在 m 趋于无穷大时有定值,定义为事件 A 出现的**概率** P_A,即

$$P_A = \lim_{m \to \infty} \frac{n}{m}$$

概率是一个数学概念,反映了出现偶然事件 A 的可能性。在 m 趋于无穷大时,P_A 值是完全确定的,这就是偶然事件概率的稳定性。例如,一粒骰子的六个面均匀,质心居中,掷骰子时任何一面出现的概率均为 1/6,表明出现任何一面的可能性相同,无论何人于何地去重复投掷,结果完全一样。概率的稳定性反映了出现各偶然事件的客观实际规律。

概率又称为概然率。由概率的定义可知,任何偶然事件的概率 P_i 均小于 1,复合事件所包含的各偶然事件概率之和应为 1,即

$$P_{总} = \sum_i P_i = 1$$

某复合事件所包含的两偶然事件 A 与 B 的概率分别为 P_A 与 P_B。若这两种偶然事件互不相容,即出现了事件 A 就不可能同时出现事件 B,则该复合事件出现 A 或者 B 中任一结果的概率应为$(P_A + P_B)$。若事件 A 与事件 B 彼此无关,则 A 与 B 同时出现的概率应当是$(P_A \times P_B)$。

在统计热力学中,上述概率又称作**数学概率**,以区别于即将介绍的热力学概率。

2. 等概率定理

统计热力学研究的系统有数量级在 10^{24}左右的粒子。粒子在不停地运动中通过碰撞不断交换着能量,相应使系统的微态不断发生变化。由于粒子碰撞频率非常高,使在宏观看来极其短暂的时间内系统经历的微态数已大得足以反映出各种微态出现概率的稳定性,即在观察系统宏观性质的短暂时间内,出现各个

微态的可能性与其数学概率相符。

在 N、U、V 确定的情况下，统计热力学对系统出现各微态的概率采用了一个科学的假设，即系统各微态出现的概率相等。这个假设称为**等概率定理**。该定理无法直接证明，但是反过来说也没有理由认为系统中粒子作不规则运动时某微态出现的概率会与其它微态不同。更重要的是根据等概率定理得出的结论，已被实践证明是正确的。按照等概率定理，N，U、V 确定的系统中出现各种微态的数学概率 P 应当是总微态数 Ω 的倒数，即

$$P=\frac{1}{\Omega}$$

3. 最概然分布

N、U、V 确定时，粒子的各种分布方式拥有系统的微态数不同。由于各微态出现的概率相等，所以各种分布出现的概率应有所不同。系统中出现各种微态是互不相容的，因为某瞬间系统是这种微态就不可能同时呈现另一种微态。系统中粒子处于任一分布 D，则只要系统表现为分布 D 的 W_D 个微态中的任何一个即可，所以分布 D 出现的概率应当是出现每个微态的概率连加 W_D 次，即

$$P_D=\frac{1}{\Omega}\times W_D=\frac{W_D}{\Omega} \tag{9.3.1}$$

由上式可知，在指定 N，U，V 条件下微态数最大的分布出现的概率亦最大，所以微态数最大的分布就称为**最概然分布**。若仍以图 9.2.1 所示系统为例，Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ 三种分布的总微态数 $\Omega=10$，每种微态出现的概率为 $1/10$，三种分布方式出现的概率可按式(9.3.1)得出：

$$P_{\mathrm{I}}=\frac{W_{\mathrm{I}}}{\Omega}=\frac{1}{10}\qquad P_{\mathrm{II}}=\frac{W_{\mathrm{II}}}{\Omega}=\frac{3}{10}\qquad P_{\mathrm{III}}=\frac{W_{\mathrm{III}}}{\Omega}=\frac{6}{10}$$

分布Ⅲ拥有的微态数最大，所以出现的概率也最大，分布Ⅲ即为所指 N，U，V 条件下的最概然分布。

式(9.3.1)说明任何一种分布的数学概率 P_D 与其微态数 W_D 仅差一常数项 $1/\Omega$，所以直接用各分布的微态数也能说明出现这种分布的可能性。统计热力学就把 W_D 称为分布 D 的**热力学概率**，Ω 就称为 N、U、V 条件下**物系总的热力学概率**，也就是指定宏观状态的总热力学概率。

4. 最概然分布与平衡分布

在系统处于平衡状况下，最概然分布的数学概率实际上是随着粒子数增多

而减小的，而最概然分布以及偏离最概然分布一定小的范围内各种分布的数学概率之和却随着粒子数增多而加大。这一规律可以用下例给以说明。

设某独立定域子系统中有 N 个粒子分布于同一能级的 A、B 两个量子态上。当量子态 A 上的粒子数为 M 时，量子态 B 上的粒子数为 $(N-M)$。因粒子可以区别，故上述分布方式的微态数为

$$W_D = \frac{N!}{M!\ (N-M)!}$$

此系统每一种分布的微态数可用 $(x+y)^N$ 展开式

$$(x+y)^N = \sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!\ (N-M)!} x^M y^{N-M}$$

中各项的系数表示。不同的 M 值代表着不同的分布方式。在 $M = N/2$ 时，展开式中系数最大，故最概然分布的微态数 W_B 可表示为

$$W_B = \frac{N!}{(N/2)!\ (N/2)!}$$

令 $x=1, y=1$，可得系统的总微态数：

$$\Omega = \sum_{M=0}^{N} W_D = \sum_{M=0}^{N} \frac{N!}{M!\ (N-M)!} = 2^N$$

为了说明问题，取 $N=10$ 及 $N=20$ 两种情况加以对比。$N=10$ 时共有 11 种分布，最概然分布为 $M=5, N-M=5$；$N=20$ 时共有 21 种分布，最概然分布为 $M=10, N-M=10$。现将 $N=10$ 和 $N=20$ 时有关分布的微态数 W_D、数学概率 P_D 摘列于表 9.3.1 及表 9.3.2。

表 9.3.1　$N=10$ 时独立定域子系统在同一能级 A、B 两个量子态上分布的微态数及数学概率（总微态数 $\Omega=1024$）

M $N-M$	0 10	1 9	…	4 6	5 5	6 4	…	9 1	10 0
W_D	1	10		210	252	210		10	1
P_D	9.8×10^{-4}	9.77×10^{-3}	…	0.20508	0.24609	0.20508	…	9.77×10^{-3}	9.8×10^{-4}

从这两个系统的对比可以看出，随着系统内粒子个数 N 的增大，尽管最概然分布的微态数增加，但因系统的总微态数增加得更大，故最概然分布的数学概率反而下降。从 $N=10$ 的 $P_B=0.246\ 09$ 下降到 $N=20$ 的 $P_B=0.176\ 20$。

表 9.3.2　$N=20$ 时独立定域子系统在同一能级 A、B 两个量子态上分布的微态数及数学概率(总微态数 $\Omega=1\ 048\ 576$)

M $N-M$	0 20	…	8 12	9 11	10 10	11 9	12 8	…	20 0
W_D	1		125970	167960	184756	167960	125970		1
P_D	9.5×10^{-7}	…	0.12013	0.16018	0.17620	0.16018	0.12013	…	9.5×10^{-7}

然而,偏离最概然分布同样范围内,各种分布的数学概率之和却随着 N 的增大而增加。例如 $N=10$ 时,$M=4$,$M=5$,$M=6$ 三种分布的数学概率之和为 0.656 25;而 $N=20$ 时,$M=8$,$M=9$,$M=10$,$M=11$,$M=12$ 五种分布的数学概率之和则增至0.736 82。这种关系可从图 9.3.1 看出,选择这样的坐标是为了使不同的 N 值时,横坐标的长度均为 1,以及最概然分布的 P_D/P_B 均相等,以资比较。从图中还可以看出,随着 N 的增大,曲线变得越来越窄,可以设想,当 N 足够大时,曲线就窄到几乎成为在最概然分布($M/N=0.5$)处的一条直线。

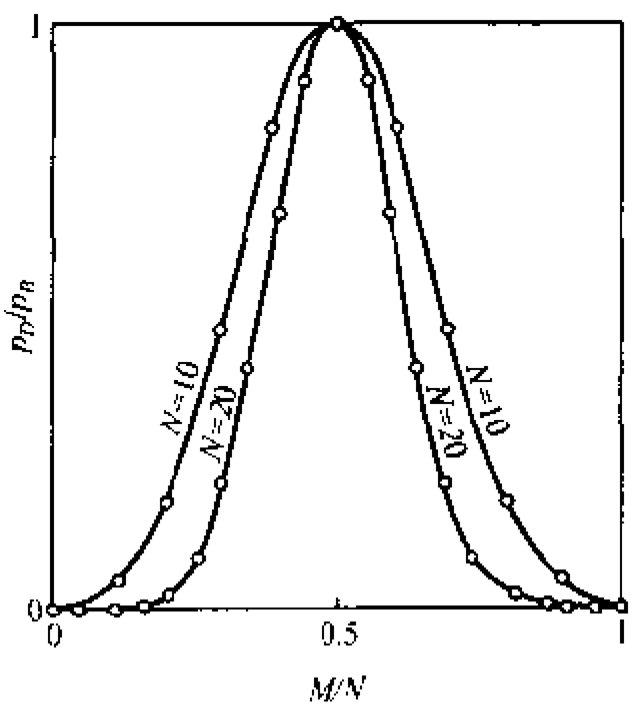


图 9.3.1　$N=10$,$N=20$ 时独立定域子系统在同一能级 A、B 两个量子态上分布的 $P_D/P_B-M/N$ 图

下面讨论能量相同 A、B 两个量子态的独立定域子系统中粒子数大到 10^{24} 时的情形。

应用斯特林(Stirling)公式:

$$\lim_{N\to\infty}\frac{N!}{\sqrt{2\pi N}(N/e)^N}=1 \tag{9.3.2}$$

将 $N!\approx\sqrt{2\pi N}(N/e)^N$ 代入最概然分布微态数公式

$$W_B=\frac{N!}{(N/2)!\ (N/2)!}$$

整理得

$$W_B=\sqrt{2/\pi N}\times 2^N$$

可得最概然分布的数学概率为

$$P_B = W_B/\Omega = \sqrt{2/\pi N}$$

将 $N=10^{24}$代入，得

$$P_B = 7.98\times 10^{-13}$$

可见最概然分布的数学概率非常小。这一概率是指在 A、B 两量子态上正好各有 0.5×10^{24}个粒子而言。

然而，在含有如此巨大数目粒子的系统中，如果在量子态 A 和量子态 B 上的粒子数并不正好是 0.5×10^{24}个，而是少一些或多一些的分布，实际上与最概然分布相差极微。当量子态 A、B 上的粒子数与 0.5×10^{24}偏离到如 $2\sqrt{N}=2\times 10^{12}$个，即量子态 A 上的粒子数从 $0.5\times 10^{24}-2\times 10^{12}$变到 $0.5\times 10^{24}+2\times 10^{12}$个，因为 2×10^{12}与 0.5×10^{24}比较起来非常小，故量子态 A、B 上粒子数的这种微小改变在宏观上是难以察觉的。如果把上述系统各种分布 P_D 绘于 $P_D/P_B - M/N$ 图上，则上述范围的各种分布，即在量子态 A 是 $M=0.5\times 10^{24}\pm 2\times 10^{12}=0.5\times 10^{24}(1\pm 4\times 10^{-12})$的各种分布的 P_D/P_B 就几乎完全重叠在最概然分布的 P_D/P_B 线上。可以求得这些分布的数学概率之和：

$$\sum_{m=-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\ \times\left(\frac{N}{2}-m\right)!}\times\frac{1}{2^N}$$

在 $N=10^{24}$时，为 0.999 93，确实很接近于 1 了①。

统计热力学研究的含有 10^{24}左右个粒子的系统处于平衡时，尽管最概然分布的数学概率是非常小的，但最概然分布以及偏离最概然分布一个宏观上根本无法察觉的极小范围内，各种分布的数学概率之和已十分接近于 1，说明紧靠最概然分布的一个极小范围内，各种分布的微态数之和已十分接近于系统的总微态数 Ω。因此，尽管系统在 N,U,V 确定的平衡情况下，粒子的分布方式仍然千变万化，但几乎没有超出紧靠最概然分布的一个极小范围，或者说所出现的分布几乎就可以用最概然分布来代表。所以，N,U,V 确定的系统达平衡时，粒子的分布方式几乎将不随时间而变化，这种分布称为平衡分布。显然，平衡分布即最概然分布所能代表的那些分布。

① 求值的数学过程可参阅：唐有祺 统计力学及其在物理化学中的应用 北京：科学出版社，1964，32～33 页。

§9.4 玻耳兹曼分布

1. 玻耳兹曼分布

玻耳兹曼(Boltzmann)对独立子系统的平衡分布做了定量的描述:在系统的 N 个粒子中,某一量子态 j(其能量为 ε_j)上的粒子分布数 n_j 正比于其玻耳兹曼因子 $e^{-\varepsilon_j/kT}$,即

$$n_j = \lambda e^{-\varepsilon_j/kT}$$

式中:λ 为比例系数,k 为玻耳兹曼常数,T 为热力学温度

若能级 i 的统计权重为 g_i,说明有 g_i 个量子态具有同一能量 ε_i,则系统的 N 个粒子中,分布于能级 i 上的粒子数(即能级 i 的分布数)n_i 正比于该能级的统计权重 g_i 与其玻耳兹曼因子 $e^{-\varepsilon_i/kT}$ 的乘积,即

$$n_i = g_i n_j = \lambda g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

根据式(9.0.4),系统的粒子数 N 是各量子态分布数之和,也是各能级分布数之和:

$$N = \sum_j n_j = \sum_j \lambda e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \lambda g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

于是得比例系数:

$$\lambda = \frac{N}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

将上两式的分母定义为**粒子的配分函数**,以 q 表示,即

$$q \xlongequal{\text{def}} \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \tag{9.4.1a}$$

$$q \xlongequal{\text{def}} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{9.4.1b}$$

这两个定义式是等效的。于是得到玻耳兹曼的数学表达式:

$$n_j = \frac{N}{q} e^{-\varepsilon_j/kT} \tag{9.4.2a}$$

$$n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{9.4.2b}$$

符合此式的分布方式称为**玻耳兹曼分布**。

式(9.4.1b)的加和式中任何一项 $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 是能级 i 拥有的量子态数 g_i 与一个小于1的玻耳兹曼因子 $e^{-\varepsilon_i/kT}$ 的乘积。由式(9.4.2b)可以得出任何两个能级 i、k 上分布数 n_i、n_k 之比为

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_k e^{-\varepsilon_k/kT}}$$

任一能级 i 上分布的粒子数 n_i 与系统的总粒子数 N 之比为

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

所以常将 $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 称为能级 i 的**有效状态数**，或称为**有效容量**。与此类似，能量为 ε_j 的量子态上的有效状态数或有效容量为 $e^{-\varepsilon_j/kT}$。正因为 q 值决定了粒子在各能级上的分布情况，而 g_i 与 ε_i 又取决于粒子的性质，故将 q 称为粒子的配分函数。

既然玻耳兹曼分布即平衡分布，并且可以用最概然分布来表示，所以玻耳兹曼分布的数学式就可以对 N, U, V 确定的系统求取 W_D 的极大值而得出。在§9.2中已经得出 W_D 是能级分布数的函数，并受 $\varphi_1 = \sum_i n_i - N = 0$ 及 $\varphi_2 = \sum_i n_i \varepsilon_i - U = 0$ 的限制，所以对 W_D 求极值要用数学中求条件极值的方法，即拉格朗日(Lagrange)待定乘数法。

*2. 拉格朗日待定乘数法

若函数 $F = F(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 为极值时，则 $dF = 0$。因 dF 可表示为

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right) dx_2 + \cdots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right) dx_n$$

只要 n 个 x 变量均为独立变量，则 $dF = 0$ 时，上式中 n 项偏导数均应为零，即

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right) = 0, \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right) = 0, \cdots, \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right) = 0$$

联立这 n 个方程求解，就能得出 F 为极值时对应的一组 x 变量的值。

如果函数 F 的各变量间有下列两条件方程限制：

$$\varphi_1=\varphi_1(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)=0$$

$$\varphi_2=\varphi_2(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)=0$$

则 n 个 x 变量中只有$(n-2)$个是独立变量，$dF=0$时，只能得出$(n-2)$项偏导数为零的方程，无法解得 $dF=0$ 时对应的 n 个 x 变量的值。为此，可以用 α、β 两个待定乘数分别乘以条件方程 φ_1 及 φ_2，并与函数 F 相加组成一新函数 Z，即

$$\begin{aligned}Z&=Z(x_1,x_2,\cdots x_n)=F+\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2\\&=F(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\alpha\varphi_1(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\beta\varphi_2(x_1,x_2,\cdots,x_n)\end{aligned}$$

因 $\varphi_1=0,\varphi_2=0$，故 $dF=0$ 时对应 $dZ=0$，使$(n-2)$个独立的 x 变量对应的 $\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)$为零。选择适当的 α 与 β，使另两项 $\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)$亦为零，总共可得 n 项函数 Z 对各 x 变量的偏导数为零的关系式，即

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1}\right)=\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)+\alpha\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_1}\right)+\beta\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_1}\right)=0$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x_2}\right)=\left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)+\alpha\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_2}\right)+\beta\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_2}\right)=0$$

$$\cdots\qquad\cdots\qquad\cdots$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x_n}\right)=\left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right)+\alpha\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_n}\right)+\beta\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_n}\right)=0$$

结合条件方程 $\varphi_1=0$ 及 $\varphi_2=0$，共$(n+2)$个方程，联立求解，可得出 n 个 x 变量及 α、β 的值，它们对应的 $dZ=0$，即 $dF=0$，故为函数 F 的极值。这一组 x 变量的值必然同时满足 φ_1、φ_2 的限制。这种根据条件方程的数目假设相应的待定乘数来求函数条件极值的方法，即拉格朗日待定乘数法。

例9.4.1 试求表面积为 a^2 时长方体体积最大的三边之长 x、y、z

解：设长方体体积为 V，则

$$V=V(x,y,z)=xyz$$

又设长方体的表面积为 A，则

$$A=A(x,y,z)=2xy+2yz+2zx-a^2$$

即条件方程 G 应为

$$G=2xy+2yz+2zx-a^2=0$$

设待定乘数 α，则体积 V 的条件极值可按拉格朗日待定乘数法解下列联立方程而获得：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\alpha\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)=yz+2\alpha y+2\alpha z=0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)+\alpha\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)=xz+2\alpha x+2\alpha z=0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\alpha\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)=xy+2\alpha y+2\alpha x=0$$

$$G=2xy+2yz+2zx-a^2=0$$

得
$$x=y=z=\frac{a}{\sqrt{6}}$$

结果表明,表面积为 a^2 时体积最大的长方体是一个每边均为$\frac{a}{\sqrt{6}}$的立方体。

3. 玻耳兹曼分布的推导

在式(9.0.4a)及式(9.0.4b)两条件方程 $\varphi_1=\sum_i n_i-N=0$ 及 $\varphi_2=\sum_i n_i\varepsilon_i-U=0$ 的限制情况下,求出分布的微态数 W_D 的极大值,则应为系统的最概然分布的微态数,对应的一套分布数即最概然分布的分布数,也就是平衡分布或玻耳兹曼分布的一套分布数。因 $\ln W_D$ 是 W_D 的单值函数,故 W_D 为极值时 $\ln W_D$ 也是极值,选择 $\ln W_D$ 来求取极值更为方便。

定域子系统与离域子系统的 W_D 与各分布数 n_i 有不同的函数关系,现以定域子系统为例作如下推导,所得结果与离域子系统完全相同。

由式(9.2.1)得定域子系统的 W_D 表达式为

$$W_D=N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

取对数可得

$$\ln W_D=\ln N!+\sum_i(n_i\ln g_i-\ln n_i!)$$

当粒子数特别大时,可将式(9.3.2)所示斯特林公式中的 $N!$ 取对数,而后进行简化,得出的近似式为

$$\ln N!=N\ln N-N \tag{9.4.3}$$

将此式代入上式,得

$$\ln W_D=N\ln N-N+\sum_i(n_i\ln g_i-n_i\ln n_i+n_i)$$

设两待定乘数 α 及 β,分别乘以两条件方程后,可得

$$\alpha\varphi_1=\alpha\left(\sum_i n_i-N\right)=0$$

$$\beta\varphi_2=\beta\left(\sum_i n_i\varepsilon_i-U\right)=0$$

将上三式相加,得函数 Z:

$$\begin{aligned}Z&=\ln W_D+\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2\\&=N\ln N-N+\sum_i(n_i\ln g_i-n_i\ln n_i+n_i)+\alpha\left(\sum_i n_i-N\right)+\beta\left(\sum_i n_i\varepsilon_i-U\right)\end{aligned}$$

在 $\mathrm{d}Z=0$ 时可得出一组$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)=0$的方程,其中任意一个为

$$\ln g_i - \ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

消去对数，可得

$$n_i = e^{\alpha} g_i e^{\beta \varepsilon_i} \tag{9.4.4}$$

在§9.6中将导出待定常数 β 的数值为

$$\beta = -\frac{1}{kT} \tag{9.4.5}$$

将式(9.4.5)代入式(9.4.4)，结合条件方程 $\sum_i n_i - N = 0$，得

$$N = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

即

$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} = \frac{N}{q} \tag{9.4.6}$$

将式(9.4.5)及式(9.4.6)代入式(9.4.4)，就得出最概然分布的分布数表达式，该式与式(9.4.2b)相同，为平衡分布或玻耳兹曼分布的表达式。

严格说来，用拉格朗日待定乘数法导出的上述结果只是 $\ln W_D$ 极值时，也就是 W_D 为极值时对应的能级分布数，该极值是极大还是极小尚待进一步证明。若 $\ln W_D$ 在极值点上的各项二阶偏导数 $\left(\frac{\partial^2 \ln W_D}{\partial n_i^2}\right)$ 均为正值，则求得的极值为极小，反之则为极大。

由上述推导过程中得到的 $\ln W_D$ 对 n_i 偏导，得

$$\frac{\partial \ln W_D}{\partial n_i} = \ln g_i - \ln n_i$$

则

$$\frac{\partial^2 \ln W_D}{\partial n_i^2} = -\frac{1}{n_i}$$

任何能级上的粒子数 n_i 只能是正值，故 $\ln W_D$ 的任何一项二阶偏导数均为负值，说明求取的 $\ln W_D$ 是极大值，确实是微态数最大的最概然分布。

§9.5 粒子配分函数的计算

粒子配分函数可以表示成平动、转动、振动、电子运动和核运动共五种运动形式配分函数的连乘积，求出各种运动形式的配分函数，即可求出粒子的配分函数。为了讨论方便，统计热力学中常把各运动形式的基态能级选作各自能量的零点。下面逐一加以讨论。

1. 配分函数的析因子性质

假设独立子系统中粒子的任一能级 i 的能量 ε_i 可表示成五种运动形式能级的代数和：

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{t,i} + \varepsilon_{r,i} + \varepsilon_{v,i} + \varepsilon_{e,i} + \varepsilon_{n,i} \tag{9.5.1}$$

而该能级的统计权重 g_i 则为各种运动形式能级统计权重的连乘积：

$$g_i = g_{t,i}\, g_{r,i}\, g_{v,i}\, g_{e,i}\, g_{n,i} \tag{9.5.2}$$

将这两个关系式代入粒子配分函数 q 的表达式(9.4.1b)：

$$\begin{aligned} q &= \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \sum_i g_{t,i} g_{r,i} g_{v,i} g_{e,i} g_{n,i} e^{-(\varepsilon_{t,i}+\varepsilon_{r,i}+\varepsilon_{v,i}+\varepsilon_{e,i}+\varepsilon_{n,i})/kT} \\ &= \left(\sum_i g_{t,i} e^{-\varepsilon_{t,i}/kT}\right)\left(\sum_i g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i}/kT}\right)\left(\sum_i g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i}/kT}\right) \\ &\quad \times \left(\sum_i g_{e,i} e^{-\varepsilon_{e,i}/kT}\right)\left(\sum_i g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/kT}\right)① \end{aligned}$$

各括号中的物理量只与粒子各独立运动形式有关，分别称为粒子各独立运动的配分函数，即

$$\left.\begin{aligned} &\text{平动配分函数} && q_t = \sum_i g_{t,i} e^{-\varepsilon_{t,i}/kT} \\ &\text{转动配分函数} && q_r = \sum_i g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i}/kT} \\ &\text{振动配分函数} && q_v = \sum_i g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i}/kT} \\ &\text{电子运动配分函数} && q_e = \sum_i g_{e,i} e^{-\varepsilon_{e,i}/kT} \\ &\text{核运动配分函数} && q_n = \sum_i g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/kT} \end{aligned}\right\} \tag{9.5.3}$$

所以

---

① 式中 $\sum\limits_i$ 是对粒子各能级的加和，即对于平动、转动、振动、电子运动、核运动各种运动能级的加和。虽然式中均用 $\sum\limits_i$ 来表示，但各自 i 的取值是不同的。

式中这种关系可用下式说明。例如 $Z = \sum\limits_{m,n} X_m Y_n$，$m = 1,2$；$n = 1,2,3$。则有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m,n} X_m Y_n = X_1Y_1 + X_1Y_2 + X_1Y_3 + X_2Y_1 + X_2Y_2 + X_2Y_3 \\ &= X_1(Y_1+Y_2+Y_3) + X_2(Y_1+Y_2+Y_3) \\ &= (X_1+X_2)\sum_n Y = \sum_m X \sum_n Y \end{aligned}$$

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n \tag{9.5.4}$$

说明粒子的配分函数可以用各独立运动的配分函数之积表示，这称之为配分函数的**析因子性质**。相对于各独立运动的配分函数而言，q 可以称为粒子的全配分函数

2. 能量零点的选择对配分函数的影响

由配分函数的定义可知，其值与各能级的能量有关。然而，任一能级 i 的能量与能量零点的选择有关，就像一座山，海拔 1500 m，山脚的平原海拔 400 m，则以海平面高度为零时此山高度是 1500 m，而以山脚平原为高度的零点时山高应是 1500 m－400 m＝1100 m。既然 q 值与能量零点选择有关，为正确运用各种配分函数，必须明确选用的能量零点。

统计热力学通常规定各独立运动形式的基态能级作为各自能量的零点，这样的选择使任何能级的能量不会是负值，避免了有关计算公式出现不必要的麻烦。若某独立运动形式基态能级的能量值为 ε_0，能级 i 的能量值为ε_i，则以基态作为能量零点时能级 i 的能量值ε_i^0 应为

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0 \tag{9.5.5}$$

规定基态能级的能量为零时的配分函数以 q^0 表示，则由配分函数的定义可得

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i^0 + \varepsilon_0)/kT}$$

$$= e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$$

令
$$q^0 = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT} \tag{9.5.6}$$

则有
$$q = e^{-\varepsilon_0/kT} q^0$$

即
$$q^0 = e^{\varepsilon_0/kT} q \tag{9.5.7a}$$

上述关系用于各独立运动的配分函数定义式，得

$$\left.\begin{aligned} &q_t^0 = e^{\varepsilon_{t,0}/kT} q_t \qquad q_r^0 = e^{\varepsilon_{r,0}/kT} q_r \\ &q_v^0 = e^{\varepsilon_{v,0}/kT} q_v \qquad q_e^0 = e^{\varepsilon_{e,0}/kT} q_e \\ &q_n^0 = e^{\varepsilon_{n,0}/kT} q_n \end{aligned}\right\} \tag{9.5.7b}$$

因 $\varepsilon_{t,0} \approx 0$，$\varepsilon_{r,0} = 0$，故在常温条件下 $q_t^0 \approx q_t$，$q_r^0 = q_r$。$\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h\nu$，所以 $q_v^0 = e^{h\nu/2kT} q_v$。$h\nu/kT$ 通常在 10 左右，故 q_v^0 与 q_v 的差别不能忽略。电子运动与核

运动基态的能量也很大，使对应的两种配分函数也有明显的区别。

例 9.5.1 由光谱数据得出 NO 气体的振动频率 $\nu=5.602\times10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$。试求 300 K 时 NO 的 q_v^0 与 q_v 之比。

解： 由式(9.5.7b) $q_v^0=e^{\varepsilon_{v,0}/kT}q_v$，故

$$q_v^0/q_v=e^{\varepsilon_{v,0}/kT}$$

结合一维谐振子的能级公式(9.1.3) $\varepsilon_{v,0}=h\nu/2$ 即得

$$\begin{aligned} q_v^0/q_v &= \exp(h\nu/2kT)^{①} \\ &= \exp\frac{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}\times5.602\times10^{13}\mathrm{s}^{-1}}{2\times1.381\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}} \\ &= \exp 4.480=88.2 \end{aligned}$$

显然，在通常温度下 q_v^0 与 q_v 之差是不能忽略的。

选择不同的能量零点会影响配分函数的值，但对计算玻耳兹曼分布中任一能级上粒子的分布数 n_i 是没有影响的。因为

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{N}{q}g_i e^{-\varepsilon_i/kT}=\frac{N}{q^0\times e^{-\varepsilon_0/kT}}g_i e^{-(\varepsilon_i^0+\varepsilon_0)/kT} \\ &= \frac{N}{q^0}g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}{}^{②} \end{aligned}$$

3. 平动配分函数的计算

因为按平动能级公式(9.1.1)计算出来的是量子态的能量，故求算平动配分函数时应当使用配分函数的等效公式(9.4.1a)，即

$$q_t=\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

将式(9.1.1a)所示平动能级公式代入，得

$$q_t=\sum_{(n_x,n_y,n_z)}\exp\left\{-\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)/kT\right\}$$

平动量子数 n_x、n_y、n_z 取值为 1 至∞间的正整数，故

$$q_t=\sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty}\exp\left\{\frac{-h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)/kT\right\}$$

---

① 符号 $\exp A$ 表示 e^A。

② 针对粒子按量子态分布，同样能得出

$$n_j=\frac{N}{q^0}e^{-\varepsilon_j^0/kT}$$

式中 ε_j^0 即为以基态能级的能量为零时量子态 j 的能量。

$$
=\sum_{n_x=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTa^2}n_x^2\right)\times\sum_{n_y=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTb^2}n_y^2\right)\times\sum_{n_z=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTc^2}n_z^2\right)
$$

$$
=q_{t,x}q_{t,y}q_{t,z} \tag{9.5.8}
$$

式中：

$$
\left.\begin{aligned}
q_{t,x}&=\sum_{n_x=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTa^2}n_x^2\right)\\
q_{t,y}&=\sum_{n_y=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTb^2}n_y^2\right)\\
q_{t,z}&=\sum_{n_z=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTc^2}n_z^2\right)
\end{aligned}\right\} \tag{9.5.9}
$$

分别表示在三个互相垂直方向上一维平动子的配分函数，也就是三维平动子在三个运动自由度上的配分函数。式(9.5.8)说明三维平动子的配分函数为三个自由度上配分函数之积。

各平动自由度配分函数的计算可以用 $q_{t,x}$ 为例推导如下：

设
$$
A^2=\frac{h^2}{8mkTa^2}
$$

当粒子种类、系统温度及体积几何形状确定后，A 应是常数。对在通常温度和体积条件下的气体来说，$A^2\ll1$①，说明式(9.5.9)$q_{t,x}$的各求和项将随着量子数 n_x 的增加极缓慢地减小，故求和值可近似用积分来代替，即

$$
\begin{aligned}
q_{t,x}&=\sum_{n_x=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTa^2}n_x^2\right)\\
&\approx\int_1^{\infty}e^{-A^2n_x^2}\,dn_x\approx\int_0^{\infty}e^{-A^2n_x^2}\,dn_x
\end{aligned}
$$

由积分表得

$$
\int_0^{\infty}e^{-A^2n_x^2}\,dn_x=\frac{1}{2A}\sqrt{\pi}
$$

所以

$$
q_{t,x}=\frac{\sqrt{\pi}}{2A}=\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}a \tag{9.5.10a}
$$

---

① 例如一个 H_2 分子的质量 $m=M/L=2.016\times10^{-3}\,kg\cdot mol^{-1}/6.022\times10^{23}\,mol^{-1}=3.348\times10^{-27}$ kg，在 $T=300$ K 及 $a=10^{-2}$ m 条件下，$A^2=3.957\times10^{-17}\ll1$。气体相对分子质量愈大，气体活动空间愈大，$A^2$ 的数值将愈益减小。

同理
$$q_{t,y}=\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}b \tag{9.5.10b}$$

$$q_{t,z}=\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}c \tag{9.5.10c}$$

因 abc 为平动子运动空间的体积 V，故将上述三式代入式(9.5.8)后即得

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V \tag{9.5.11}$$

上式即平动配分函数的计算式，说明 q_t 是粒子的质量 m 及系统温度 T、体积 V 的函数。

如果用 f_t 表示立方容器中平动子一个平动自由度的配分函数，则由式(9.5.8)可得

$$q_t=f_t^3 \tag{9.5.12}$$

结合式(9.5.11)即得

$$f_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2}V^{1/3} \tag{9.5.13}$$

f_t 也是量纲为一的量。

理想气体适用 $pV=nRT$，因 $n=N/L$。故有理想气体状态方程的另一形式 $pV=NRT/L=NkT(k=R/L)$。将气体体积 $V=NkT/p$ 及粒子质量 $m=M/L$ 代入式(9.5.11)，整理后可得理想气体平动配分函数计算式的另一种形式：

$$q_t=8.2052\times10^7N(M/\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})^{3/2}(T/\mathrm{K})^{\frac{5}{2}}/(p/\mathrm{Pa}) \tag{9.5.14}$$

例 9.5.2　求 $T=300\ \mathrm{K}$，$V=10^{-6}\ \mathrm{m^3}$ 时氩气分子的平动配分函数 q_t 及各平动自由度的配分函数 f_t。

解： Ar 的相对原子质量为 39.948，故 Ar 分子的质量为

$$m=\frac{39.948\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}=6.634\times10^{-26}\mathrm{kg}$$

将此值及 $T=300\ \mathrm{K}$，$V=10^{-6}\ \mathrm{m^3}$ 代入式(9.5.11)，得

$$q_t=\left[\frac{2\times3.1416\times6.634\times10^{-26}\mathrm{kg}\times1.381\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times300\mathrm{K}}{(6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^2}\right]^{3/2}\times10^{-6}\ \mathrm{m^3}$$
$$=2.467\times10^{26}$$

根据式(9.5.12)，平动自由度的配分函数为

$$f_t=q_t^{1/3}=(2.467\times10^{26})^{1/3}=6.272\times10^8$$

4. 转动配分函数的计算

将双原子分子的转动能级公式(9.1.2)$\varepsilon_r = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$ 及转动能级的统计权重公式 $g_J = (2J+1)$ 代入转动配分函数式(9.5.3)得

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_i g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i}/kT} \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp\left[-J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right] \end{aligned}$$

式中 $h^2/(8\pi^2 Ik)$ 具有温度量纲，其数值与粒子的转动惯量 I 有关，称为粒子的转动特征温度，以符号 Θ_r 表示，即

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \tag{9.5.15}$$

则

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp\left[-J(J+1)\frac{\Theta_r}{T}\right] \\ &= 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T} + \cdots \end{aligned}$$

粒子的 Θ_r 可由光谱数据得出，如 $\Theta_{r,H_2} = 85.4$ K，$\Theta_{r,HCl} = 15.2$ K，$\Theta_{r,O_2} = 2.07$ K 等等。在通常温度条件下，可认为 $T \gg \Theta_r$，所以 q_r 各加和项数值差别不大，求和式可以近似用积分代替，即

$$q_r \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} dJ$$

设 $J(J+1) = x$，则 $(2J+1)dJ = dx$，所以

$$q_r \approx \int_0^{\infty} e^{-\Theta_r x/T} dx = \frac{T}{\Theta_r} = 8\pi^2 IkT/h^2$$

导出上式所用的能级公式只适用于线型刚性转子，故此式也只适用于计算线型分子的 q_r 值。如果线型分子围绕着通过质心并垂直于分子的键轴旋转一周(360°)会出现 σ 次不可分辨的几何位置，σ 就称为分子的**对称数**。显然，异核双原子分子的 $\sigma = 1$，同核双原子分子的 $\sigma = 2$。按照量子力学的结论，粒子的转动量子数取值要受到结构的影响，反映为 q_r 的计算值应将上式右端除以 σ，得

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2 \sigma} \tag{9.5.16a}$$

将式中各常数的数值代入，最终可得

$$q_r = 2.483 \times 10^{45} (I/\text{kg}\cdot\text{m}^2)(T/\text{K})/\sigma \tag{9.5.16b}$$

由上式可知，线型分子的配分函数取决于分子的转动特性 I、对称数 σ 及系统的温度 T。

双原子分子的转动自由度数为 2。以 f_r 表示每个转动自由度配分函数的几何平均值，则

$$q_r = f_r^2 \tag{9.5.17}$$

所以

$$f_r = q_r^{1/2} = \left(\frac{T}{\Theta_r \sigma}\right)^{1/2} \tag{9.5.18}$$

例 9.5.3　已知 N_2 分子的转动惯量 $I = 1.394 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2}$，试求 N_2 的转动特征温度 Θ_r 及 298.15 K 时 N_2 分子的转动配分函数 q_r。

解： 由式(9.5.15)得

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^2}{8 \times 3.1416^2 \times 1.394 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2} \times 1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}} = 2.89\mathrm{K}$$

N_2 是同核双原子分子，$\sigma = 2$，由式(9.5.16a)可得 298.15K 时 N_2 分子的转动配分函数：

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} = \frac{298.15\ \mathrm{K}}{2.89\ \mathrm{K} \times 2} = 51.58$$

5. 振动配分函数的计算

一维谐振子各能级的统计权重 $g_{v,i}$ 均为 1，振动能级 $\varepsilon_v = (\upsilon + 1/2)h\nu$，将其代入式(9.5.3)，得

$$q_v = \sum_i g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i}/kT} = \sum_{\upsilon=0}^{\infty} \exp\left[-\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu/kT\right]$$

$$= e^{-h\nu/2kT} \sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-\upsilon h\nu/kT}$$

式中 $h\nu/k$ 具有温度单位，其值与粒子的振动频率有关，称为粒子的振动特征温度，以符号 Θ_v 表示。即

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} \tag{9.5.19}$$

将上式代入 q_v 计算式中，即得

$$q_v = e^{-\Theta_v/2T} \sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-\upsilon\Theta_v/T}$$

粒子的 Θ_v 可由光谱数据获得。多数物质的 Θ_v 值在数千开尔文数量级上，与 Θ_r 明显不同。例如 $\Theta_{v,H_2} = 5986$ K，$\Theta_{v,CO} = 3084$ K，$\Theta_{v,O_2} = 2239$ K 等等。在通常

温度下，$\Theta_v > T$，使上述 q_v 求和项中各项数值差别显著，表明振动运动的量子化效应很突出。因此，q_v 求和项不能用积分来代替。

将 q_v 计算式展开，并设 $e^{-\Theta_v/T}=x$，则得

$$q_v = e^{-\Theta_v/2T}(1+e^{-\Theta_v/T}+e^{-2\Theta_v/T}+\cdots)$$
$$= e^{-\Theta_v/2T}(1+x+x^2+\cdots)$$

式中 $0<x<1$，故级数 $(1+x+x^2+\cdots)$ 之和为 $\frac{1}{1-x}$，即

$$q_v = e^{-\Theta_v/2T}\cdot\frac{1}{1-x}=\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}=\frac{1}{e^{\Theta_v/2T}-e^{-\Theta_v/2T}}$$
$$=\frac{1}{e^{h\nu/2kT}-e^{-h\nu/2kT}} \tag{9.5.20}$$

上式表明，振动配分函数 q_v 是粒子性质及系统温度 T 的函数。

因一维谐振子的振动自由度数为 1，故

$$q_v = f_v \tag{9.5.21}$$

式中 f_v 即一个振动自由度的配分函数。

按照式(9.5.7b)，以基态能级的能量为零时振动配分函数 q_v^0 应为

$$q_v^0 = e^{\varepsilon_{v,0}/kT}\times q_v = e^{h\nu/2kT}\times\frac{1}{e^{h\nu/2kT}-e^{-h\nu/2kT}}$$
$$=\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}=\frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}} \tag{9.5.22}$$

例 9.5.4 已知 NO 分子的振动特征温度 $\Theta_v=2690\ \text{K}$，试求 300 K 时 NO 分子的振动配分函数 q_v 及 q_v^0。

解： 将 $\Theta_v=2690\ \text{K}$ 及 $T=300\ \text{K}$ 代入式(9.5.20)及式(9.5.22)可分别得到

$$q_v=(e^{\Theta_v/2T}-e^{-\Theta_v/2T})^{-1}$$
$$=(e^{2690/2\times300}-e^{-2690/2\times300})^{-1}=(88.53-0.01)^{-1}$$
$$=0.0113$$
$$q_v^0=(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1}=(1-e^{-2690/300})^{-1}=1.0001\approx1$$

上例计算表明，300 K 时 NO 分子的 $q_v^0\approx1$。结合式(9.5.7a)所示 q^0 的定义，可知[1]

$$q_v^0=1+e^{-\varepsilon_{v,1}^0/kT}+e^{-\varepsilon_{v,2}^0/kT}+\cdots$$

现 $q_v^0\approx1$，说明实际上基态以上各能级的粒子有效容量之和基本为零，也就是说

---

[1] 一维谐振子各能级的统计权重 g_v 均等于 1。

基态以上各能级基本没有开放，粒子的振动几乎全部处于基态。

6. 电子运动的配分函数

由于本章只讨论粒子的电子运动全部处于基态，即电子运动的能级完全没有开放，按式(9.5.3)所示 q_e 的计算式，求和项中自第二项起均可被忽略，故

$$q_e = g_{e,0}e^{-\varepsilon_{e,0}/kT}$$

则
$$q_e^0 = e^{\varepsilon_{e,0}/kT}q_e = g_{e,0} = 常数$$

7. 核运动的配分函数

只考虑核运动全部处于基态的情况。同上所述，可得

$$q_n = g_{n,0}e^{-\varepsilon_{n,0}/kT}$$

$$q_n^0 = g_{n,0} = 常数$$

§9.6 系统的热力学能与配分函数的关系

独立子系统的热力学能由式(9.0.4b) $U = \sum_i n_i\varepsilon_i$ 表示，式中某一能级 ε_i 的粒子数 n_i 可用玻耳兹曼分布公式(9.4.2) $n_i = (N/q) \times g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 描述，将后者代入前式即得独立子系统的热力学能表达式：

$$U = \sum_i \frac{N}{q}g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\varepsilon_i \tag{9.6.1}$$

1. 热力学能与配分函数的关系

按配分函数的定义式(9.4.1b)可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V &= \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\right)\right\}_V {}^{①} \\ &= \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\left(-\frac{\varepsilon_i}{k}\right)\left(-\frac{1}{T^2}\right) \\ &= \frac{1}{kT^2}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\varepsilon_i\end{aligned}$$

① 粒子的平动能级是温度和体积的函数。只有当系统的体积确定后，粒子的平动能级以及粒子的能级才只是温度的函数。

移项即得

$$kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\varepsilon_i$$

将此式代入式(9.6.1)得

$$U = \frac{N}{q}kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \tag{9.6.2}$$

上式即独立子系统的热力学能与配分函数的关系式。

将配分函数的析因子性质代入上式,得

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t q_r q_v q_e q_n}{\partial T}\right)_V$$

式中仅 q_t 与系统体积有关,故上式可整理得

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_e}{\mathrm{d}T} + NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_n}{\mathrm{d}T}$$

式中各独立项分别表示粒子的各独立运动形式对热力学能的贡献,即

$$\left.\begin{aligned} &U_t = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V \qquad U_r = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} \\ &U_v = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T} \qquad U_e = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_e}{\mathrm{d}T} \\ &U_n = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_n}{\mathrm{d}T} \end{aligned}\right\} \tag{9.6.3}$$

所以

$$U = U_t + U_r + U_v + U_e + U_n \tag{9.6.4}$$

用导出式(9.6.2)同样的方法,可得各运动形式基态能量规定为零时,系统的热力学能 U^0 为

$$U^0 = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V \tag{9.6.5}$$

因 $q^0 = q e^{\varepsilon_0/kT}$,代入上式即得

$$U^0 = U - N\varepsilon_0 \tag{9.6.6a}$$

上式说明系统的热力学能与能量零点的选择有关. 式中 $N\varepsilon_0$ 是系统中全部粒子均处于基态时的能量,可以认为是系统于 0 K 时的热力学能 U_0,故

$$U^0 = U - U_0 \tag{9.6.6b}$$

U^0 同样可表示为粒子各独立运动对热力学能贡献之和，即

$$U^0 = U_t^0 + U_r^0 + U_v^0 + U_e^0 + U_n^0 \tag{9.6.7}$$

结合粒子各独立运动的 q^0 与 q 间关系，可得

$$\left.\begin{array}{lll} U_t^0 \approx U_t & U_r^0 = U_r & U_v^0 = U_v - \dfrac{Nh\nu}{2} \\ U_e^0 = 0 & U_n^0 = 0 & \text{（电子及核运动处于基态）} \end{array}\right\} \tag{9.6.8}$$

2. U_t^0，U_r^0 及 U_v^0 的计算

（1）U_t^0 的计算　因 $U_t^0 \approx U_t$，故可将式(9.6.3)结合平动配分函数的计算式(9.5.11)，得

$$U_t^0 = U_t = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V$$

$$= NkT^2\left[\frac{\partial \ln\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V}{\partial T}\right]_V$$

故

$$U_t^0 = \frac{3}{2}NkT \tag{9.6.9}$$

由上式可知，当系统物质的量为 1 mol，即 $N = 1\ \text{mol}\,L$[①]，可得摩尔平动热力学能为 $\frac{3}{2}RT$，相当于每个平动自由度的摩尔能量为 $\frac{1}{2}RT$，此结果与能量均分定律相符。这种一致性是由于平动能级的量子化效应不明显，可近似为连续变化而产生的。

（2）U_r^0 的计算　因 $U_r^0 = U_r$，则将式(9.6.3)结合转动配分函数的计算式(9.5.16a)即得

$$U_r^0 = U_r = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_r}{\mathrm{d}T} = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln\dfrac{T}{\Theta_r\sigma}}{\mathrm{d}T}$$

故

$$U_r^0 = NkT \tag{9.6.10}$$

双原子分子等线型分子的转动自由度数为 2，所以 1 mol 物质每个转动自由度对热力学能的贡献同样是 $\frac{1}{2}RT$。同样，因为转动能级在通常情况下量子化效应

---

① $N = nL$，当 $n = 1$ mol 时，$N = 1\ \text{mol}\,L$。

不明显，故上述结果与能量均分定律结果相符。

(3) U_v^0 的计算 U_v^0 与 U_v 有明显的差别。U_v^0 可由式(9.5.22)代入式(9.6.3)得出：

$$
\begin{aligned}
U_v^0 &= NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_v^0}{\mathrm{d}T} = NkT^2\frac{\mathrm{d}\ln\dfrac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}}{\mathrm{d}T}\\
&= NkT^2\frac{\left[-(1-e^{-\Theta_v/T})^{-2}\right](-e^{-\Theta_v/T})(-\Theta_v)(-T^{-2})}{(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1}}\\
&= Nk\Theta_v\frac{e^{-\Theta_v/T}}{1-e^{-\Theta_v/T}} = Nk\Theta_v\frac{1}{e^{\Theta_v/T}-1}
\end{aligned}
\tag{9.6.11}
$$

在通常情况下，$\Theta_v \gg T$，振动能级的量子化效应比较突出。由上式可知，$\Theta_v/T \gg 1$ 时，$U_v^0 \approx 0$，说明相对于基态而言，粒子的振动对系统的热力学能基本上没有贡献

一维谐振子的振动自由度数为 1，但振动能包括动能与位能两种形式，若按能量均分定律应得 1 mol 一维谐振子的振动能是 $2\times\frac{1}{2}RT = RT$，此值与式(9.6.11)的结论不符。由此可见，能量均分定律只适用于量子效应不突出的场合。

前已述及通常条件下 $q_v^0 \approx 1$，说明粒子的振动基本上都处于基态，这结论与上述 $U_v^0 \approx 0$ 是一致的。如果系统的温度很高，或 Θ_v 很小，使 $\Theta_v \ll T$ 或 $\Theta_v/T \ll 1$，则 $e^{\Theta_v/T}$ 按级数展开后就可以简化。因

$$
e^{\Theta_v/T} = 1+\frac{\Theta_v}{T}+\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2\times\frac{1}{2!}+\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^3\times\frac{1}{3!}+\cdots
$$

在 $\Theta_v/T \ll 1$ 时，上式中第三项开始均可忽略，则

$$
e^{\Theta_v/T} \approx 1+\frac{\Theta_v}{T}
$$

代入式(9.6.11)，得

$$
\begin{aligned}
U_v^0 &= Nk\Theta_v\frac{1}{e^{\Theta_v/T}-1} \approx Nk\Theta_v\frac{1}{1+\dfrac{\Theta_v}{T}-1}\\
&= NkT
\end{aligned}
$$

对 1 mol 物质而言，上式可得 $U_v^0 = RT$，说明 $\Theta_v/T \ll 1$ 时，即各振动能级的粒子有效容量差别不大，量子化效应不明显情况下，粒子的振动对系统热力学能的贡献也符合能量均分定律。

综上所述，在粒子的电子运动与核运动均处于基态时，因单原子气体的转动及振动运动均可不予考虑，故其摩尔热力学能 U_m 应为 $U_t+U_e+U_n$，所以单原子气体的摩尔热力学能为

$$U_{\mathrm{m}}=\frac{3}{2}RT+U_{0,\mathrm{m}} \tag{9.6.12}$$

双原子气体需同时考虑粒子的转动及振动。如果振动能级没有得到充分开放，即量子化效应比较明显，则根据 $U=U_{\mathrm{t}}+U_{\mathrm{r}}+U_{\mathrm{v}}+U_{\mathrm{e}}+U_{\mathrm{n}}$，可得双原子气体的摩尔热力学能为

$$U_{\mathrm{m}}=\frac{5}{2}RT+U_{0,\mathrm{m}}(U_{\mathrm{v}}^{0}\approx 0) \tag{9.6.13}$$

若系统处于振动能级量子效应不突出，振动能级也可以认为得到充分开放的情况下，则因摩尔振动热力学能 $U_{\mathrm{v}}^{0}=RT$，故可得双原子气体的摩尔热力学能为

$$U_{\mathrm{m}}=\frac{7}{2}RT+U_{0,\mathrm{m}}\quad (U_{\mathrm{v}}^{0}=RT)$$

*3. 玻耳兹曼公式中 β 值的推导

按能量均分定律可知，每个平动自由度上粒子的摩尔能量为$\frac{1}{2}RT$，则 x 方向每个粒子的平均平动能量 $\bar{\varepsilon}_x$ 应为

$$\bar{\varepsilon}_x=\left(\frac{1}{2}RT\right)/L=\frac{1}{2}kT$$

设粒子的质量为 m，在 x 方向平动的分速度为 u_x，则每个粒子在 x 方向的平动能 $\varepsilon_x=\frac{1}{2}mu_x^2$。由于粒子的平动能级量子化效应不明显，在通常情况下能级得到充分开放，故系统中粒子的 u_x 可取 $-\infty\rightarrow+\infty$。因此，考虑到粒子在各能级上的分布情况，$\bar{\varepsilon}_x$ 可表示为

$$\bar{\varepsilon}_x=\frac{\sum\limits_{u_x=-\infty}^{+\infty} n_x\left(\frac{1}{2}mu_x^2\right)}{\sum\limits_{u_x=-\infty}^{+\infty} n_x}$$

式中 n_x 即平动能量在 x 轴方向分量为$\frac{1}{2}mu_x^2$ 的粒子数。因平衡分布即玻耳兹曼分布，且只针对沿 x 方向的平动情况下，简并度应为 1，故

$$\bar{\varepsilon}_x=\frac{\sum\limits_{u_x=-\infty}^{+\infty}\frac{N}{q}\mathrm{e}^{\beta\left(\frac{1}{2}mu_x^2\right)}\left(\frac{1}{2}mu_x^2\right)}{\sum\limits_{u_x=-\infty}^{+\infty}\frac{N}{q}\mathrm{e}^{\beta\left(\frac{1}{2}mu_x^2\right)}}$$

$$\approx \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N}{q} e^{\beta\left(\frac{1}{2}mu_r^2\right)}\left(\frac{1}{2}mu_r^2\right)du_r}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N}{q} e^{\beta\left(\frac{1}{2}mu_r^2\right)}du_r}$$

令 $\frac{1}{2}m\beta = -\alpha$，所以 $\frac{1}{2}m = -\frac{\alpha}{\beta}$，则

$$\epsilon_r = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\alpha}{\beta} e^{-\alpha u_r^2} u_r^2 du_r}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha u_r^2} du_r}$$

由积分表可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

所以
$$\epsilon_r = \frac{-\frac{\alpha}{\beta}\cdot\frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} = -\frac{1}{2\beta}$$

结合 $\epsilon_r = \frac{1}{2}kT$，得

$$-\frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

前述式(9.4.5)得到了证明。

§9.7 系统的摩尔定容热容与配分函数的关系

1. 摩尔定容热容与配分函数的关系

根据摩尔定容热容的定义 $C_{V,m} = (\partial U_m/\partial T)_V$，令热力学能与配分函数关系式(9.6.2)中每摩尔的粒子数 $N\text{mol}^{-1} = L$ 并将其代入上述热容的定义式，即得

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V\right]_V \tag{9.7.1a}$$

再将 $q=q^0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}$代入上式,因 ε_0 不变,又可得

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V\right]_V \tag{9.7.1b}$$

对比上面两公式,可知物质的 $C_{V,\mathrm{m}}$不受能量零点选择的影响。

在本章研究的电子运动及核运动均处于基态的情况下,将 q^0 的析因子性质代入式(9.7.1b),可得

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln q_{\mathrm{t}}^0}{\partial T}\right)_V\right]_V+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[RT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{r}}^0}{\mathrm{d}T}\right]+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[RT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{v}}^0}{\mathrm{d}T}\right]$$

令

$$\left.\begin{aligned}C_{V,\mathrm{t}}&=\frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln q_{\mathrm{t}}^0}{\partial T}\right)_V\right]_V\\ C_{V,\mathrm{r}}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[RT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{r}}^0}{\mathrm{d}T}\right]\\ C_{V,\mathrm{v}}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[RT^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{v}}^0}{\mathrm{d}T}\right]^{①}\end{aligned}\right\} \tag{9.7.2}$$

于是得

$$C_{V,\mathrm{m}}=C_{V,\mathrm{t}}+C_{V,\mathrm{r}}+C_{V,\mathrm{v}} \tag{9.7.3}$$

表明物质的摩尔定容热容是 1 mol 物质的平动、转动及振动三种独立运动对热容贡献之和。

因为由配分函数计算热容不受能量零点选择的影响,在应用式(9.7.2)时,可以用 q^0,也可以用 q。

2. $C_{V,\mathrm{t}}$,$C_{V,\mathrm{r}}$,$C_{V,\mathrm{v}}$的计算

(1) $C_{V,\mathrm{t}}$的计算 将式(9.5.11)所示 q_{t} 计算式代入式(9.7.2)(并且 $q_{\mathrm{t}}\approx q_{\mathrm{t}}^0$),即得

$$C_{V,\mathrm{t}}=\frac{3}{2}R \tag{9.7.4}$$

① 在此式 $C_{V,\mathrm{v}}$中下角第一个 V 代表恒容,第二个 v 代表振动,下同

(2) $C_{V,r}$的计算 将式(9.5.16a)所示 q_r 计算式代入式(9.7.2)($q_r = q_r^0$),即得

$$C_{V,r} = R \tag{9.7.5}$$

此式仅适用于双原子分子等线型分子,而且是在转动能级量子化效应不明显,即能级得到充分开放的情况时才成立。

随着系统温度降低,转动能级的量子化效应会逐渐突出。作为极端情况,即系统中全部粒子均处于基态,则 $q_r^0 = q_r = g_{r,0}e^{-\varepsilon_{r,0}/kT} = 1$,相应可得 $C_{V,r} = 0$。因此,随着转动能级量子化效应的逐渐突出,转动对热容的贡献将由 R 逐步下降为零,说明这种情况下 $C_{V,r}$将随系统温度而变化。

(3) $C_{V,v}$的计算 将式(9.5.22)所示 q_v^0 的计算式代入式(9.7.2),经整理即得

$$C_{V,v} = R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \tag{9.7.6}$$

上式表明 $C_{V,v}$随温度而变化。

在通常情况下 $\Theta_v \gg T$,即 $\Theta_v/T \gg 1$。因此,上式中$(e^{\Theta_v/T} - 1) \approx e^{\Theta_v/T}$,故

$$\begin{aligned} C_{V,v} &= R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \\ &\approx R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T})^{-2} \\ &= R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{-\Theta_v/T} \approx 0 \end{aligned}$$

说明振动对系统热容的贡献近似为零。

随着系统温度逐渐升高,Θ_v/T 数值逐渐下降,能级的量子化效应逐渐减弱,$C_{V,v}$逐渐加大。当 $\Theta_v \ll T$,即 $\Theta_v/T \ll 1$ 时,则 $e^{\Theta_v/T}$的级数展开式可化简为$\left(1 + \frac{\Theta_v}{T}\right)$,所以式(9.7.6)可改写为

$$C_{V,v} \approx R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^{-2} = Re^{\Theta_v/T} \approx R$$

上式表明只有振动能级量子化效应极不明显,即能级得到充分开放时,$C_{V,v}$才等于 R。

综上可知,单原子分子可不必考虑粒子的转动与振动,故 $C_{V,m} = C_{V,t}$,即单原子气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$,此值与经典理论的结果相符。

双原子分子气体,在通常平动、转动能级得到充分开放,而振动基本处于基态的情况下,$C_{V,m} = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v} = \frac{5}{2}R$,此值与实验结果相符。

例 9.7.1 已知 CO 气体分子的 $\Theta_r = 2.77$ K,$\Theta_v = 3070$ K,试求 101.325 kPa 及 400 K

条件下气体的 $C_{V,m}$ 值，并与实验值 $C_{V,m,实} = (18.223 + 7.6831\times10^{-3}T/K - 1.172\times10^{-6}T^2/K^2)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 进行比较。

解： 400 K 时 CO 的平动能级无疑是充分开放的，$C_{V,t} = \frac{3}{2}R$；

$\Theta_r/T = 2.77/400 = 6.925\times10^{-3} \ll 1$，故转动能级也可近似认为连续变化，$C_{V,r} = R$。

$\Theta_v/T = 3070/400 = 7.675$，既非 $\Theta_v \ll T$，又非 $\Theta_v \gg T$，故振动对摩尔热容的贡献要加以计算。根据式(9.7.6)：

$$\begin{aligned}C_{V,v} &= R(\Theta_v/T)^2 e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-2}\\ &= R(3070/400)^2 e^{3070/400}(e^{3070/400}-1)^{-2}\\ &= 0.0274\ R\end{aligned}$$

因此 CO 在 400 K 时由统计热力学计算的摩尔定容热容为

$$\begin{aligned}C_{V,m} &= C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v} = \frac{3}{2}R + R + 0.0274R\\ &= 2.5274R = 21.013J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

将 $T = 400$ K 代入 $C_{V,m,实}$ 的计算式，得

$$\begin{aligned}C_{V,m,实} &= (18.223 + 7.6831\times10^{-3}\times400 - 1.172\times10^{-6}\times400^2)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\\ &= 21.107J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

对比 $C_{V,m}$ 与 $C_{V,m,实}$ 可认为两者相当接近。由统计热力学计算值对实验值的相对误差为

$$\frac{21.013-21.107}{21.107}\times100\% = -0.455\%$$

***例9.7.2** 杜隆－珀替(Dulong－Petit)定律指出，恒压下 Pb、Al 等原子晶体的摩尔热容 $C_{p,m} \approx 3R$。试由统计热力学观点分析此结论适用的条件。

解： 原子晶体中粒子的平动、转动均可不予考虑，所以 $C_{V,m} = C_{V,v}$。

原子晶体中每个原子可视为 3 个独立的一维谐振子。仅当温度足够高以致振动能级的量子化效应不明显，或者说振动能级得到充分开放时，一维谐振子的振动热容为 R，故原子晶体的振动热容 $C_{V,v} = 3R$。

因固体的 $C_{p,m} \approx C_{V,m}$，故杜隆－珀替定律实际仅在上述条件下才能成立，即 $C_{p,m} = C_{V,m} = C_{V,v} = 3R$ 是当温度足够高、振动能级充分开放时原子晶体才应具有的规律。

§9.8 系统的熵与配分函数的关系

1. 玻耳兹曼熵定理

系统的 N, U, V 确定后，各状态函数均已确定，所以熵 S 可表示为 $S =$

$S(N,U,V)$。系统的总微态数 Ω 也可表示为 $\Omega(N,U,V)$。因此，S 与 Ω 之间应存在着一定的函数关系。

如果把上述系统分成 (N_1,U_1,V_1) 及 (N_2,U_2,V_2) 两部分，因 S 是广延性质，故

$$S(N,U,V)=S_1(N_1,U_1,V_1)+S_2(N_2,U_2,V_2)$$

若两部分系统的微态数分别为 Ω_1 及 Ω_2，则整个系统的总微态数 Ω 应为 Ω_1 及 Ω_2 的乘积，即

$$\Omega(N,U,V)=\Omega_1(N_1,U_1,V_1)\cdot\Omega_2(N_2,U_2,V_2)$$

上式取对数，得

$$\ln\Omega(N,U,V)=\ln\Omega_1(N_1,U_1,V_1)+\ln\Omega_2(N_2,U_2,V_2)$$

对比两式，可知 S 与 Ω 间的函数关系应为对数关系，即

$$S\propto\ln\Omega$$

引入比例常数 c，上式可写成

$$S=c\ln\Omega$$

我们将在例 9.8.1 中利用理想气体的平衡分布是玻耳兹曼分布的特点，导出上式中的比例常数 $c=k$，即玻耳兹曼常数。所以

$$S=k\ln\Omega \tag{9.8.1}$$

上式是独立子系统的熵与系统总微态数 Ω 间的函数关系，称为**玻耳兹曼熵定理**，该定理是统计热力学中的一个极其重要的定理。由玻耳兹曼熵定理可以进一步导出熵与配分函数的关系，进而解决全部热力学性质的统计力学计算问题。

2. 摘取最大项原理

在 §9.3 中曾经说明尽管随着粒子数增大，最概然分布的数学概率 $P_B=W_B/\Omega$（即最概然分布的微态数与总微态数之比）变得非常小，但是对粒子数 $N\approx10^{24}$ 的系统来说，可以用最概然分布代表平衡分布。

与此类似，尽管比值 W_B/Ω 非常小，但在 N 无限增大时，比值 $\ln W_B/\ln\Omega\approx1$，这时，可以用 $\ln W_B$ 来代替 $\ln\Omega$。

仍以 §9.3 中 N 个粒子分布于同一能级的 A、B 两个量子态上的系统为例，前已证明，最概然分布的微态数 $W_B=N!/[(N/2)!(N/2)!]$，总微态数 $\Omega=2^N$。

利用斯特林公式[式(9.3.2)对数式]

$$\ln N! = \left(N + \frac{1}{2}\right)\ln N - N + \frac{1}{2}\ln 2\pi$$

得

$$\begin{aligned}\ln W_B &= \ln N! - 2\ln(N/2)! \\ &= N\ln 2 - \frac{1}{2}\ln N - \frac{1}{2}\ln 2\pi + \ln 2 \\ &= 0.69315N - 0.5\ln N - 0.22579\end{aligned}$$

而
$$\ln\Omega = N\ln 2 = 0.69315N$$

对比两式，可见当 N 趋于无穷大时 $\ln W_B/\ln\Omega \to 1$。

现将 $\ln W_B$、$\ln\Omega$ 随粒子数 N 变化情况按上两式计算，列于表 9.8.1。

表 9.8.1　$\ln W_B/\ln\Omega$ 随粒子数 N 的变化

N	$\ln\Omega$	$\ln W_B$	$\ln W_B/\ln\Omega$
50	34.658	32.476	0.937 04
500	346.58	343.25	0.990 39
5 000	3 465.8	3 461.3	0.998 70
50 000	34 658	34 652	0.999 83
500 000	346 580	346 579	0.999 98
5 000 000	3 465 800	3 465 800	1.000 0

统计热力学研究的系统中粒子数 $N\approx10^{24}$，所以用 $\ln W_B$ 代替 $\ln\Omega$ 是完全允许的。这种用 $\ln W_B\approx\ln\Omega$ 的近似方法称为**摘取最大项原理**。由于在粒子数非常大的情况下计算 Ω 值是难以做到的，因此摘取最大项原理就非常有意义了。据此，玻耳兹曼熵定理可表示成

$$S = k\ln W_B \tag{9.8.2}$$

3. 熵的统计意义

玻耳兹曼熵定理表明，隔离系统的熵值说明其总微态数的多少，这就是熵的统计意义。第三章中曾提及隔离系统的熵是描述系统中粒子运动混乱程度大小的状态函数，从统计热力学的观点来看，所谓粒子运动的混乱程度是用能量分布的微观方式数来衡量的。Ω 愈大，即能量分布的微观方式数愈多，则运动混乱程度愈大。

0 K 时纯物质完整晶体中粒子具有的各种运动形式均处于基态，粒子的排列也只有一种方式，所以 Ω 应为 1，按熵的统计意义就能得出该条件的熵值 S_0

=0。异核分子晶体在0 K时如果分子取向不一致，如第二章中曾提及的CO晶体中能够有COCOCO及OCCOOC等不同的排列方式，相应就使 $\Omega>1$，由熵的统计意义可知 $S_0>0$。

热力学指出隔离系统中一切自发过程趋于熵增大，从熵的统计意义来看就意味着自发过程趋于 Ω 增大。Ω 是热力学概率，在不受外界干扰的隔离系统中自发过程趋向于热力学概率增大的方向，这与概率概念是相符的。隔离系统达平衡时熵最大，所以系统达平衡时热力学概率也是最大。概率及其有关性质仅在粒子数特别多的情况下才显示出它们的正确性，从统计角度来看，熵函数及热力学有关定律也只能适用于含有大量粒子的宏观系统。

4. 熵与配分函数的关系

由玻耳兹曼熵定理得出 $S=k\ln\Omega=k\ln W_B$。离域子系统与定域子系统计算 W_B 的数学式不同，现以离域子系统为例来导出熵与配分函数的关系。

离域子系统在 N、U、V 确定的条件下，最概然分布的微态数 W_B 可由式(9.2.2b)结合玻耳兹曼分布的数学式得出如下：

$$W_B=\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

则
$$\ln W_B=\sum_i (n_i\ln g_i-\ln n_i!)$$

将式(9.4.3)所示斯特林公式的近似式 $\ln N!\approx N\ln N-N$ 以及玻耳兹曼分布的数学式 $n_i=\frac{N}{q}g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 代入上式，得

$$\begin{aligned}\ln W_B&=\sum_i(n_i\ln g_i-n_i\ln n_i+n_i)\\&=\sum_i\left(n_i\ln g_i-n_i\ln\frac{N}{q}-n_i\ln g_i+\frac{n_i\varepsilon_i}{kT}+n_i\right)\\&=\sum_i\left(n_i\ln\frac{q}{N}+\frac{n_i\varepsilon_i}{kT}+n_i\right)\\&=N\ln\frac{q}{N}+\frac{U}{kT}+N\end{aligned}\tag{9.8.3}$$

上式代入 $S=k\ln W_B$ 中，即得离域子系统的 S 与 q 间关系为

$$S=Nk\ln\frac{q}{N}+\frac{U}{T}+Nk\qquad(\text{离域子系统})\tag{9.8.4a}$$

如果用配分函数 q 与 q^0 的关系代入上式，可得出

$$S=Nk\ln\frac{q^0}{N}+\frac{U^0}{T}+Nk\qquad(\text{离域子系统})\tag{9.8.4b}$$

用同样的方法可导出定域子系统的熵的统计热力学表达式,为

$$S = Nk\ln q + \frac{U}{T} \qquad \text{(定域子系统)} \tag{9.8.5a}$$

$$S = Nk\ln q^0 + \frac{U^0}{T} \qquad \text{(定域子系统)} \tag{9.8.5b}$$

对比上式可知,系统的熵与能量零点的选择无关。

将配分函数的析因子性质及 $U^0 = U_t^0 + U_r^0 + U_v^0 + U_e^0 + U_n^0$ 代入式(9.8.4b)或式(9.8.5b),可得出系统的熵是粒子各种独立运动形式对熵贡献之和,即

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n \tag{9.8.6}$$

以离域子系统为例,式中各独立运动的熵可表示为

$$\left.\begin{aligned} &S_t = Nk\ln\frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk \quad && S_r = Nk\ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T} \\ &S_v = Nk\ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T} && S_e = Nk\ln q_e^0 + \frac{U_e^0}{T} \\ &S_n = Nk\ln q_n^0 + \frac{U_n^0}{T} && \end{aligned}\right\} \tag{9.8.7}$$

定域子系统各独立运动熵的计算式也类似,读者将自行在习题中导出。本章以后的熵计算均以离域子系统为例。

例 9.8.1　设有两个体积均为 V 的相连容器 A 与 B,中间以隔板隔开。容器 A 中有 1 mol 理想气体,温度为 T。容器 B 抽成真空。将两容器间的隔板抽开,则气体最终将均匀充满在两容器中。试分别用热力学方法及根据 $S = c\ln W_B$ 计算过程的熵差 ΔS,以证明常数 $c = k$。

解:　理想气体向真空膨胀过程的始末状态温度及热力学能均保持不变,故题中所示过程的始末状态可表示如下:

理想气体 1 mol	$\xrightarrow{\Delta S}$	理想气体 1 mol
T, $V_1 = V$, U_1, S_1		T, $V_2 = 2V$, U_2, S_2
$W_{B,1}$　　q_1		$W_{B,2}$　　q_2

(1) 用热力学方法求 ΔS,则

$$\Delta S_m = R\ln(V_2/V_1) = R\ln(2V/V) = R\ln 2$$

(2) 用 $S = c\ln W_B$ 求 ΔS,则

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c\ln W_{B,2} - c\ln W_{B,1}$$

理想气体在 N,U,V 确定时，$\ln W_B$ 值已由式(9.8.3)得出，代入上式得

$$\Delta S=c\left(N\ln\frac{q_2}{N}+\frac{U_2}{kT}+N\right)-c\left(N\ln\frac{q_1}{N}+\frac{U_1}{kT}+N\right)=cN\ln\frac{q_2}{q_1}$$

根据配分函数的析因子性质：

$$q_2=q_{t,2}q_{r,2}q_{v,2}q_{e,2}q_{n,2}$$

$$q_1=q_{t,1}q_{r,1}q_{v,1}q_{e,1}q_{n,1}$$

又因 q_r、q_v、q_e 及 q_n 在温度恒定时均不发生变化，故

$$\frac{q_2}{q_1}=\frac{q_{t,2}}{q_{t,1}}=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V_2/h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}V_1/h^3}=\frac{V_2}{V_1}$$

代入 ΔS 的计算式，即得

$$\Delta S=cN\ln\frac{q_2}{q_1}=cN\ln\frac{V_2}{V_1}=cN\ln 2$$

每摩尔粒子数 $N\ \mathrm{mol}^{-1}=L$，故

$$\Delta S_m=cL\ln 2$$

(3) 两种方法求得的 ΔS_m 应相等，即

$$R\ln 2=cL\ln 2$$

所以

$$c=\frac{R}{L}=k$$

即比例常数 c 等于玻耳兹曼常数 k。

5. 统计熵的计算

根据式(9.8.6)及式(9.8.7)，就可以用统计热力学的方法计算系统的熵值。因核运动包括了核自旋及核内更深层次的微粒运动，人们的认识还很不充分，即使在核运动处于基态的情况下，q_n^0 仍是无法确定的数值。所以，不要误认为用统计热力学的方法就能求得 N,U,V 确定的系统中熵的绝对值。考虑到通常温度下粒子的电子运动及核运动确实处于基态的事实，而一般的物理化学过程中电子运动及核运动对熵的贡献保持不变，或者说一般物理化学过程中 ΔS 常只是由于 S_t、S_r 及 S_v 发生变化而产生的。为此，通常把由统计热力学方法计算出系统的 S_t、S_r 及 S_v 之和称为**统计熵**[①]。本章中统计熵仍用符号 S 表示，则

$$S=S_t+S_r+S_v \tag{9.8.8}$$

显然，在大多数情况下用式(9.8.8)对计算过程的 ΔS 是不会有影响的。计算统

① 若所研究的状态下电子运动受到激发，或其对系统熵的贡献与基态时不同，则也应包括在统计熵的数值中。

计熵时要用到物质的光谱数据，故又称**光谱熵**。在热力学中以第三定律为基础，根据量热实验测得各有关热数据计算出的规定熵则可称做**量热熵**，以示与统计熵的区别。

(1) S_t 的计算 将式(9.5.11) $q_t^0 = q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$ 及式(9.6.9) $U_t^0 = \frac{3}{2}NkT$ 代入式(9.8.7)的 S_t 计算式中，即得

$$\begin{aligned} S_t &= Nk\ln\frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk \\ &= Nk\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{Nh^3} + \frac{3}{2}\times\frac{NkT}{T} + Nk \\ &= Nk\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{Nh^3} + \frac{5}{2}Nk \end{aligned} \tag{9.8.9}$$

由上式可知，S_t 与粒子的质量 m、粒子数 N 及系统的温度 T、体积 V 有关。

对理想气体，每摩尔粒子数 $N\text{mol}^{-1} = L$，$m = M/L$，$V = nRT/p$，$n = 1$ mol，代入上式，经整理后可得理想气体的摩尔平动熵：

$$S_{m,t} = R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) + \frac{5}{2}\ln(T/K) - \ln(p/\text{Pa}) + 20.723\right\} \tag{9.8.10}$$

此式称为萨克尔－泰特洛德(Sackur－Tetrode)方程，是计算理想气体摩尔平动熵常用的公式。

例 9.8.2 试求 298.15 K 时氖气的标准统计熵，并与量热法得出的标准量热熵 146.6 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$进行比较。

解： 氖 Ne 是单原子气体，其摩尔平动熵即其摩尔熵，故可用萨克尔－泰特洛德方程计算。

将氖的摩尔质量 $M = 20.179\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，温度 $T = 298.15$ K 及标准压力 $p^\ominus = 1\times10^5$ Pa 代入式(9.8.10)，得

$$\begin{aligned} S_m^\ominus &= R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) + \frac{5}{2}\ln(T/K) - \ln(p/\text{Pa}) + 20.723\right\} \\ &= R\left\{\frac{3}{2}\ln(20.179\times10^{-3}) + \frac{5}{2}\ln298.15 - \ln(1\times10^5) + 20.723\right\} \\ &= 146.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

计算结果表明，298.15 K 下氖的标准摩尔统计熵与其量热熵 146.6 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 非常接近，相对误差仅 0.2%。

(2) S_r 的计算 在通常转动能级充分开放的情况下，将线型分子的式(9.5.16a) $q_r^0 = q_r = T/\Theta_r\sigma$ 及式(9.6.10) $U_r^0 = NkT$ 代入式(9.8.7) S_t 的计算式，得

$$S_r = Nk\ln q_r^0 + U_r^0/T$$
$$= Nk\ln(T/\Theta_r\sigma) + Nk \tag{9.8.11}$$

可见，转动熵与粒子的性质 Θ_r、σ 及系统的粒子数 N、温度 T 有关。

1 mol 物质的转动熵可由上式得出，为

$$S_{m,r} = R\ln(T/\Theta_r\sigma) + R \tag{9.8.12}$$

（3）S_v 的计算　将式(9.5.22) $q_v^0 = (1-e^{-\Theta_v/T})^{-1}$ 及式(9.6.11) $U_v^0 = Nk\Theta_v(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1}$ 代入式(9.8.7)中 S_v 的计算式，可得

$$S_v = Nk\ln q_v^0 + U_v^0/T$$
$$= Nk\ln(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1} + Nk\Theta_v T^{-1}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1} \tag{9.8.13}$$

可见，振动熵与粒子的性质 Θ_v 及系统的粒子数 N、温度 T 有关。

1 mol 物质的振动熵可表示为

$$S_{m,v} = R\ln(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1} + R\Theta_v T^{-1}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1} \tag{9.8.14}$$

例9.8.3　已知 N_2 分子的 $\Theta_r = 2.89$ K，$\Theta_v = 3353$ K，试求 298.15 K 时 N_2 的标准摩尔统计熵，并与其标准摩尔量热熵 $S_m^\ominus = 191.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ 比较。

解：　N_2 为双原子分子，其摩尔统计熵应为

$$S_m = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v}$$

将题给条件 $T = 298.15$ K、$\Theta_r = 2.89$ K、$\Theta_v = 3353$ K 及 N_2 的摩尔质量 $M = 28.0134\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，标准压力 $p^\ominus = 1\times10^5$ Pa，同核双原子分子的对称数 $\sigma = 2$ 代入式(9.8.10)、(9.8.12)、(9.8.14)中，分别得到

$$S_{m,t}^\ominus = R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}) + \frac{5}{2}\ln(T/K) - \ln(p/\mathrm{Pa}) + 20.723\right\}$$
$$= R\left\{\frac{3}{2}\ln(28.0134\times10^{-3}) + \frac{5}{2}\ln 298.15 - \ln(1\times10^5) + 20.723\right\}$$
$$= 150.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$S_{m,r} = R\ln(T/\Theta_r\sigma) + R = R\ln\{298.15/(2.89\times2)\} + R$$
$$= 41.10\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$S_{m,v} = R\ln(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1} + R\Theta_v T^{-1}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1}$$
$$= R\ln(1-e^{-3353/298.15})^{-1} + R(3353/298.15)(e^{3353/298.15}-1)^{-1}$$
$$= 0.00133\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

所以

$$S_m^\ominus = S_{m,t}^\ominus + S_{m,r} + S_{m,v}$$
$$= (150.4 + 41.10 + 0.00133)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$= 191.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

显然，N_2 的标准摩尔统计熵 $191.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ 与其标准摩尔量热熵 $191.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\cdot$

K^{-1}相当吻合。

由于0 K到298.15 K时大多数物质的电子运动并不能受到激发，所以按式(9.8.8)计算的统计熵，如例9.8.2和例9.8.3所示，与量热熵相符。

6. 统计熵与量热熵的简单比较

在表9.8.2中进一步列出了298.15 K时某些物质的标准统计熵 $S^{\ominus}_{m,统计}$ 及标准量热熵 $S^{\ominus}_{m,量热}$ 两种数值非常接近，差别可认为在实验的误差范围之内。

表9.8.2 某些物质298.15 K的 $S^{\ominus}_{m,统计}$ 与 $S^{\ominus}_{m,量热}$

物质	$S^{\ominus}_{m,统计}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	$S^{\ominus}_{m,量热}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
Ne	146.34	146.6
O_2	205.15	205.14
HCl	186.88	186.3
HI	206.80	206.59
Cl_2	223.16	223.07

有些物质两种方法得出的标准熵差别较大，超出了实验的误差范围，如CO、NO及H_2，它们的$(S^{\ominus}_{m,统计}-S^{\ominus}_{m,量热})/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$分别为4.18、2.51及6.28。这两种熵的差别称为**残余熵**。残余熵的产生原因可归结为低温下量热实验中系统未能达到真正的平衡态。

从量热熵测定的原理来看，只有在298.15 K→0 K温度范围内降温时确实能够以热的形式吞吐的能量，才能在量热熵中得到相应的反映。像CO气体从298.15 K、0.1MPa时开始降温、液化，至66 K时凝固成晶体，因分子的偶极矩很小，使凝固时分子的CO及OC两种取向的能量差$\Delta\epsilon$不大，则$e^{-\Delta\epsilon/kT}\approx1$，即两种取向的玻耳兹曼因子近似相等，所以形成的晶体中两种取向的分子数几乎相同。随着温度继续下降，因$\Delta\epsilon$可认为保持不变，故$e^{-\Delta\epsilon/kT}$将愈益增大。到$T\to0$ K时，两种取向的玻耳兹曼因子的比值将趋于无穷大，表示$T\to0$时平衡分布中分子只能有一种取向，形成排列完全整齐的完整晶体。在此状态下，$\Omega=1$，对应$S_0=0$。然而，CO在已经凝固的晶体中转向是很难完成的，使更低温度时晶体中分子的取向仍然冻结在原来的不规则方式中。因此，量热实验实际上不能测出分子转向相应的热，使量热熵中不可能包括相应的熵变。上述情况也就是量热实验在低温阶段中CO分子的取向并未达到真正的平衡，以致在$T\to0$ K时实验中未能实现第三定律规定的完整晶体状态，即$T\to0$ K时晶体未达到$S_0=0$，相当于实验中测得的量热熵是以一个$S>0$的不平衡态作基准的，当然就使量热熵的数值偏低，因而产生了残余熵。NO的情况与此类似。

又如，H_2在较高温度下正氢$\rightleftharpoons$仲氢的平衡比例约为3:1，随着温度下降，

平衡组成中仲氢比例逐渐加大,到0 K时应当全部转变为仲氢。在量热实验中,这类转换也因动力学因素而难以达到平衡,正、仲氢的比例很可能始终冻结在高温时的平衡比值上。理应在量热实验中测得转换过程的热实际上未能测到,也就是 $T\to 0$ K时 H_2 也未能达到完整晶体的状态,所以实验测得的量热熵偏低。

统计熵只需要求取熵值温度条件下的光谱数据,它不需要低温实验,不会因低温条件下实现平衡态的困难而使统计熵的计算中出现有规律的偏差。从这方面来说,统计熵应比量热熵更符合客观实际情况。

§9.9 其它热力学函数与配分函数的关系

1. A,G,H 与配分函数的关系

A、G、H 都是复合函数。

将 U 和 S 与配分函数的关系式(9.6.2)和式(9.8.4a)、(9.8.5a)代入定义式 $A=U-TS$,整理可得

$$A=-kT\ln(q^N/N!)\qquad(离域子系统)\tag{9.9.1}$$

$$A=-kT\ln q^N\qquad(定域子系统)\tag{9.9.2}$$

将 A 的上述关系式及 $p=-(\partial A/\partial V)_T=NkT(\partial\ln q/\partial V)_T$ 代入定义式 $G=A+pV$,可得

$$G=-kT\ln(q^N/N!)+NkTV(\partial\ln q/\partial V)_T\quad(离域子系统)\tag{9.9.3}$$

$$G=-kT\ln q^N+NkTV(\partial\ln q/\partial V)_T\quad(定域子系统)\tag{9.9.4}$$

同样方法可得

$$H=NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V+NkTV(\partial\ln q/\partial V)_T\tag{9.9.5}$$

这些关系概括起来有两个基本特点:一是复合函数中均包含有热力学能项,故复合函数值必与能量零点的选择有关;二是复合函数 A、G 中包含有熵,则离域子系统与定域子系统有着不同的函数关系。

2. 理想气体的标准摩尔吉布斯函数

理想气体的标准摩尔吉布斯函数 $G^\ominus_{m,T}$ 是计算理想气体平衡行为常用的一种热力学性质,表示单位物质的量的纯理想气体于温度 T、压力为 $p^\ominus=0.1$

MPa 时的吉布斯函数。

因 q_r, q_v, q_e 及 q_n 均与系统的体积 V 无关，故根据配分函数的析因子性质及式(9.5.11)，有 $(\partial \ln q/\partial V)_T = (\partial \ln q_t/\partial V)_T = V^{-1}$，将这一关系及斯特林公式 $\ln N! = N\ln N - N$ 代入离域子系统的吉布斯函数与配分函数的关系式(9.9.3)得

$$
\begin{aligned}
G_T &= -kT\ln(q^N/N!) + NkTV(\partial \ln q/\partial V)_T \\
&= -NkT\ln q + NkT\ln N - NkT + NkT \\
&= -NkT\ln(q/N)
\end{aligned}
\tag{9.9.6}
$$

因 $N = nL$，则

$$G_T = -nLkT\ln(q/N)$$

故理想气体的摩尔吉布斯函数为

$$G_{m,T} = G_T/n = -LkT\ln(q/N)$$

当 $p = 10^5$ Pa 时，理想气体的标准摩尔吉布斯函数为

$$G^{\ominus}_{m,T} = -RT\ln(q/N) \tag{9.9.7a}$$

再将上式中 q 以基态能级规定为零时的 q^0 表示，即得

$$G^{\ominus}_{m,T} = -RT\ln(q^0/N) + U_{0,m} \tag{9.9.7b}$$

式中 $U_{0,m}$ 即单位物质的量的纯理想气体温度降至 0 K 时的热力学能。该式即 $G^{\ominus}_{m,T}$ 的统计热力学表达式。

3. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数

将式(9.9.7b)移项整理可得

$$(G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m})/T = -R\ln(q^0/N) \tag{9.9.8}$$

等式左端 $(G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m})/T$ 称为**标准摩尔吉布斯自由能函数**[①]，其值可由物质于温度 T 及 0.1 MPa 压力时的 q^0 按上式求出。因各物质的 q^0 在 0.1 MPa 压力下还将随温度而变化，所以 $(G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m})/T$ 亦随温度而变化。由于 0 K 时物质的热力学能与焓近似相等，即 $U_{0,m} \approx H_{0,m}$，故吉布斯自由能函数也可用

① 按照国家标准，物理量 G 称为吉布斯函数，也可以称为吉布斯自由能，本书中称之为吉布斯函数。这里 $(G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m})/T$ 是标准摩尔吉布斯函数的一个函数，为了清楚起见，称之为标准摩尔吉布斯自由能函数。

$(G^{\ominus}_{m,T}-H_{0,m})/T$ 表示。吉布斯自由能函数是统计热力学中计算反应平衡常数需要的一种基础数据，文献中能查到某些常用物质在不同温度下的数值，示例于表 9.9.1。

表 9.9.1 某些气体物质的 $-\left(\frac{G^{\ominus}_{m,T}-U_{0,m}}{T}\right)$ 值

（单位：$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$）

物 质	298 K	500 K	1000 K	1500 K
H_2	102.28	117.24	137.09	149.02
O_2	176.09	191.24	212.24	225.25
CO	168.52	183.62	204.17	216.77
CO_2	182.37	199.56	226.51	244.79
CH_4	152.66	170.61	199.48	221.49
H_2O	155.67	172.91	196.85	211.87

例 9.9.1 已知 HI 的 $\Theta_r=9.0\ K$，$\Theta_v=3200\ K$，试求 500 K 时 HI 气体的标准摩尔吉布斯自由能函数。

解：由式(9.9.8)

$$(G^{\ominus}_{m,T}-U_{0,m})/T=-R\ln(q^0/N)$$

式中 q^0 是 $T=500\ K$，$p=1\times10^5\ Pa$ 及 $n=1\ mol$ 条件下的 $q^0_t\cdot q^0_r\cdot q^0_v$。HI 的摩尔质量 $M=127.91\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$，故分子质量 $m=M/L=2.1239\times10^{-25}\ kg$，HI 为异核双原子分子，其对称数 $\sigma=1$。将有关数据及条件分别代入式(9.5.11)、(9.5.16a)、(9.5.22)，得

$$q^0_t\approx q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{nRT}{p}$$

$$=\left[\frac{2\times3.1416\times2.1239\times10^{-25}kg\times1.3807\times10^{-23}J\cdot K^{-1}\times500\ K}{(6.6261\times10^{-34}J\cdot s)^2}\right]^{3/2}$$

$$\times\frac{1\ mol\times8.3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times500K}{1\times10^5\ Pa}$$

$$=1.2635\times10^{32}$$

$$q^0_r=q_r=T/\Theta_r\sigma=500/9.0=55.556$$

$$q^0_v=(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1}=(1-e^{-3200/500})^{-1}=1.0017$$

故
$$q^0=q^0_tq^0_rq^0_v=7.0314\times10^{33}$$

于是求得 500 K 时 HI 气体的标准摩尔吉布斯自由能函数：

$$(G^{\ominus}_{m,T}-U_{0,m})/T=-8.3145\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times\ln\frac{7.0314\times10^{33}}{6.0221\times10^{23}}$$

$$=-192.74\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

4. 理想气体的标准摩尔焓函数

若某物质在温度 T 下的标准摩尔焓为 $H^{\ominus}_{m,T}$，则 $(H^{\ominus}_{m,T}-U_{0,m})/T$ 就称为

物质的**标准摩尔焓函数**。标准摩尔焓函数也可用统计热力学的方法求出。它与温度 T、标准压力 $p^\ominus$时的配分函数 q^0 间的关系,可由式(9.9.5)导出。将前述的$(\partial\ln q/\partial V)_T=V^{-1}$代入该式,且 $n=N/L=1$ mol,

$$H_{\mathrm{m},T}^\ominus=H_T^\ominus/n=\{NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V+NkTV(\partial\ln q/\partial V)_T\}/n$$

$$=RT^2(\partial\ln q/\partial T)_V+RT \tag{9.9.9a}$$

又
$$H_{\mathrm{m},T}^\ominus=RT^2(\partial\ln q^0/\partial T)_V+U_0+RT \tag{9.9.9b}$$

则
$$(H_{\mathrm{m},T}^\ominus-U_{0,\mathrm{m}})/T=RT(\partial\ln q^0/\partial T)_V+R \tag{9.9.10}$$

同样,因为 0 K 时 $U_{0,\mathrm{m}}\approx H_{0,\mathrm{m}}$,故焓函数可近似表示为$(H_{\mathrm{m},T}^\ominus-H_{0,\mathrm{m}})/T$。焓函数也是计算理想气体化学平衡时需要的一种基础数据,主要用于计算化学反应在 0 K 时热力学能变化 $\Delta U_{0,\mathrm{m}}$(或者说是 $\Delta H_{0,\mathrm{m}}$)。文献中可以查到 298.15 K 时一些常用物质的$(H_{\mathrm{m},298\,\mathrm{K}}^\ominus-H_{0,\mathrm{m}})$值。示例于表 9.9.2。

表 9.9.2 298.15 K 时某些气体物质的$(H_{\mathrm{m},298\mathrm{K}}^\ominus-H_{0,\mathrm{m}})$值

物质	H_2	O_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
$\dfrac{H_{\mathrm{m},298\,\mathrm{K}}^\ominus-H_{0,\mathrm{m}}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	8.468	8.660	8.673	9.364	10.029	9.910

§9.10 理想气体反应的标准平衡常数

理想气体间进行的一个任意的化学反应

$$0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$$

当温度为 T 时,反应的标准平衡常数 $K^\ominus$表示为

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m},T}^\ominus=-RT\ln K^\ominus$$

式中 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m},T}^\ominus$为温度 T 时反应的标准摩尔吉布斯函数变,即

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^\ominus=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}G_{\mathrm{m,B}}^\ominus$$

故
$$-RT\ln K^\ominus=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}G_{\mathrm{m,B}}^\ominus$$

$$=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}(G_{\mathrm{m,B}}^\ominus-U_{0,\mathrm{m,B}})+\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}U_{0,\mathrm{m,B}}$$

则
$$-\ln K^\ominus=\frac{1}{R}\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\left(\frac{G_{\mathrm{m,B}}^\ominus-U_{0,\mathrm{m,B}}}{T}\right)+\frac{1}{RT}\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}U_{0,\mathrm{m,B}}$$

$$=\frac{1}{R}\Delta_r\left(\frac{G_m^\ominus-U_{0,m}}{T}\right)+\frac{1}{RT}\Delta_r U_{0,m} \tag{9.10.1}$$

式中 $\Delta_r(G_m^\ominus-U_{0,m})/T$ 为反应的标准摩尔吉布斯自由能函数变：

$$\Delta_r(G_m^\ominus-U_{0,m})/T=\sum_B \nu_B(G_{m,B}^\ominus-U_{0,m,B})/T \tag{9.10.2}$$

$\Delta U_{0,m}$是单位反应进度在 0 K 时的热力学能变化：

$$\Delta_r U_{0,m}=\sum_B \nu_B U_{0,m,B} \tag{9.10.3}$$

理想气体化学反应的 $\Delta_r(G_m^\ominus-U_{0,m})/T$ 可以从吉布斯自由能函数表中的数据进行计算 $\Delta_r U_{0,m}$值可由 298.15 K 时的$(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m})$表进行计算。因为

$$\Delta_r U_{0,m}=\Delta_r H_{m,298K}^\ominus-\Delta_r(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m}) \tag{9.10.4}$$

式中 $\Delta_r H_{m,298K}^\ominus$为 298.15 K 时标准摩尔反应焓变，可由该温度下各物质的标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓求得，而

$$\Delta_r(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m})=\sum_B \nu_B(H_{m,298K,B}^\ominus-U_{0,m,B}) \tag{9.10.5}$$

例 9.10.1 利用表 9.9.1 及表 9.9.2 的数据，计算 1000 K 时下列反应的标准平衡常数 $K^\ominus$。

$$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

解： 由表 9.9.1、表 9.9.2 及上册附录可得下表所示数据：

物质	$\left(\frac{G_m^\ominus-U_{0,m}}{T}\right)_{1000K}/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	$\frac{H_{m,298K}^\ominus-H_{0,m}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_{m,298K}^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$
$CO_2(g)$	226.51	9.364	-393.15
$H_2(g)$	137.09	8.468	0
$CO(g)$	204.16	8.673	-110.52
$H_2O(g)$	196.85	9.910	-241.82

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,298K}^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,298K,B}^\ominus \\ &= [-(-110.52)-(-241.82)+(-393.15)+0]\ kJ\cdot mol^{-1} \\ &= -41.17\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由式(9.10.5)可得

$$\begin{aligned}\Delta_r(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m}) &= \sum_B \nu_B(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m}) \\ &= (-8.673-9.910+9.364+8.468)\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$= -0.751 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将上面两计算结果代入式(9.10.4),得

$$\begin{aligned}\Delta_r U_{0,m} &= \Delta_r H^{\ominus}_{m,298K} - \Delta_r(H^{\ominus}_{m,298K} - U_{0,m}) \\ &= \{-41.17 - (-0.751)\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -40.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由式(9.10.2)得 1000 K 时反应的标准摩尔吉布斯自由能函数变为

$$\begin{aligned}\Delta_r\left(\frac{G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m}}{T}\right)_{1000K} &= \sum_B \nu_B\left(\frac{G^{\ominus}_{m,T,B} - U_{0,m,B}}{T}\right)_{1000K} \\ &= \{-(-204.16) - (-196.85) + (-226.51) \\ &\quad + (-137.09)\} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 37.41 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

将 $\Delta_r U_{0,m}$及 1000 K 下的 $\Delta_r(G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m})/T$ 值代入式(9.10.1)得

$$\begin{aligned}-\ln K^{\ominus} &= \frac{1}{R}\Delta_r\left(\frac{G^{\ominus}_{m,T} - U_{0,m}}{T}\right)_{1000K} + \frac{1}{RT}\Delta_r U_{0,m} \\ &= (37.41/8.3145) - [40420/(8.3145\times 1000)] \\ &= \quad 0.3619\end{aligned}$$

故 $\qquad K^{\ominus} = 1.436$

在某些理论计算中,常要用到以平衡系统中各组分的粒子数 N_B 表示的平衡常数 K_N 和以平衡系统中各组分单位体积中的粒子数(即数浓度)C_B 表示的平衡常数 K_C。

以各组分粒子数表示的平衡常数的定义式为

$$K_N \overset{\text{def}}{=\!=} \prod_B N_B^{\nu_B} \tag{9.10.6}$$

将理想气体 B 的吉布斯函数式(9.9.6)$G_B = -N_B kT\ln(q_B/N_B)$除以 B 的粒子数即得组分 B 平均每个粒子的吉布斯函数,这里以 $\bar{\mu}_B$ 表示,即

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_B &= G_B/N_B = -kT\ln(q_B/N_B) \\ &= -kT\ln\{(q_B^0/N_B)e^{-\varepsilon_{0,B}/kT}\}\end{aligned} \tag{9.10.7}$$

对于理想气体间的化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

达平衡时,根据第五章,应有

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B G_{m,B} = 0$$

$G_{m,B}$为组分 B 的摩尔吉布斯函数。将此式除以 L,即得

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} = 0$$

这里 μ_{B} 是组分 B 平均每个粒子的吉布斯函数。于是将式(9.10.7)代入上式，得

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} = -kT \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \ln\{(q_{\mathrm{B}}^{0}/N_{\mathrm{B}}) e^{-\varepsilon_{0,\mathrm{B}}/kT}\} = 0$$

即
$$\sum_{\mathrm{B}} \ln\{(q_{\mathrm{B}}^{0}/N_{\mathrm{B}}) e^{-\varepsilon_{0,\mathrm{B}}/kT}\}^{\nu_{\mathrm{B}}} = \ln \prod_{\mathrm{B}} (q_{\mathrm{B}}^{0,\nu_{\mathrm{B}}} e^{-\nu_{\mathrm{B}}\varepsilon_{0,\mathrm{B}}/kT}) - \ln \prod_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}} = 0$$

最后得

$$K_N = \prod_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}} = \left(\prod_{\mathrm{B}} q_{\mathrm{B}}^{0\nu_{\mathrm{B}}}\right) e^{-\Delta_r \varepsilon_0/kT} \tag{9.10.8}$$

其中

$$\Delta_r \varepsilon_0 = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \varepsilon_{0,\mathrm{B}} \tag{9.10.9}$$

例如，对于反应

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$$

$$K_N = \frac{N_{\mathrm{L}}^{l} N_{\mathrm{M}}^{m}}{N_{\mathrm{A}}^{a} N_{\mathrm{B}}^{b}} = \frac{q_{\mathrm{L}}^{0l} q_{\mathrm{M}}^{0m}}{q_{\mathrm{A}}^{0a} q_{\mathrm{B}}^{0b}} e^{-\Delta_r \varepsilon_0/kT}$$

$$\Delta_r \varepsilon_0 = -a\varepsilon_{0,\mathrm{A}} - b\varepsilon_{0,\mathrm{B}} + l\varepsilon_{0,\mathrm{L}} + m\varepsilon_{0,\mathrm{M}}$$

单位体积中的分子数，即**分子浓度**定义如下：

$$C_{\mathrm{B}} \stackrel{\mathrm{def}}{=} N_{\mathrm{B}}/V \tag{9.10.10}$$

以各组分的分子浓度表示的平衡常数定义为

$$K_C \stackrel{\mathrm{def}}{=} \prod_{\mathrm{B}} C_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{9.10.11}$$

将上述表达式结合式(9.10.8)得

$$K_C = \prod_{\mathrm{B}} C_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}} = \left\{\prod_{\mathrm{B}} (q_{\mathrm{B}}^{0}/V)^{\nu_{\mathrm{B}}}\right\} e^{-\Delta_r \varepsilon_0/kT} \tag{9.10.12a}$$

式中 q_{B}^{0}/V 称为平衡条件下，单位体积中组分 B 的配分函数，以 q_{B}^{*} 表示。由于理想气体的全配分函数 q_{B}^{0} 正比于系统的体积 V，故 q_{B}^{*} 就只与粒子的性质和温度有关，它不再与系统体积有任何函数关系了。引入 q_{B}^{*} 后，平衡常数 K_C 可表示为

$$K_C=\prod_B C_B^{\nu_B}=\left(\prod_B q_B^{*\,\nu_B}\right)e^{-\Delta_r\varepsilon_0/kT} \tag{9.10.12b}$$

例如上述反应

$$K_C=\frac{q_L^{*\,l}q_M^{*\,m}}{q_A^{*\,a}q_B^{*\,b}}e^{-\Delta_r\varepsilon_0/kT}$$

$\Delta_r\varepsilon_0$ 所代表的意义前已说明。

物质的量浓度 c_B 与分子浓度 C_B 间的关系为

$$c_B=C_B/L$$

于是可以得到

$$\begin{aligned}K_c&=\frac{(q_L^*/L)^l(q_M^*/L)^m}{(q_A^*/L)^a(q_B^*/L)^b}e^{-\Delta_r\varepsilon_0/kT}\\&=\frac{q_L^{*\,l}q_M^{*\,m}}{q_A^{*\,a}q_B^{*\,b}}\cdot L^{-\sum\nu_B}e^{-\Delta_r\varepsilon_0/kT}\end{aligned} \tag{9.10.13}$$

即
$$K_c=K_C L^{-\sum\nu_B} \tag{9.10.14}$$

由于 $\Delta_r L\varepsilon_0=\Delta_r U_{0,m}=\sum_B\nu_B U_{0,m,B}$，$Lk=R$，故式(9.10.8)、式(9.10.12a)和式(9.10.13)中 $\Delta_r\varepsilon_0/kT$ 均可用 $\Delta_r U_{0,m}/RT$ 代替。

§9.11 系综理论简介

在前面各节中，我们利用独立子系统中粒子间无相互作用这一性质，将系统定态薛定谔方程的解用单个粒子定态薛定谔方程的解表示出来，给出了系统中 N 个粒子在粒子各能级上分布这一概念。通过摘取最大项原理，导出了最概然分布——玻耳兹曼分布。对处于平衡态的热力学系统，理论证明可以用玻耳兹曼分布来代替系统的总的分布，并以此来计算系统的各种平衡态热力学性质。但这种处理方法不能用于相依子系统，因为粒子间相互作用的存在将导致系统的薛定谔方程不可分离。

考察系统热力学量的实际测量过程，对处于一定条件下的系统的热力学量进行连续的测量，其最后的结果是一系列测量结果对时间的平均，称为时间平均。同样的测量可以通过下列方式来实现：①复制在宏观热力学的水平上与实际系统完全相同的 $\mathcal{A}$ 个系统（或称为标本系统）以构成系综；②对该系综的每个标本系统进行相同的测量，然后将测量结果对构成系综的所有系统求平均，其结果称为系综平均。显然，对系综求平均要比对时间求平均简单得多。问题是这

两种平均是否相同?

统计热力学第一假定:只要系综各系统的热力学状态和所处的环境与实际系统的相同,系统力学量 $\hat{O}$ 对时间的平均与其对系综的平均($\mathcal{N}\to\infty$)相等。

这一假定保证了我们可用系综平均来代替时间平均。

简单地说,所谓**系综**就是 $\mathcal{N}$($\mathcal{N}\to\infty$)个热力学状态和所处的环境与实际系统的相同的系统的集合。根据系统性质的不同,系综主要划分为:

(1) **正则系综**,实际系统为封闭、等温的(粒子数 N、体积 V 和温度 T 确定)。

(2) **微正则系综**,实际系统为隔离的(粒子数 N、体积 V 和能量 U 确定)。

(3) **巨正则系综**,实际系统为开放、等温的(化学势 μ、体积 V 和温度 T 确定)。

实际系统可以包含多个组分,这时 N 代表 N_1、N_2 等,μ 代表 μ_1、μ_2 等。

第一假定指出可用系综平均计算系统的热力学性质,但并没有给出具体计算系综平均的方法。

首先考虑一个总粒子数为 N,总能量为 U,体积为 V 的隔离系统。根据前面的讨论,U 为该系统哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征值,系统所允许的量子态均为对应于本征值 U 的简并态。我们没有理由认为系统处于某些量子态的概率大于处于其它量子态的概率,因此有下面的统计热力学第二假定。

统计热力学第二假定:对于微正则系综($\mathcal{N}\to\infty$),系统在所组成隔离系统各量子态上的分布是均匀的。换言之,从系综中随机地选择一个系统,该系统处于某特定量子态的概率与处于所有其它各允许量子态的概率相同。

统计热力学就是建立在这两个基本假定之上的。下面以正则系综为例,简单介绍系综理论处理问题的思路。

考察由粒子数为 N,体积为 V,温度为 T 的系统组成的系综($\mathcal{N}\to\infty$)。由于系统为非隔离的,不能直接应用第二假定。解决的方法是将系综改造为一个总粒子数为 $N_t=\mathcal{N}N$,总体积为 $V_t=\mathcal{N}V$,总能量为 E_t 的"超"隔离系统。首先将上述定义的 $\mathcal{N}$ 个系统堆积在一起,系统之间用导热壁隔开,并将其置于温度为 T 的恒温槽中。待达到热平衡后,再将其用刚性绝热壁与恒温槽分离就得到了所要求的"超"隔离系统,如图 9.11.1 所示。对于该系综中的某一特定系统,其余 $\mathcal{N}-1$ 个系

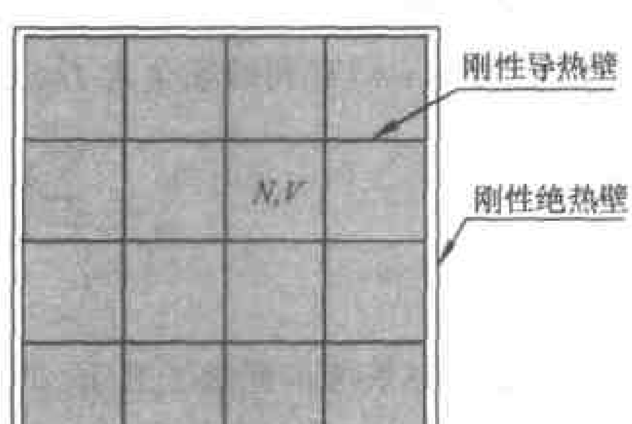


图 9.11.1　$\mathcal{N}$ 个粒子数为 N,体积为 V 的系统组成的"超"隔离系统(系综)

统起恒温槽的作用。

设所得“超”隔离系统的哈密顿算符为$\hat{\mathcal{H}}_{(系综)}$，其可以表示为

$$\hat{\mathcal{H}}_{(系综)} = \sum_{i=1} \hat{H}_{i(系统)} + \text{“相互作用项”} \tag{9.11.1}$$

由于系统间热传导引起的“相互作用项”可以忽略，因此，“超”隔离系统的薛定谔方程的解可由组成系统的薛定谔方程

$$\hat{H}_{i(系统)}\psi_{i(系统)} = E_i\psi_{i(系统)} \tag{9.11.2}$$

的解表出。类似于对独立子系统的讨论，对于正则系综有

$$E_{(系综)} = \sum_i n_i E_{i(系统)} \tag{9.11.2a}$$

$$\mathcal{N}_t = \sum_i n_i \tag{9.11.2b}$$

式中 $n_i(i=1,2,\cdots)$为系综中系统在能级 $E_i(i=1,2,\cdots)$上的分布数。

要求系综平均，首先要知道系综中系统占据量子态 E_i 的概率。假设 E_i 为非简并的，对应于某一特定的分布 $n(n_1,n_2,\cdots)$，该概率为$\frac{n_j}{\mathcal{N}}$。显然，对不同的分布，其具有不同的数值。因此，如果对所有可能的分布能够求得量子态 E_j 的平均占据数 $\bar{n}_j$，问题就得到了解决。

由于系综中的系统是可区分的，对应于某一特定的分布 $n(n_1,n_2,\cdots)$，系综的量子态数为

$$\Omega_t(n) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \tag{9.11.3}$$

对应于所有可能的分布，系综的总量子态数为 $\sum_n \Omega_t(n)$。由于所有的量子态为等概率的，对 $n_j(n)$有利的场合为 $\Omega_t(n)$，因此，

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_n n_j(n)\Omega_t(n)}{\sum_n \Omega_t(n)} \tag{9.11.4}$$

从而得到系综中系统占据量子态 E_j 的概率为

$$P_j = \frac{\bar{n}_j}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}}\frac{\sum_n n_j(n)\Omega_t(n)}{\sum_n \Omega_t(n)} \tag{9.11.5}$$

显然 $\sum_j P_j = 1$，满足对概率的要求。能量和压力的系综平均值分别为

$$\bar{E} = \sum_j P_j E_j \tag{9.11.6}$$

$$\bar{p} = \sum_j P_j p_j \tag{9.11.7}$$

对于保守系统，压力和能量间存在下述关系：

$$p_j = -\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \tag{9.11.8}$$

与对独立子系统的处理完全一样，用最概然分布 $n^*(n_1^*, n_2^*, \cdots)$ 代替总的分布，得到

$$P_j = \frac{n_j^*}{\mathcal{N}} = \frac{\mathrm{e}^{-E_j(N,V)/kT}}{\sum_j \mathrm{e}^{-E_j(N,V)/kT}} \tag{9.11.9}$$

上式分母称为正则系综配分函数，用 $Q(N,V,T)$ 表示。如果能级 $E_i(N,V)$ 简并度为 $\omega_i(N,V)$，合并 $Q(N,V,T)$ 中的相同项，则

$$Q(N,V,T) = \sum_{\substack{j \\ 量子态}} \mathrm{e}^{-E_j(N,V)/kT} = \sum_{\substack{i \\ 能级}} \omega_i(N,V)\mathrm{e}^{-E_i(N,V)/kT} \tag{9.11.10}$$

得到亥姆霍兹函数 $A(N,V,T)$ 与配分函数 $Q(N,V,T)$ 间的关系：

$$A(N,V,T) = -kT\ln Q(N,V,T) \tag{9.11.11}$$

其它热力学函数可以通过热力学关系式用 $A(N,V,T)$ 对各变量的导数表示。

对其它类型系综的处理，其思路与对正则系综的处理一样，只是对分布数的限制条件不同，从而导致不同的配分函数表达式，这里就不一一赘述了。

综上所述：① 利用系综理论处理问题，统计概念更为明确；② 由于系综配分函数 $Q(N,V,T)$ 中的 $E_i(N,V)$ 为系统的能级，因此，利用系综理论既可处理独立子系统又可处理相依子系统。

习　题

9.1　按照能量均分定律，每摩尔气体分子在各平动自由度上的平动能为 $RT/2$。现有 1 mol CO 气体于 0℃，101.325 kPa 条件下置于立方容器中，试求：

(1) 每个 CO 分子的平均动能 ε；

(2) 能量与此 ε 相当的 CO 分子的平动量子数平方和 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$。

答：(1) 5.658×10^{-21} J；(2) 3.811×10^{20}

9.2　某平动能级的 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$，试求该能级的统计权重。

答：$g=6$

9.3　气体 CO 分子的转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\mathrm{kg\cdot m^2}$，试求转动量子数 J 为 4 与 3 的两能级的能量差 $\Delta\varepsilon$，并求 $T=300$ K 时的 $\Delta\varepsilon/kT$。

答：$\Delta\varepsilon=3.068\times10^{-22}$ J；$\Delta\varepsilon/kT=7.405\times10^{-2}$

***9.4**　三维简谐振子的能级公式为

$$\varepsilon(s)=(s+\frac{3}{2})h\nu$$

式中 s 为振动量子数，即

$$s=v_x+v_y+v_z=0,1,2,3,\cdots$$

试证明能级 $\varepsilon(s)$ 的统计权重 $g(s)$ 为

$$g(s)=\frac{1}{2}(s+2)(s+1)$$

提示：此题中 $g(s)$ 相当于 s 个无区别的球放在 x,y,z 三个不同的盒子中，每个盒子容纳的球数不受限制的放置方式数。

9.5　某系统由 3 个一维谐振子组成，分别围绕着 A,B,C 三个定点作振动，总能量为 $11h\nu/2$。试列出该系统各种可能的能级分布方式。

答：Ⅰ：$n_0=2,n_4=1$；Ⅱ：$n_0=1,n_2=2$；Ⅲ：$n_0=1,n_1=1,n_3=1$；Ⅳ：$n_1=2,n_2=1$

9.6　计算上题中各种能级分布方式拥有的微态数及系统的总微态数。

答：$W_{\mathrm{I}}=3$；$W_{\mathrm{II}}=3$；$W_{\mathrm{III}}=6$；$W_{\mathrm{IV}}=3$；$\Omega=15$

9.7　设有三个穿绿色、二个穿灰色和一个穿蓝色制服的军人一起列队，试求：

(1) 有多少种队形？

(2) 若穿绿色制服者可有三种肩章、穿灰色制服者可有两种肩章，穿蓝色制服者可有四种肩章，均可任取一种配带，求队形数。

答：(1)60；(2)25 920

9.8　在一个猴舍中有三只金丝猴和二只长臂猿。金丝猴有红、绿两种帽子可任戴一种，长臂猿有黄、灰和黑三种帽子可任戴一种。试问陈列于该猴舍中的猴子能出现几种不同的陈列情况？

答：24

9.9　两种颜色不同的八个球分别放在两个不同的盒子中，每个盒子各放四个球，颜色不限。现有四个白球与四个红球，试求有几种不同的放置方式。

答：5

9.10　在体积为 V 的立方形容器中有极大数目的三维平动子，其 $h^2/8mV^{2/3}=0.1kT$。试计算该系统在平衡情况下，$(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=14$ 的平动能级上粒子的分布数 n 与基态能级的分布数 n_0 之比。

答：$n/n_0=1.997$

9.11　若将双原子分子看作一维谐振子，则气体 HCl 分子与 I_2 分子的振动能级间隔分别是 5.94×10^{-20} J 和 0.426×10^{-20} J。在 25 ℃时，试分别计算上述两种分子在相邻两振动

能级上分布数之比

答：$(n_{J=1}/n_J)_{HCl}\approx 0$；$(n_{J=1}/n_J)_{I_2}=0.3554$

*9.12　试证明离域子系统的平衡分布与定域子系统同样符合玻耳兹曼分布，即

$$n_i=\frac{N}{q}g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

9.13　温度为 T 的某理想气体，分子质量为 m。按下列情况分别写出分子的平动配分函数的计算式：

(1) 1 cm^3 气体；

(2) 101.325 kPa 下 1 mol 气体；

(3) 压力为 p、分子数为 N 的气体。

答：(1) $q_t=2.778\times10^{60}(m/kg)^{3/2}(T/K)^{3/2}$

(2) $q_t=2.279\times10^{62}(m/kg)^{3/2}(T/K)^{3/2}$

(3) $q_t=3.8347\times10^{43}N(m/kg)^{3/2}(T/K)^{5/2}/(p/Pa)$

9.14　2 mol N_2 置于一容器中，$T=400$ K，$p=50$ kPa，试求容器中 N_2 分子的平动配分函数。

答：2.9656×10^{31}

9.15　试分别计算 300 K、101.325 kPa 下气体氩与氢分子平动运动的 e^{α} 值，以说明离域子系统通常能够符合 $n_i\ll g_i$。（e^{α} 的含义见式(9.4.6)。）

答：氩 $e^{\alpha}=9.913\times10^{-8}$；氢 $e^{\alpha}=8.746\times10^{-6}$

9.16　能否断言：粒子按能级分布时，能级愈高，则分布数愈小。试计算 300 K 时 HF 分子按转动能级分布时各能级的有效状态数，以验证上述结论之正误。已知 HF 的转动特征温度 $\Theta_r=30.3$ K

答：不能断言

9.17　试用各转动能级有效状态数直接求和法以计算上题中 HF 于 300 K 时的转动配分函数，并与积分法求得的转动配分函数进行对比。

答：求和法 $q_r=10.24$；积分法 $q_r=9.901$

9.18　已知气体 I_2 相邻振动能级的能量差 $\Delta\varepsilon=0.426\times10^{-20}$ J，试求 300 K 时 I_2 分子的 Θ_v、q_v、q_v^0 及 f_v^0。

答：$\Theta_v=308.5$ K；$q_v=0.9309$；$q_v^0=f_v^0=1.557$

9.19　设有 N 个振动频率为 ν 的一维谐振子组成的系统，试证明其中能量不低于 $\varepsilon(v)$ 的粒子总数为 $Ne^{-vh\nu/kT}$，其中 v 为振动量子数。

9.20　Cl_2 及 CO 分子的振动特征温度分别为 810 K 及 3070 K，试分别计算 300 K 时两种气体分子的振动对摩尔定容热容的贡献，并求该温度下 Cl_2 的 $C_{V,m}$ 值。

答：$C_{V,v}(Cl_2)=4.68\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；$C_{V,v}(CO)\approx0$

$C_{V,m}=25.47\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

9.21　试求 25℃时氩气的标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}(298.15\ K)$

答：$154.8\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

9.22 CO的转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\mathrm{kg\cdot m^2}$，振动特征温度 $\Theta_v=3084\ \mathrm{K}$，试求25 ℃时CO的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$。

答：$197.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

9.23 N_2 与CO的相对分子质量非常相近，转动惯量的差别也极小，在25℃时振动与电子运动均处于基态。但是 N_2 的标准摩尔熵为 $191.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，而CO的为 $197.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，试分析其原因。

9.24 试证明：含有 N 个粒子的离域子系统于平衡时，

(1) $A=-kT\ln\dfrac{q^N}{N!}$

(2) $G=-kT\ln\dfrac{q^N}{N!}+NkTV\left(\dfrac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_T$

9.25 试由 $\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-p$ 导出理想气体服从 $pV=NkT$。

9.26 用标准摩尔吉布斯自由能函数及标准摩尔焓函数计算下列合成氨反应在1000 K时的标准平衡常数。

$$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

已知数据如下：

物 质	$-\left(\dfrac{G_{m,T}^\ominus-U_{0,m}}{T}\right)_{1000K}\Big/\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$(H_{m,298K}^\ominus-U_{0,m})/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$N_2(g)$	198.054	8.669
$H_2(g)$	137.093	8.468
$NH_3(g)$	203.577	9.916

$\Delta_f H_m^\ominus(NH_3, 298.15\ \mathrm{K})=-46.11\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

答：3.255×10^{-7}

9.27 已知下列化学反应于25 ℃时的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus/T=-493.017\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，

$$2H_2(g)+S_2(g)\longrightarrow 2H_2S(g)$$

有关物质的标准摩尔吉布斯自由能函数如下表所示：

T/K	$-\dfrac{G_{m,T}^\ominus-U_{0,m}}{T}\Big/\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$		
	$H_2(g)$	$S_2(g)$	$H_2S(g)$
298.15	102.349	197.770	172.381
1000	137.143	236.421	214.497

试求：

(1) $\Delta U_{0,m}$；

(2) 1000 K时上述反应的标准平衡常数 $K^\ominus$。

答：(1) $-164.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；(2) 20363

第十章 界面现象

自然界中的物质一般以气、液、固三种相态存在。三种相态相互接触可以产生五种界面：气－液、气－固、液－液、液－固、固－固界面。**界面**即两相的接触面。一般常把与气体接触的界面称为**表面**，如气－液界面常称为液体表面，气－固界面常称为固体表面。

界面并不是两相接触的几何面，它有一定的厚度，故有时又将界面称为**界面相**。界面的结构和性质与相邻两侧的体相不同，这一点已被许多研究者证明。自然界中的许多现象都与界面的特殊性质有关，例如，在光滑玻璃上的微小汞滴会自动呈球形；脱脂棉易于被水润湿；水在玻璃毛细管中会自动上升；固体表面会自动地吸附其它物质；微小的液滴易于蒸发等等。

在前面的讨论中，没有考虑界面的因素，这是因为在一般情况下，界面的质量和性质与体相相比，可忽略不计。但是，当物质被高度分散时，界面的作用则很明显。例如，直径 1 cm 的球形液滴，表面积是 3.1416 cm^2；当将其分散成 10^{18} 个直径为 10 nm 的圆球形小液滴时，其总表面积可高达 314.16 m^2，是原来的 10^6 倍。这就成为一个不可忽视的因素了。由此可知，对一定量的物质而言，分散度越高，其表面积就越大，表面效应也就越明显。

物质的分散度用**比表面积** a_s 表示，其定义为物质的表面积 A_s 与其质量 m 之比，即

$$a_s = A_s / m \tag{10.0.1}$$

单位为 $m^2 \cdot kg^{-1}$。

对于水滴，若近似认为其室温下的密度为 1 $g \cdot cm^{-3}$，则上述两种情况下水的比表面积分别约为 5 $cm^2 \cdot g^{-1}$ 及 500 $m^2 \cdot g^{-1}$。此外，还有一类多孔固体具有很高的比表面积，如多孔硅胶、分子筛、活性炭等。多孔硅胶的比表面积可达 300～700 $m^2 \cdot g^{-1}$左右，活性炭可高达 1000～2000 $m^2 \cdot g^{-1}$。此时表面性质非常突出。

在处理分散度很高的物质时，如不考虑其界面的特殊性，将会导致错误的结论。本章就是应用物理化学的基本原理，对界面的特殊性质及现象进行讨论和分析。

§10.1　界面张力

1. 液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数

物质表面层中的分子与体相中的分子二者所处的力场是不同的。以与饱和蒸气相接触的液体表面分子与内部分子受力情况为例，如图 10.1.1 所示。

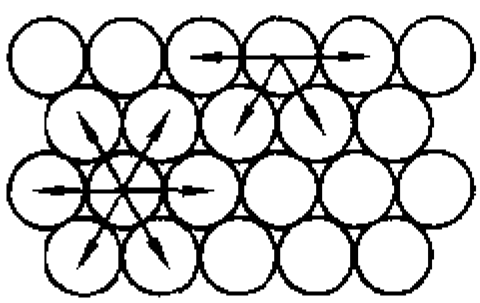


图 10.1.1　液体表面分子与内部分子受力情况差别示意图

在液体内部的任一分子，皆处于同类分子的包围之中，平均来看，该分子与其周围分子间的吸引力是球形对称的，各个相反方向上的力彼此相互抵消，其合力为零，故液体内部的分子可以无规则的运动而不消耗功。然而表面层中的分子，则处于力场不对称的环境中。液体内部分子对表面层中分子的吸引力，远远大于液面上蒸气分子对它的吸引力，使表面层中的分子恒受到指向液体内部的拉力，因而液体表面的分子总是趋于向液体内部移动，力图缩小表面积。液体表面就如同一层绷紧了的富于弹性的橡皮膜。这就是为什么小液滴总是呈球形，肥皂泡要用力吹才能变大的原因：因为球形表面积最小，扩张表面就需要对系统作功。

假如用细钢丝制成一个框架，如图 10.1.2 所示，其一边是可自由活动的金属丝。将此丝固定后使框架蘸上一层肥皂膜。若放松金属丝，肥皂膜会自动收缩以减小表面积。这时欲使膜维持不变，需在金属丝上施加一相反的力 F，其大小与金属丝的长度 l 成正比，比例系数以 γ 表示，因膜有两个表面，故可得

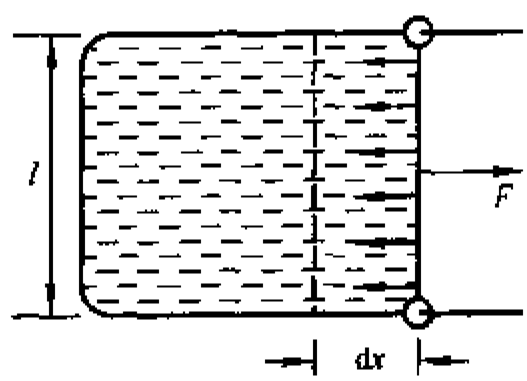


图 10.1.2　表面功示意图

$$F = 2\gamma l \qquad (10.1.1a)$$

即

$$\gamma = \frac{F}{2l} \qquad (10.1.1b)$$

γ 即**表面张力**，它可看成是引起液体表面收缩的单位长度上的力，其单位为 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$。

我们也可以从另一角度来看 γ。若使图 10.1.2 中液膜的面积增大 $\mathrm{d}A_s$，则需抵抗力 F 使金属丝向右移动 $\mathrm{d}x$ 距离而作非体积功——**表面功**。在可逆条件下应忽略摩擦力，故可逆表面功为

$$\delta W'_r = F\mathrm{d}x = 2\gamma l\mathrm{d}x = \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.2}$$

式中 $\mathrm{d}A_s = 2l\mathrm{d}x$ 为增大的液体表面积，上式可改写为

$$\gamma = \delta W'_r / \mathrm{d}A_s \tag{10.1.3}$$

所以 γ 亦表示为使液体增加单位表面时环境所需作的可逆功，单位为 $\mathrm{J\cdot m^{-2}}$。

由于恒温恒压下，可逆非体积功等于系统的吉布斯函数变，即

$$\delta W'_r = \mathrm{d}G_{T,p} = \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.4}$$

故

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p} \tag{10.1.5}$$

由式(10.1.5)可知，γ 又等于系统增加单位面积时所增加的吉布斯函数，所以 γ 也称为**表面吉布斯函数**，单位为 $\mathrm{J\cdot m^{-2}}$。

表面张力、单位面积的表面功、单位面积的表面吉布斯函数三者虽为不同的物理量，但它们的数值和量纲却是等同的，因为 $1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{N\cdot m}$，故 $1\ \mathrm{J\cdot m^{-2}} = 1\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。三者的单位皆可化为 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

上面讲的是液体的表面张力。与之类似，其它界面，如固体表面、液－液界面、液－固界面等由于界面层分子受力不对称，也同样存在着**界面张力**。

2. 热力学公式

§4.2 曾推导出多组分多相系统的热力学公式(4.2.7)～式(4.2.10)。这四个公式的变量除了 T, p, S, V 外，只有各个相中各物质的量 $n_{\mathrm{B}(\alpha)}$，而未考虑相界面面积 A_s。

若再将相界面面积 A_s 作为变量，先考虑系统内只有一个相界面，则相应的热力学公式为

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_\alpha \sum_\mathrm{B} \mu_{\mathrm{B}(\alpha)}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}(\alpha)} + \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.6}$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_\alpha \sum_\mathrm{B} \mu_{\mathrm{B}(\alpha)}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}(\alpha)} + \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.7}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_\alpha \sum_\mathrm{B} \mu_{\mathrm{B}(\alpha)}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}(\alpha)} + \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.8}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_\alpha \sum_\mathrm{B} \mu_{\mathrm{B}(\alpha)}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}(\alpha)} - \gamma\mathrm{d}A_s \tag{10.1.9}$$

式中，

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_{\mathrm{B}(\alpha)}} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_{\mathrm{B}(\alpha)}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p,n_{\mathrm{B}(\alpha)}} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_{\mathrm{B}(\alpha)}} \tag{10.1.10}$$

下角标中 $n_{B(\alpha)}$ 表示各相中各物质的物质的量均不变。

此式中第一个等式表明界面张力 γ 等于恒温恒压、各相中各物质的物质的量不变，增加单位界面面积时所增加的吉布斯函数，其余三个等式的意义类似，不再叙述。

在恒温恒压、各相中各物质的物质的量不变时，由式(10.1.6)得

$$dG=\gamma dA_s \tag{10.1.11a}$$

此式表明在上述条件下由于相界面面积变化而引起系统的吉布斯函数变，因这一变化反映在界面上，也称为界面吉布斯函数变，并用 dG^s 表示。

在上述条件下积分，界面面积自 0 至 A_s，当界面张力不变时，得

$$G^s=\gamma A_s \tag{10.1.11b}$$

当系统内有多个界面，若界面 i 的界面张力为 γ^i、界面面积为 A_s^i，则有

$$G^s=\sum_i \gamma^i A_s^i \tag{10.1.12}$$

这说明在一定温度、压力下，系统的总界面吉布斯函数等于系统内各界面张力与其界面面积的乘积之和。

根据吉布斯函数判据可知：在恒温恒压条件下，系统总界面吉布斯函数减少的过程为自发过程。例如，液体对固体的润湿(见§10.4)，小液滴聚集成大液滴(为表面张力不变时表面面积减少的过程)，多孔固体表面吸附气体(为界面面积不变下界面张力减小的过程)等等。

可见，总界面吉布斯函数减少是很多界面现象产生的热力学原因。

3. 界面张力及其影响因素

界面张力取决于界面的性质，凡能影响物质性质的因素，对界面张力均有影响，现分述如下。

(1) 界面张力与物质的本性有关 不同的物质，分子之间的作用力不同，对界面上的分子影响不同。

以液体表面为例，通常气相是空气或液体本身的蒸气，或被液体蒸气饱和了的空气。一般情况下，气相对液体的表面张力影响不大。而不同液体表面张力之间的差异主要是由于液体分子之间的作用力不同而造成的。一般说来，极性液体，例如水，有较大的表面张力，而非极性液体的表面张力则较小。另外，熔融的盐以及熔融的金属，分子间分别以离子键和金属键相互作用，故它们的表面张力也很高。表 10.1.1 给出了一些物质在实验温度下呈液态时的表面张力。

表 10.1.1 某些液态物质的表面张力

物质	t/℃	γ/mN·m^{-1}
正己烷	20	18.4
正辛醇	20	21.8
乙醇	20	22.3
乙醚	25	26.43
H_2O	20	72.75
NaCl	803	113.8
LiCl	614	137.8
Na_2SiO_3(水玻璃)	1000	250
FeO	1427	582
Al_2O_3	2080	700
Ag	1100	878.5
Cu	1083	1300
Pt	1773.5	1800

固体分子间的相互作用力远大于液体的，所以固体物质一般要比液体物质具有更高的表面张力。表 10.1.2 为一些固体物质在实验温度下的表面张力。

表 10.1.2 一些固态物质的表面张力

物质	气氛	t/℃	γ/mN·m^{-1}
铜	Cu 蒸气	1050	1670
银	—	750	1140
锡	真空	215	685
苯	—	5.5	52 ± 7
冰	—	0	120 ± 10
氧化镁	真空	25	1000
氧化铝	—	1850	905
云母	真空	20	4500
石英(1010 晶面)	—	− 196	1030

一种液体与不互溶的其它液体形成液－液界面时，因界面层分子所处的力场取决于两种液体，故不同的液－液界面的界面张力不同。20 ℃ 时某些液－液界面的界面张力见表 10.1.3。

表 10.1.3 20 ℃ 某些液－液界面张力(两液体已相互达到饱和)

界面	γ/mN·m^{-1}	界面	γ/mN·m^{-1}
水－正己烷	51.1	水－乙醚	10.7
水－正辛醇	50.8	水－苯	35.00
水－氯仿	32.8	水－硝基苯	25.66
水－四氯化碳	45	水－汞	375
水－正辛醇	8.5	苯－汞	357

(2) 温度对界面张力的影响 同一种物质的界面张力因温度不同而异，当温度升高时物质的体积膨胀，分子间的距离增加，分子之间的相互作用减弱，所以界面张力一般随温度的升高而减小。液体的表面张力受温度的影响较大，且表面张力随温度的升高近似呈线性下降。当温度趋于临界温度时，饱和液体与饱和蒸气的性质趋于一致，相界面趋于消失，此时液体的表面张力趋于零。

纯液体表面张力 γ 随温度 T 的变化关系可用经验式表示，例如：

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^n \tag{10.1.13}$$

式中，T_c 为液体的临界温度；γ_0、n 为经验常数，与液体性质有关。对于绝大多数液体 n 大于 1。表 10.1.4 给出了一些液体在不同温度下的表面张力。

表 10.1.4 不同温度下液体表面张力(单位：$mN \cdot m^{-1}$)

表面张力 温度 液体	0 ℃	20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃	100 ℃
水	75.64	72.75	69.58	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
甲醇	24.5	22.6	20.9	—	—	15.7
四氯化碳	—	26.8	24.3	21.9	—	—
丙酮	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
甲苯	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
苯	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

(3) 压力及其它因素对表面张力的影响 压力对表面张力的影响原因比较复杂。增加气相的压力，可使气相的密度增加，减小液体表面分子受力不对称的程度；此外可使气体分子更多的溶于液体，改变液相成分。这些因素的综合效应，一般是使表面张力下降。通常每增加 1 MPa 的压力，表面张力约降低 1 $mN \cdot m^{-1}$。例如 20 ℃ 时，101.325 kPa 下水和 CCl_4 的 γ 分别为 72.8 $mN \cdot m^{-1}$ 和 26.8 $mN \cdot m^{-1}$，而在 1 MPa 下分别是 71.8 $mN \cdot m^{-1}$ 和 25.8 $mN \cdot m^{-1}$。

分散度对界面张力的影响要到物质分散到曲率半径接近分子大小的尺寸时才较明显。

§10.2 弯曲液面的附加压力及其后果

1. 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程

一般情况下液体表面是水平的，而液滴、水中的气泡的表面则是弯曲的。液

面可以是凸的，也可以是凹的。

在一定外压下，水平液面下的液体所承受的压力就等于外界压力。但凸液面下的液体，不仅要承受外界的压力，还要受到因液面弯曲而产生的附加压力Δp。通过图10.2.1所示的凸液面来说明产生附加压力的原因。

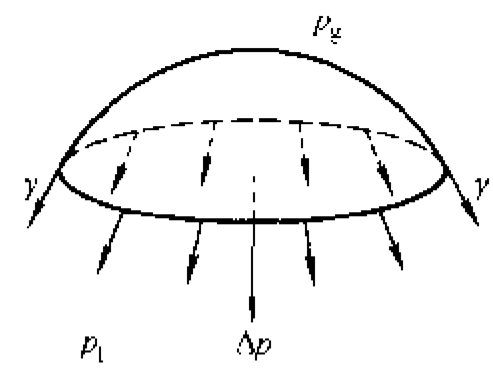


图10.2.1 弯曲液面的附加压力

图中绘出球形液滴的任一球缺，凸液面上方为气相，其压力为p_g，凸液面下方为液相，其压力为p_l。球缺底面与圆球形液滴相交成一圆周。沿此圆周界外的液体对此球缺的表面张力γ的作用点在周界线上，其方向垂直于周界且与液滴的表面相切。圆周界线上表面张力的合力在底面的垂直方向上的分力并不为零，而是对底面下面的液体造成额外的压力。即凸液面使液体所承受的压力p_l大于液面外大气的压力p_g。我们将任何弯曲液面凹面一侧的压力以$p_{内}$表示，凸面一侧的压力以$p_{外}$表示，将弯曲液面内外的压力差Δp称为**附加压力**，即

$$\Delta p = p_{内} - p_{外} \tag{10.2.1}$$

这样凹面一侧的压力总是大于凸面一侧的压力，其方向是指向凹面曲率半径中心的。对于液珠（凸液面），弯曲液面的液体的附加压力$\Delta p = p_{内} - p_{外} = p_l - p_g$；而对于液体中的气泡（凹液面），则弯曲液面的气体的附加压力$\Delta p = p_{内} - p_{外} = p_g - p_l$。这样定义的$\Delta p$将总是一个正值。

为导出弯曲液面的附加压力Δp与弯曲液面曲率半径的关系，设有一凸液面AB，如图10.2.2所示，其球心为O，球半径为r，球缺底面圆心为O_1，底面半径为r_1，液体表面张力为γ。将球缺底面圆周上与圆周垂直的表面张力分为水平分力与垂直分力，水平分力相互平衡，垂直分力指向液体内部，其单位周长的垂直分力为$\gamma\cos\alpha$。α为表面张力与垂直分力之间的夹角。因球缺底面圆周长为$2\pi r_1$，得

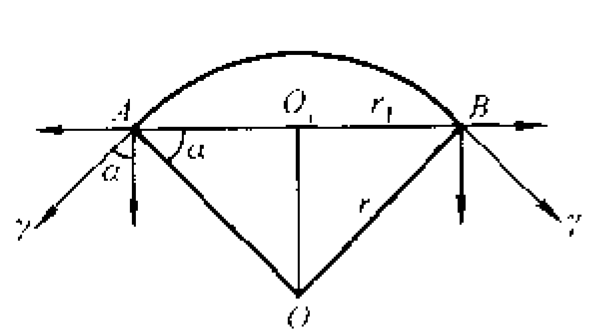


图10.2.2 弯曲液面的Δp与液面曲率半径的关系

垂直分力在圆周上的合力为

$$F = 2\pi r_1 \gamma\cos\alpha$$

因$\cos\alpha = r_1/r$，球缺底面面积为πr_1^2，故弯曲液面对于单位水平面上的附加压力

(即压强)为

$$\Delta p=\frac{2\pi r_1\gamma r_1/r}{\pi r_1^2}$$

整理后得

$$\Delta p=\frac{2\gamma}{r} \tag{10.2.2}$$

此式称为**拉普拉斯(Laplace)**方程。拉普拉斯方程表明弯曲液面的附加压力与液体表面张力成正比,与曲率半径成反比,曲率半径越小,附加压力越大。

因按式(10.2.1)定义的 Δp 为凹面一侧的压力减去凸面一侧的压力,故曲率半径 r 总是正值,Δp 亦总为正值。

式(10.2.2)适用于计算小液滴或液体中的小气泡的附加压力。对于空气中的气泡(如肥皂泡)的附加压力,因其有内外两个气-液界面,故 $\Delta p=4\gamma/r$。

弯曲液面的附加压力可产生毛细现象。把一支半径一定的毛细管垂直地插入某液体中,一般说来,毛细管内液面的高度与管外液面的高度不同。图10.2.3绘出毛细管内液面升高的示意图。这时毛细管内为凹液面。图中接触角 $\theta<90°$,说明该液体能够润湿管壁。由于附加压力 Δp 指向大气,而使凹液面下的液体所承受的压力小于管外水平液面下的压力。在这种情况下,液体将被压入管内,直至上升的液柱所产生的静压力 ρgh 与附加压力 Δp 在数值上相等时,才可达到力的平衡状态,即

$$\Delta p=\frac{2\gamma}{r_1}=\rho gh \tag{10.2.3}$$

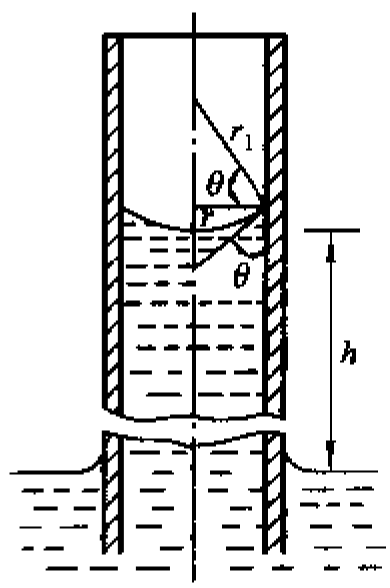


图 10.2.3 毛细管现象

由图10.2.3中的几何关系可以看出:接触角 θ 与毛细管的半径 r 及弯曲液面的曲率半径 r_1 之间的关系为

$$\cos\theta=r/r_1$$

将此式代入(10.2.3),可得到液体在毛细管中上升的高度:

$$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{r\rho g} \tag{10.2.4}$$

式中,γ 为液体的表面张力,ρ 为液体的密度,g 为重力加速度。由上式可知,在一定温度下,毛细管越细,液体的密度越小,液体对管壁润湿得越好,液体在毛细

管中上升得越高。

当液体不能润湿管壁，$\theta>90^\circ$，$\cos\theta<0$ 时，h 为负值，表示管内凸液面下降的深度。例如将玻璃毛细管插入汞内，则呈现毛细管内水银面下降的现象。

由上述讨论可知，表面张力的存在是弯曲液面产生附加压力的根本原因，而毛细管现象则是弯曲液面具有附加压力的必然结果。掌握了这些基本知识，有利于对表面效应的深入理解，例如农民锄地，不但可以铲除杂草，而且可以破坏土壤中的毛细管，防止植物根下的水分沿毛细管上升到地表而蒸发。

例 10.2.1 用最大泡压法测量液体的表面张力的装置如图 10.2.4 所示：将毛细管垂直插入液体中，其深度为 h。由上端通入气体，在毛细管下端呈小气泡放出，小气泡内的最大压力可由 U 形管压力计测出（现也可用电子压力计测出）。已知 300 K 时，某液体的密度 $\rho=1.6\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，毛细管的半径 $r=1\ \mathrm{mm}$，毛细管插入的深度 $h=0.01\ \mathrm{m}$，小气泡的最大表压（气泡内气体压力与大气压力之差）$p_{最大}=207\ \mathrm{Pa}$。该液体在 300 K 时的表面张力为若干？

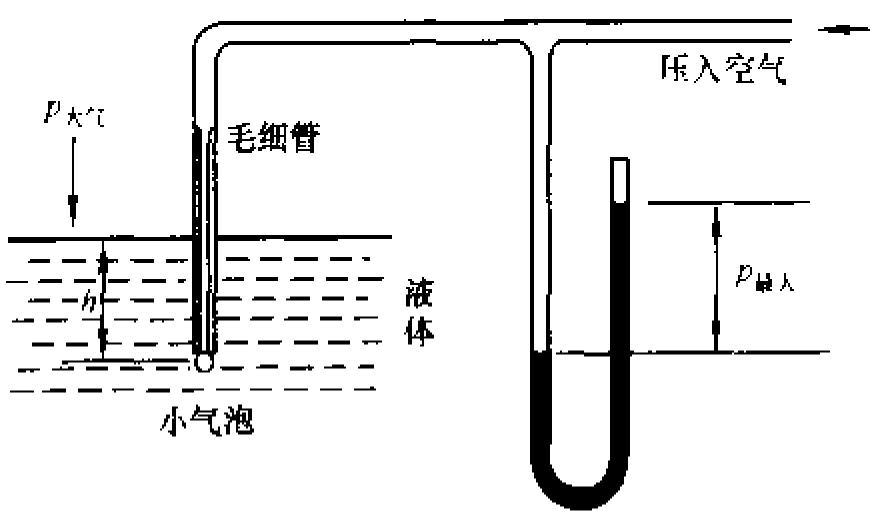


图 10.2.4 最大泡压法测定液体表面张力

解：当不断向系统压入空气时，毛细管出口将出现一小气泡，且不断增大。若毛细管足够细，管下端气泡将呈球缺形，液面可视为球面的一部分。随着小气泡的变大，气泡的曲率半径将变小。当气泡的半径等于毛细管的半径时，气泡的曲率半径最小，液面对气体的附加压力达到最大。此后气泡若再增大，气泡半径也将增大，并且气泡将从液体内部逸出。

在气泡的半径等于毛细管半径时：

气泡内的压力 $p_{内}=p_{大气}+p_{最大}$

气泡外的压力 $p_{外}=p_{大气}+\rho gh$

根据附加压力的定义及拉普拉斯方程，半径为 r 的凹面对小气泡的附加压力为

$$\Delta p=p_{内}-p_{外}=p_{最大}-\rho gh=2\gamma/r$$

于是求得所测液体的表面张力为

$$\gamma=\frac{\Delta p\times r}{2}=\frac{(p_{最大}-\rho gh)r}{2}$$
$$=\{(207-1.6\times10^3\times9.807\times0.01)\times10^{-3}/2\}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$=25.04\ \mathrm{mN\cdot m^{-1}}$

2. 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式

在一定温度和外压下，纯液体有一定的饱和蒸气压，这只是对平液面而言。实验表明，微小液滴上的饱和蒸气压要高于相应平液面上的饱和蒸气压，这不仅与物质的本性、温度及外压有关，还与液滴的大小、即曲率半径有关。其推导如下。

设有物质的量为 $\mathrm{d}n$ 的微量液体，由平液面转移到半径为 r 的小液滴的表面上，使小液滴的半径由 r 增加到 $r+\mathrm{d}r$，面积由 $4\pi r^2$ 增加到 $4\pi(r+\mathrm{d}r)^2$，面积的增量为 $8\pi r\mathrm{d}r$，此过程表面吉布斯函数增加了 $8\pi r\gamma\mathrm{d}r$。如果这一过程是由于 $\mathrm{d}n$ 的液体从具有 p 蒸气压的平液面转移到具有 p_r 蒸气压的小液滴上而引起的，则吉布斯函数的增量为 $(\mathrm{d}n)RT\ln(p_r/p)$（假设蒸气为理想气体）。两过程的始态及末态均相同，吉布斯函数的增量相等，有

$$(\mathrm{d}n)RT\ln\frac{p_r}{p}=8\pi r\gamma\mathrm{d}r$$

由于

$$\mathrm{d}n=4\pi r^2(\mathrm{d}r)\rho/M$$

于是

$$RT\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\gamma M}{\rho r}=\frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{r} \qquad (10.2.5)$$

式中，ρ、M 和 V_{m} 分别为液体的密度、摩尔质量和摩尔体积。式(10.2.5)就是著名的**开尔文(Kelvin)公式**。对于在一定温度下的某液态物质而言，式中的 T，M、γ 及 ρ 皆为定值，此时 p_r 只是 r 的函数。表 10.2.1 是以水的小液滴为例的计算结果。

表 10.2.1 20 ℃ 时小液滴的饱和蒸气压与平液面水的饱和蒸气压之比与水滴半径的关系

r/m	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
p_r/p	1.0001	1.001	1.011	1.114	2.937

上列数据表明，在一定温度下，液滴越小，饱和蒸气压越大；当半径减小到 10^{-9} m 时，其饱和蒸气压几乎为平液面的 3 倍。

对于凹液面，可令物质的量 $\mathrm{d}n$ 的液体从半径为 r 的凹液面上转移到平液面上，导致液面曲率半径的增大，表面吉布斯函数也随之增大，故开尔文公式(10.2.5)左侧将变为 $RT\ln(p/p_r)$。这表明凹液面的曲率半径越小，饱和蒸气压越小。

运用开尔文公式可以说明许多表面效应。例如在毛细管内，某液体若能润

湿管壁，管内液面将呈凹液面。在某温度下，蒸气对平液面尚未达到饱和，但对在毛细管内的凹液面来讲，可能已经达到过饱和状态，这时蒸气在毛细管内将凝结成液体，这种现象称为**毛细管凝结**。硅胶是一种多孔性物质，具有很大的内表面，可自动地吸附空气中的水蒸气，在毛细管内发生凝结现象，而达到使空气干燥的目的。

开尔文公式也可用于气－固界面的计算，此时式(10.2.5)中的 γ 是固体的表面张力，ρ 是固体的密度。同样，颗粒半径越小的固体，具有越高的饱和蒸气压。不过，由于固体很难成为严格的球形，而且不同晶面的表面张力有所不同，所以将开尔文公式用于固体颗粒大小与饱和蒸气压关系只能作粗略的计算。

3. 亚稳状态及新相的生成

因系统分散度增加、粒径减小而引起的液体或固体饱和蒸气压升高的现象，只有在颗粒的粒径很小时，才会达到可以觉察的程度。在通常情况下，这些表面效应是可以忽略不计的。但在蒸气冷凝、液体凝固和沸腾以及溶液结晶等过程中，由于要从无到有生成新相，故而最初生成的新相的颗粒是极其微小的，其比表面积和表面吉布斯函数都很大，因此在系统中要产生新相极为困难。由于新相难以生成，进而会产生过饱和蒸气、过冷或过热液体，以及过饱和溶液等。这些状态均是**亚稳状态**，是热力学不完全稳定的状态。一旦新相生成，亚稳状态则失去稳定，而最终达到稳定的相态。

(1) 过饱和蒸气　过饱和蒸气之所以可能存在，是因为新生成的极微小的液滴(新相)的蒸气压大于平液面上的蒸气压。如图 10.2.5 所示，曲线 OC 和 $O'C'$ 分别表示通常液体和微小液滴的饱和蒸气压曲线。若将压力为 p_0 的蒸气，恒压降温至温度 t_0(A 点)，蒸气对通常液体已达到饱和状态，但对微小液滴却未达到饱和状态，所以，蒸气在 A 点不可能凝结出微小的液滴。可以看出：若蒸气的过饱和程度不高，对微小液滴还未达到饱和状态时，微小液滴既不可能产生，也不可能存在。这种按照相平衡的条件，应当凝结而未凝结的蒸气，称为**过饱和蒸气**。例如在 0 ℃ 附近，水蒸气有时要达到 5 倍于平衡蒸气压，才开始自动凝结。其它蒸气，如甲醇、乙醇及醋酸乙酯等也有类似的情况。

当蒸气中有灰尘存在或容器的内表面粗糙时，这些物质可以成为蒸气的凝结中心，使液滴核心易于生成及长大，在蒸气的过饱和程度较小的情况下，蒸气就可开始凝结。人工降雨的原理，就是当云层中的水蒸气达到饱和或过饱和的状态时，在云层中用飞机喷撒微小的 AgI 颗粒，此时 AgI 颗粒就成为水的凝结中心，使新相(水滴)生成时所需要的过饱和程度大大降低，云层中的水蒸气就容易凝结成水滴而落向大地。

(2) 过热液体　如果在液体中没有可提供新相种子(气泡)的物质存在，液

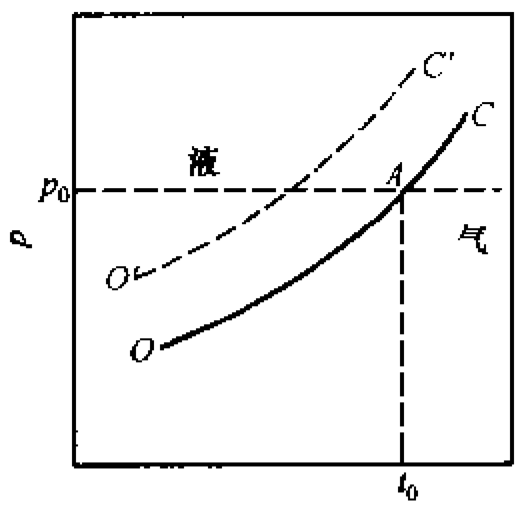


图 10.2.5　产生蒸气过饱和现象示意图

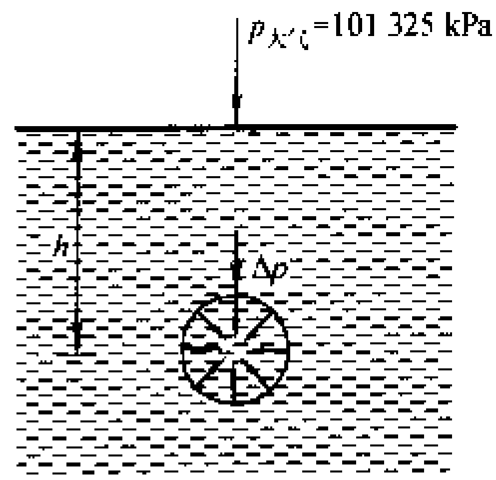


图 10.2.6　产生过热液体示意图

体在沸腾温度时将难以沸腾。这主要是因为液体在沸腾时，不仅在液体表面上进行汽化，而且在液体内部要自动地生成极微小的气泡(新相)。但由于弯曲液面的附加压力，使气泡难以形成。如图 10.2.6 所示，在 101.325 kPa、100 ℃的纯水中，在离液面 0.02 m 的深处，假设存在一个半径为 10 nm 的小气泡。在上述条件下，纯水的表面张力为 58.85 $\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$，密度为 958.1 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，可以算出：

弯曲液面对小气泡的附加压力：$\Delta p = 11.77 \times 10^3$ kPa

小气泡所受的静压力：$p_{静} = \rho g h = 0.1878$ kPa

小气泡存在时内部气体的压力：$p_g = p_{大气} + p_{静} + \Delta p = 11.87 \times 10^3$ kPa

通过以上计算可知，小气泡内气体的压力远高于 100 ℃时水的饱和蒸气压，所以小气泡不可能存在。若要使小气泡存在，必须继续加热，使小气泡内水蒸气的压力达到气泡存在所需压力时，小气泡才可能产生，并不断长大，液体才开始沸腾。此时液体的温度必然高于该液体的正常沸点。这种按照相平衡条件，应当沸腾而不沸腾的液体，称为**过热液体**。上述计算表明，弯曲液面的附加压力是造成液体过热的主要原因。在科学实验中，为了防止液体的过热现象，常在液体中投入一些素烧瓷片或毛细管等物质。因为这些多孔性物质的孔中储存有气体，加热时这些气体成为新相种子，因而绕过了产生极微小气泡的困难阶段，使液体的过热程度大大降低。

(3) **过冷液体**　在一定温度下，微小晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压是液体产生过冷现象的主要原因。这可以通过图 10.2.7 来

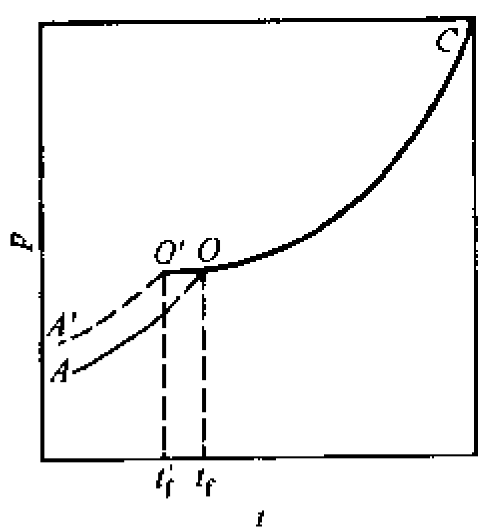


图 10.2.7　产生过冷液体示意图

说明。图中 CO' 线为平面液体的蒸气压曲线。AO 为普通晶体的饱和蒸气压曲线。由于微小晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压，故微小晶体的饱和蒸气压曲线 $A'O'$ 一定在 AO 线的上边。O 点和 O' 点对应的温度 t_f 和 t'_f，分别为普通晶体和微小晶体的熔点。

当液体冷却时，其饱和蒸气压沿 CO' 曲线下降到 O 点，这时与普通晶体的蒸气压相等，按照相平衡条件，应当有晶体析出，但由于新生成的晶粒（新相）极微小，其熔点较低，此时对微小晶体尚未达到饱和状态，所以不会有微小晶体析出。温度必须继续下降到正常熔点以下如 O' 点，液体才能达到微小晶体的饱和状态而开始凝固。这种按照相平衡的条件，应当凝固而未凝固的液体，称为**过冷液体**。假如纯净的水，有时可冷却到 -40 ℃，仍呈液态而不结冰。在过冷的液体中，若加入小晶体作为新相种子，则能使液体迅速凝固成晶体。

在液体冷却时，其粘度随温度的降低而增加，这就增大了分子运动的阻力，阻碍分子作整齐排列而成晶体的过程。因此在液体的过冷程度很大时，粘度较大的液体不利于结晶中心的形成和长大，有利于过渡到非结晶状态的固体，即生成玻璃体状态。

(4) 过饱和溶液　在一定温度下，溶液浓度已超过了饱和浓度，而仍未析出晶体的溶液称为**过饱和溶液**。所以会产生过饱和现象，是由于同样温度下小颗粒晶体的溶解度大于普通晶体溶解度的缘故。这可以从表 10.2.2 的实验数据说明。而小颗粒晶体之所以会有较大的溶解度，是因为小颗粒晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的蒸气压。

表 10.2.2　一些物质的微小晶体在水中溶解度增加的百分数

物　质	t/℃	颗粒直径 d/μm	与普通晶体比较溶解度增加的分数/%
PbI_2	30	0.4	2
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	30	0.2～0.5	4.4～12
Ag_2CrO_4	26	0.3	10
PbF_2	25	0.3	9
$SrSO_4$	30	0.25	26
$BaSO_4$	25	0.1	80
CaF_2	30	0.3	18

如图 10.2.8 所示，AO 线和 $A'O'$ 线分别代表某物质普通晶体和微小晶体的饱和蒸气压曲线，因微小晶体的蒸气压大于同样温度下普通晶体的蒸气压，故 $A'O'$ 线在 AO 线上方，OC 线和 $O'C'$ 线分别代表稀溶液和浓溶液中该物质在气相中的蒸气分压。显然，$O'C'$ 线在 OC 线上方。

在温度 t_0 时，稀溶液的 OC 线与普通晶体的蒸气压曲线相交，表明此稀溶

液已达饱和，本可析出晶体，但因微小晶体的溶解度高，故不可能从溶液中析出微小晶粒。只有当溶液的浓度达到某一定值，使 $O'C'$ 线与微小晶体的 $A'O'$ 线在 O' 点相交时，才能析出微小晶粒，进而长大。此时的溶液浓度大于该温度下普通晶体饱和溶液，因而是过饱和溶液。

在结晶操作中，若溶液的过饱和程度太大，将会生成很细小的晶粒，不利于过滤和洗涤，因而影响产品的质量。在生产中，常采用向结晶器中投入小晶体作为新相种子的方法，防止溶液的过饱和程度过高，从而获得较大颗粒的晶体。

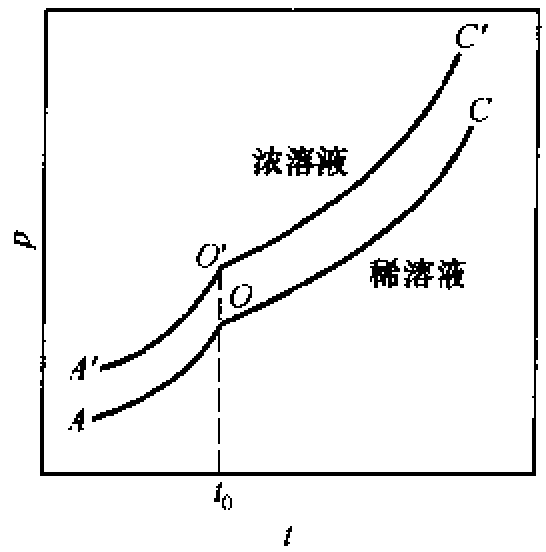


图 10.2.8 分散度对溶解度的影响

从热力学讲，上述状态都不是处于真正的平衡状态，而是处于相对不稳定的亚稳（或称介稳）状态，但有时这些状态却能维持相当长时间不变。亚稳状态之所以可能存在，皆与新相种子难以生成有一定关系。在科研和生产中，有时需要破坏这种状态，如上述的结晶过程。但有时则需要保持这种亚稳状态长期存在，如金属的淬火，就是将金属制品加热到一定温度，保持一段时间后，将其在水、油或其它介质中迅速冷却，保持其在高温时的某种结构，这种结构的物质在室温下，虽属亚稳状态，却不易转变。所以经过淬火可以改变金属制品的性能，从而达到制品所要求的质量。

§10.3 固体表面

固体表面与液体表面有一个重要的共同点，即表面层分子受力是不对称的，因此固体表面也有表面张力及表面吉布斯函数存在。但固体表面又与液体表面有一个重要的不同，即固体表面上分子几乎是不可移动的。这使得固体不能像液体那样收缩表面以降低表面吉布斯函数。但固体可以从表面的外部空间吸引气体分子到表面，以减小表面分子受力不对称的程度，降低表面张力及表面吉布斯函数。在恒温恒压下，吉布斯函数降低的过程，是自发过程。所以固体表面会自发的将气体富集到其表面，使气体在固体表面的浓度（或密度）不同子气相中的浓度（或密度）。这种在相界而上某种物质的浓度不同于体相浓度的现象称为**吸附**。具有吸附能力的固体物质称为**吸附剂**，被吸附的物质称为**吸附质**。例如用活性炭吸附甲烷气体，活性炭是吸附剂，甲烷是吸附质。

吸附是表面效应，即固体吸附气体后，气体只停留在固体表面，并不进入到固体内部。如果气体进入到固体内部，则称为吸收。吸收不在本节讨论的范围内。

固体表面的吸附在生产和科学实验中有着广泛的应用。具有高比表面的多孔固体如活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛等常被人们作为吸附剂、催化剂载体等，用于化学工业中的气体纯化、催化反应、有机溶剂回收等许多过程，以及城市的环境保护、现代高层建筑和潜水艇的空气净化调节、民用和军用的防毒面具等许多方面。近年来，人们又在研究将高比表面的吸附剂用于洁净能源甲烷、氢气等的吸附存储，以及空气、石油气的变压吸附分离等重要领域，不断将固－气界面吸附的应用扩展到更广阔的范围。研究固－气界面吸附可为人们提供有关固体的比表面、孔隙率、表面均匀程度等许多有用的信息。这类知识对于解决许多重要的理论问题和实际应用问题都是十分重要的。

1. 物理吸附与化学吸附

按吸附剂与吸附质作用本质的不同，吸附可分为**物理吸附**与**化学吸附**。物理吸附时，吸附剂与吸附质分子间以范德华引力相互作用；而化学吸附时，吸附剂与吸附质分子间发生化学反应，以化学键相结合。由于物理吸附与化学吸附在分子间作用力上有本质的不同，所以表现出许多不同的吸附性质，见表 10.3.1。

表 10.3.1 物理吸附与化学吸附的区别

性 质	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附层数	单层或多层	单层
吸附热	小(近于液化热)	大(近于反应热)
选择性	无或很差	较强
可逆性	可逆	不可逆
吸附平衡	易达到	不易达到

因物理吸附作用力是范德华力，它是普遍存在于所有分子之间的，所以当吸附剂表面吸附了气体分子之后，被吸附的分子还可以再吸附气体分子，因此物理吸附可以是多层的。而气体分子在吸附剂表面上依靠范德华力形成多层吸附时，犹如气体凝结成液体一样，故吸附热与气体的凝结热具有相同的数量级，它比化学吸附热小得多。又由于物理吸附力是分子间力，所以吸附基本上是无选择性的，不过临界温度高的气体，也就是易于液化的气体比较易于被吸附。如 H_2O 和 Cl_2 的临界温度分别高达 373.91 ℃ 和 144 ℃，而 N_2 和 O_2 的临界温度分别低至 －147.0 ℃ 和 －118.57 ℃，所以吸附剂容易从空气中吸附水蒸气和氯

气,活性炭可以从空气中吸附氯气而作为防毒面具即是根据这一原理。此外,由于吸附力弱,物理吸附也容易解吸(或脱附),吸附速率快,易于达到吸附平衡。

与物理吸附不同,产生化学吸附的作用力是化学键力,化学键力很强。在吸附剂表面与被吸附的气体之间形成了化学键以后,就不再会与其它气体分子成键,故吸附是单分子层的。化学吸附过程发生键的断裂与形成,故化学吸附热的数量级与化学反应相当,比物理吸附热大得多。化学吸附由于在吸附剂与吸附质之间形成化学反应,所以化学吸附选择性很强,这点非常重要。因为很多气相反应速率很慢,往往需要催化剂来加速。在反应物之间可发生众多反应的情况下,使用选择性强的催化剂就可以使所期望的反应进行。此外,一般来说化学键的生成与破坏是比较困难的,故化学吸附平衡校难建立。

物理吸附与化学吸附不是截然分开的,两者有时可同时发生,并且在不同的情况下,吸附性质也可以发生变化。例如,CO(g)在 Pd 上的吸附,低温下是物理吸附,高温时则表现为化学吸附;而氢气在许多金属上的化学吸附则是以物理吸附为前奏的,故吸附活化能接近于零。

2. 等温吸附

研究指定条件下的吸附量是人们十分关心的重要课题。吸附量的大小,一般用单位质量吸附剂所吸附气体的物理的量 n 或其在标准状况下(0℃,101.325 kPa)所占有的体积 V 来表示:

$$n^{a}=\frac{n}{m} \tag{10.3.1a}$$

$$V^{a}=\frac{V}{m} \tag{10.3.1b}$$

单位分别为 $mol\cdot kg^{-1}$或 $m^{3}\cdot kg^{-1}$。

固体对气体的吸附量是温度和气体压力的函数。为了便于找出规律,在吸附量、温度、压力这三个变量中,常常固定一个变量,测定其它两个变量之间的关系,这种关系可用曲线表示。在恒压下,反映吸附量与温度之间关系的曲线称为**吸附等压线**;吸附量恒定时,反映吸附的平衡压力与温度之间关系的曲线称为**吸附等量线**;在恒温下,反映吸附量与平衡压力之间关系的曲线称为**吸附等温线**。如果吸附温度在气体的临界温度以下,吸附等温线也可表示为 V^{a} 与 p/p^{*} 之间关系的曲线,p^{*} 为吸附质的饱和蒸气压。

上述三种吸附曲线中最重要、最常用的是吸附等温线。三种曲线之间具有相互联系,例如测定一组吸附等温线,可以分别求算出吸附等压线和吸附等量线。

吸附等温线大致可归纳为五种类型,如图 10.3.1 所示,其中除第Ⅰ种为单分子层吸附等温线外,其余四种皆为多分子层吸附等温线。

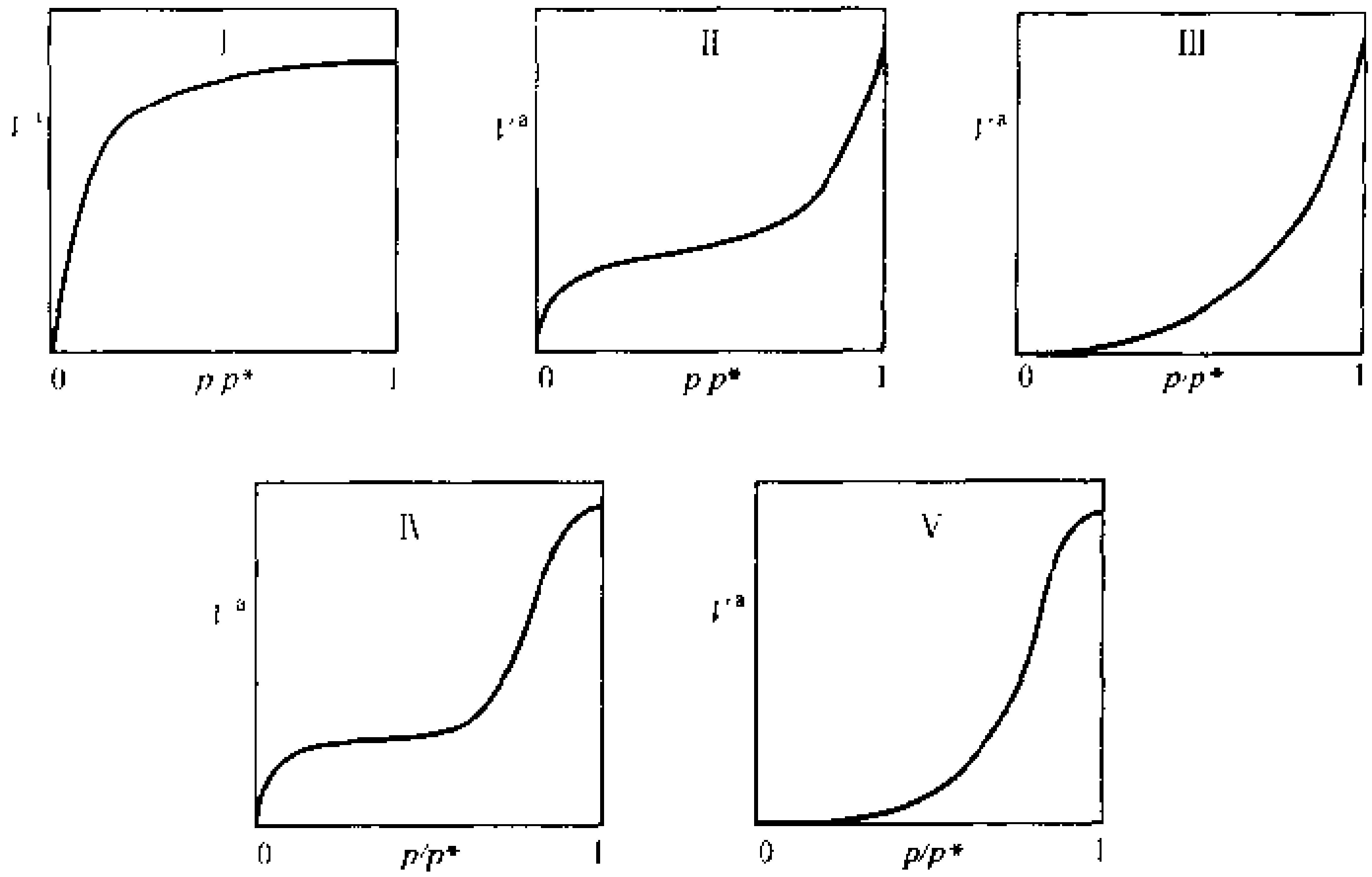


图 10.3.1 五种类型的吸附等温线

根据大量的实验结果，人们曾提出过许多描述吸附的物理模型及等温线方程，下面介绍几种较为重要、应用较广泛的吸附等温线方程。

3. 吸附经验式——弗罗因德利希公式

弗罗因德利希(Freundlich)提出了含有两常数项的指数方程来描述第Ⅰ类吸附等温线。**弗罗因德利希公式**如下：

$$V^a = kp^n \tag{10.3.2a}$$

式中 n 和 k 是两个经验常数，对于指定的吸附系统，它们是温度的函数。k 值可视为单位压力时的吸附量，一般说来，k 随温度的升高而降低。n 的数值一般在 0 与 1 之间，它的大小反映出压力对吸附量影响的强弱。弗罗因德利希公式一般适用于中压范围。

对式(10.3.2a)取对数，可得

$$\lg V^a = \lg k + n\lg p \tag{10.3.2b}$$

上式表明，若以 $\lg V^a$ 对 $\lg p$ 作图，可得一直线，由直线的斜率和截距可求出 n 和 k

弗罗因德利希经验式的形式简单，计算方便，应用相当广泛。但经验式中的常数没有明确的物理意义，在此式适用的范围内，只能概括地表达一部分实验事实，而不能说明吸附作用的机理。

4. 朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式

1916 年朗缪尔(Langmuir)根据大量的实验事实,从动力学的观点出发,提出固体对气体的吸附理论,一般称为**单分子层吸附理论**,该理论的基本假设如下:

(1) 单分子层吸附　固体表面上的原子力场是不饱和的,有剩余价力,也就是说固体表面有吸附力场存在,该力场的作用范围大约相当于分子直径的大小,即在 0.2~0.3 nm 间,只有气体分子碰撞到固体的空白表面上,进入此力场作用的范围内,才有可能被吸附,所以固体表面对气体分子只能发生单分子层吸附。

(2) 固体表面是均匀的　固体表面上各个晶格位置的吸附能力是相同的,每个位置上只能吸附一个分子。吸附热是个常数,不随覆盖程度的大小而变化。

(3) 被吸附在固体表面上的分子相互之间无作用力　在各个晶格位置上,气体分子的吸附与解吸的难易程度,与其周围是否有被吸附分子的存在无关。

(4) 吸附平衡是动态平衡　气体分子碰撞到固体的空白表面上,可以被吸附,若被吸附的分子所具有的能量,足以克服固体表面对它的吸引力时,它可以重新回到气相,这种现象称为解吸(或脱附)。当吸附速率大于解吸速率时,整个过程表现为气体的被吸附。但随着吸附量的逐渐增加,固体表面上未被气体分子覆盖的部分(空白面积)就愈来愈少,气体分子碰撞到空白面积上的可能性就必然减少,吸附速率逐渐降低。与此相反,随着固体表面被覆盖程度的增加,解吸速率却愈来愈大。当吸附速率与解吸速率相等时,从表观上看,气体不再被吸附或解吸,但实际上吸附与解吸仍在不断地进行,只是二者速率相等而已,这时达到了吸附平衡。

以 k_1 及 k_{-1} 分别代表吸附与解吸的速率常数,A 代表气体,M 代表固体表面,AM 代表吸附状态,则吸附的始末状态可以表示为

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{M}(\text{表面}) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AM}$$

设 θ 为任一瞬间固体表面被覆盖的分数,称为**覆盖率**,即

$$\theta = \frac{\text{已被吸附质覆盖的固体表面积}}{\text{固体总的表面积}}$$

$(1-\theta)$则代表固体表面上空白面积的分数。

若以 N 代表固体表面上具有吸附能力的总的晶格位置数,可简称为吸附位置数,则吸附速率应与 A 的压力 p 及固体表面上的空位数 $(1-\theta)N$ 成正比,所以

$$\text{吸附速率}\ v_{\text{吸附}} = k_1 p(1-\theta)N$$

解吸速率,应与固体表面上被覆盖的吸附位置数,或者说是与被吸附分子的数目 θN 成正比,所以

$$\text{解吸速率}\ v_{\text{解吸}} = k_{-1}\theta N$$

达到吸附平衡时,这两个速率应相等,即

$$k_1 p(1-\theta)N = k_{-1}\theta N$$

由上式可得**朗缪尔吸附等温式**:

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \tag{10.3.3}$$

式中 $b = k_1/k_{-1}$,单位为 Pa^{-1}。从本质上看,b 为吸附作用的平衡常数,也称为**吸附系数**,其大小与吸附剂、吸附质的本性及温度有关。b 值越大,则表示吸附能力越强

现以 V^a 代表覆盖率为 θ 时的**平衡吸附量**。在较低的压力下,θ 应随平衡压力的上升而增加,在压力足够高的情况下,气体分子在固体表面挤满整整一层时,θ 应趋于 1,这时吸附量不再随气体压力的上升而增加,达到吸附饱和的状态,对应的吸附量称为**饱和吸附量**,以 V^a_m 表示。由于每个具有吸附能力的位置上只能吸附一个气体分子,故

$$\theta = V^a/V^a_m \tag{10.3.4}$$

因此朗缪尔等温式还可以写成下列形式:

$$V^a = V^a_m \frac{bp}{1+bp} \tag{10.3.5a}$$

或

$$\frac{1}{V^a} = \frac{1}{V^a_m} + \frac{1}{V^a_m b}\cdot\frac{1}{p} \tag{10.3.5b}$$

由式(10.3.5b)可知,若以 $1/V^a$ 对 $1/p$ 作图,应得一直线,由直线的斜率和截距可求出 V^a_m 和 b。

如果已知饱和吸附量 V^a_m 及每个被吸附分子的截面积 a_m,便可用下式来计算吸附剂的比表面积 a_s:

$$a_s = \frac{V^a_m}{V_0} L a_m \tag{10.3.6}$$

式中,V_0 为 1 mol 气体在标准状况(0 ℃,101.325 kPa)下的体积,L 为阿伏加德罗常数。反之,若已知 V^a_m 及 a_s,也可由上式来求每个吸附分子的截面积 a_m。

朗缪尔吸附等温式适用于单分子层吸附,它能较好地描述Ⅰ型吸附等温线在不同压力范围内的吸附特征。

当压力很低或吸附较弱(b 很小)时,$bp \ll 1$,则式(10.3.5a)可简化为

$$V^a = V_m^a bp$$

即吸附量与压力成正比,这与吸附等温线在低压时几乎是一直线的事实相符合。

当压力足够高或吸附较强时,$bp \gg 1$,则

$$V^a = V_m^a$$

这表明固体表面上吸附达到饱和状态,吸附量达到最大值。Ⅰ型吸附等温线上的水平线段就反映了这种情况。

当压力大小或吸附作用力适中时,吸附量 V^a 与平衡压力 p 呈曲线关系。

总起来说,如果固体表面比较均匀,并且吸附只限于单分子层,朗缪尔公式能够较好地代表实验结果。对于一般的化学吸附及低压高温下的物理吸附,朗缪尔公式取得了很大的成功,并且对后来的吸附理论的发展起到了重要的奠基作用。

应当指出的是,朗缪尔的基本假设并不是很严格的。例如,对于物理吸附,当表面覆盖率不是很低时,被吸附的分子之间往往存在不可忽视的作用力;另外在许多场合,固体表面并不是均匀的,吸附热随表面覆盖率而变,b 不再是常数。在这些情况下朗缪尔公式则不再与实验结果严格相符。此外,对于多分子层吸附,朗缪尔公式也不再适用。

例 10.3.1　239.55 K,不同平衡压力下的 CO 气体在活性炭表面上的吸附量 V^a(单位质量活性炭所吸附的 CO 气体体积,体积为标准状况下的值)如下:

p/kPa	13.466	25.065	42.663	57.329	71.994	89.326
$V^a/\mathrm{dm^{-3}\cdot kg^{-1}}$	8.54	13.1	18.2	21.0	23.8	26.3

根据朗缪尔吸附等温式,用图解法求 CO 的饱和吸附量 V_m^a、吸附系数 b 及饱和吸附时 1 kg 活性炭表面上吸附 CO 的分子数。

解:朗缪尔吸附等温式可写成如下形式

$$\frac{p}{V^a} = \frac{1}{V_m^a b} + \frac{p}{V_m^a}$$

由上式可知,以 p/V^a 对 p 作图,应得一直线,由直线的斜率及截距即可求得 V_m^a 及 b。在不同平衡压力下的 p/V^a 值列表如下:

p/kPa	13.466	25.065	42.663	57.329	71.994	89.326
$V^a/\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$	8.54	13.1	18.2	21.0	23.8	26.3
$pV^{a-1}/\mathrm{kPa\cdot dm^{-3}\cdot kg}$	1.577	1.913	2.344	2.730	3.025	3.396

作 p/V^a-p 图，如图 10.3.2 所示。

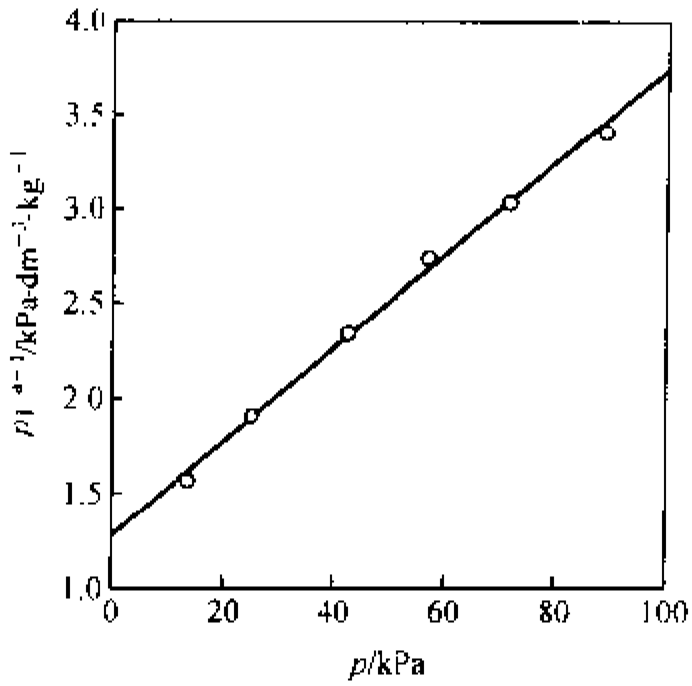


图 10.3.2 CO 的 p/V^a-p 图

由直线上取两点(0,1.285)及(90,3.445)，求得直线的斜率：

$$\frac{1}{V_m^a/\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}}=\frac{3.445-1.285}{90-0}=0.0240$$

故 CO 的饱和吸附量为

$$V_m^a=\frac{1}{0.0240}\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}=41.67\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$$

由直线的截距

$$\frac{1}{(V_m^a/\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}})(b/\mathrm{kPa})}=1.285$$

得吸附系数

$$b=\frac{1}{1.285(V_m^a/\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}})}\mathrm{kPa}=0.01868\ \mathrm{kPa}$$

饱和吸附时质量为 m 的活性炭表面上吸附 CO 的分子数为

$$N=m\frac{pV_m^a}{RT}L$$

式中，p、T 分别为标准状况下的压力、温度，L 为阿伏加德罗常数。将有关数据代入，求得饱和吸附时 1 kg 活性炭表面吸附 CO 的分子数为

$$N=1\ \mathrm{kg}\times\frac{101.325\ \mathrm{kPa}\times 41.67\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}}{8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 273.15\ \mathrm{K}}\times 6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}=1.119\times10^{24}$$

*5. 多分子层吸附理论——BET 公式

朗缪尔吸附等温式能较好地说明图 10.3.1 中第Ⅰ种类型的吸附等温线，但

对后四种类型的等温线却无法解释。因此很多人都曾尝试以其它理论来解释这些曲线,其中最成功的是布鲁诺尔(Brunauer)、埃米特(Emmett)和特勒(Teller)三人在1938年提出的**多分子层吸附理论**,又称**BET理论**。该理论是在朗缪尔理论基础上提出的。他们接受了朗缪尔提出的吸附作用是吸附与解吸两个相反过程达到动态平衡的结果,以及固体表面是均匀的,各处的吸附能力相同,被吸附分子横向之间没有相互作用的假设。但他们认为被吸附的分子与碰撞在其上面的气体分子之间仍可发生吸附作用,也就是说可以形成多分子层吸附,如图10.3.3所示。

在吸附过程中,不一定等待第一层吸附满了之后再吸附第二层,而是从一开始就表现为多层吸附,且吸附达到平衡时,每一层上的吸附速率与解吸速率相等。因第二层以上的各层为相同分子间的相互作用,故他们假定,除第一层吸附热外,以上各层的吸附热都相等,且等于被吸附气体的凝结热。经推导,他们得出:

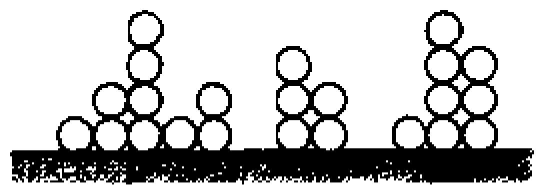


图10.3.3 多分子层吸附示意图

$$\frac{V^a}{V_m^a}=\frac{c(p/p^*)}{(1-p/p^*)\{1+(c-1)p/p^*\}} \tag{10.3.7a}$$

这即是著名的BET公式。式中 V^a 为压力 p 下的吸附量、V_m^a 为单分子层的饱和吸附量,p^* 为吸附温度下吸附质液体的饱和蒸气压,c 是与吸附热有关的吸附常数。因该式中含有 c 和 V_m^a 两个常数,故又称为BET二常数公式。该式可写成直线式的形式:

$$\frac{p}{V^a(p^*-p)}=\frac{1}{V_m^a}+\frac{c-1}{cV_m^a}\frac{p}{p^*} \tag{10.3.7b}$$

实验测定不同压力 p 下的吸附量 V^a 后,若以 $p/[V^a(p^*-p)]$ 对 p/p^* 作图,可得一直线,由其斜率和截距可求出 c 和 V_m^a。将 V_m^a 代入式(10.3.6),可求得吸附剂的比表面积。

BET公式在吸附层数 $n=1$ 时,还原成朗缪尔公式,可描述图10.3.1中的第Ⅰ类型吸附等温线;式(10.3.7a)则可描述第Ⅱ、Ⅲ类型的吸附等温线,其中第Ⅱ类型是第一层吸附热大于凝结热时的多分子层吸附,第Ⅲ类型是第一层吸附热小于凝结热时的多分子层吸附。第Ⅳ、Ⅴ类型吸附分别是第Ⅱ、Ⅲ类型吸附加上毛细凝结的结果。BET公式第一次成功地解释了图10.3.1中物理吸附的全部五种类型吸附等温线,使人们对物理吸附有了较全面和较深入的认识。

BET公式被广泛应用于比表面的测定,测量时常采用低温惰性气体作为吸附质。当第一层吸附热远远大于被吸附气体的凝结热时,$c\gg1$,式(10.3.7a)可

近似简化为下列形式：

$$\frac{V}{V_{m}^{a}} \approx \frac{1}{1-p/p^{*}} \tag{10.3.8}$$

这时只要测定一个平衡压力下的吸附量，就可求出饱和吸附量 V_{m}^{a}，所以该式又称为一点法公式。

实验表明，BET 二常数公式只适用于 $p/p^{*}=0.05\sim0.35$ 的范围，超出这个范围，在压力较低或较高的情况下，都会产生较大的偏差。理想化的假设，是导致产生偏差的主要原因。实际上，固体表面总是不均匀的，各点的吸附能力是不同的，最初的吸附总是发生在能量最有利的位置上。另外，假定同一吸附层的分子间无相互作用力，上下层的分子间却存在吸引力，这本身就是矛盾的。再有，在低温、高压下，在吸附剂的毛细孔中，可能发生毛细凝结效应等因素也未考虑。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，但至今还没有取得满意的结果。BET 理论尽管还有种种缺点，但它仍是现今应用最广、最成功的吸附理论。

6. 吸附热力学

如前所述，吸附是一个自发过程，是吉布斯函数下降的过程，即 $\Delta G<0$。而在吸附过程中，气体分子由三维空间被吸附到二维表面，自由度减少了，分子的平动受到了限制，所以吸附过程是熵减小的过程。根据热力学公式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，吸附过程的 ΔH 则应是负值，即 $\Delta H<0$。所以吸附通常为放热过程。

吸附热可以直接用量热计测定，也可利用吸附等量线，用热力学方法计算。因物理吸附过程中，气态分子变到吸附态分子的过程与气体的液化很相似，所以公式的推导过程与克劳修斯－克拉佩龙方程的导出过程非常相似。

在温度 T、压力 p 下达到吸附平衡的系统，吸附质在吸附相(a)和气相(g)的吉布斯函数 G_{a} 与 G_{g} 必定相等，$G_{a}=G_{g}$。

在维持吸附量不变的条件下，使温度改变 dT 至 $T+dT$，同时使压力改变 dp 至 $p+dp$，达到新的吸附平衡，这时吸附质在吸附相和气相的吉布斯函数也分别改变 dG_{a} 和 dG_{g}，达到 $G_{a}+dG_{a}$ 和 $G_{g}+dG_{g}$，两者也必然相等，即

$$G_{a}+dG_{a}=G_{g}+dG_{g}$$

因 $G_{a}=G_{g}$，故

$$dG_{a}=dG_{g} \tag{10.3.9}$$

根据热力学基本方程

$$dG_{a}=-S_{a}dT+V_{a}dp$$

$$dG_g = -S_g dT + V_g dp$$

代入式(10.3.9),整理得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n = \frac{S_a - S_g}{V_a - V_g} \tag{10.3.10}$$

下标 n 代表吸附量恒定不变。

平衡状态下的吸附过程为可逆过程,故

$$S_a - S_g = \frac{H_a - H_g}{T} = \frac{\Delta_{ads}H}{T} \tag{10.3.11}$$

$\Delta_{ads}H$ **即吸附焓**,在量值上等于吸附热。

因吸附质在气相的体积远大于在吸附相的体积 $V_g \gg V_a$,再假定气相为理想气体,则

$$V_a - V_g \approx -\frac{nRT}{p} \tag{10.3.12}$$

将式(10.3.11)、(10.3.12)代入式(10.3.10),得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n = -\frac{\Delta_{ads}H}{nRT^2/p}$$

或

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = -\frac{\Delta_{ads}H_m}{RT^2} \tag{10.3.13}$$

式中 $\Delta_{ads}H_m = \Delta_{ads}H/n$ 为吸附质在吸附剂上的**摩尔吸附焓**。

假定吸附焓不随温度变化,将上式积分,可有:

$$\Delta_{ads}H = -\frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1}\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{10.3.14}$$

p_1 和 p_2 分别是在 T_1 和 T_2 下达到某一相同吸附量时的平衡压力,它们可由不同温度下的吸附等温线得出,也可直接从等量线得出。温度升高时要想维持同样的吸附量,必然要增大气体的压力,即若 $T_2 > T_1$,必然 $p_2 > p_1$。由公式(10.3.15)可以看出 $\Delta_{ads}H_m < 0$,可知吸附为放热过程。

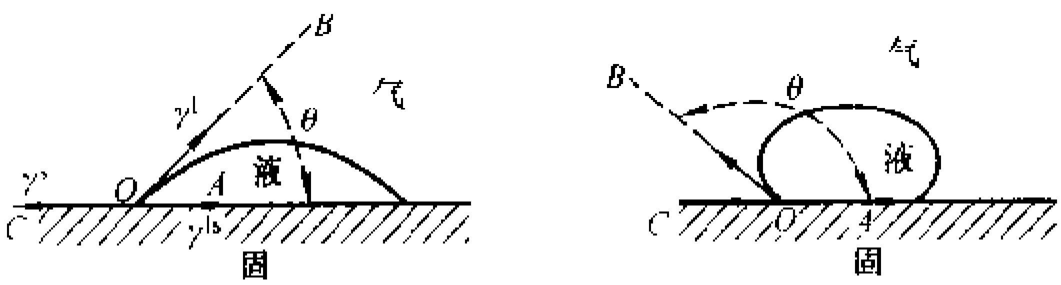
吸附热一般会随吸附量的增加而下降,这说明固体表面的能量是不均匀的。吸附总是首先发生在能量较高、活性较大的位置上,然后依次发生在能量较低、活性较小的位置上。从吸附热的数据可以使我们更多地了解吸附的性质以及固体表面的性质。

§ 10.4 液－固界面

与固体吸附气体的情况类似，固体表面由于力场的不对称，对溶液也同样有着吸附作用。固体和液体接触后，系统的吉布斯函数总是降低的，液体取代固体表面的气体而与固体接触产生液－固界面的过程称为润湿。液－固界面的润湿现象和吸附现象是本章所要讨论的主要内容。

1. 接触角与杨氏方程

前面在讨论弯曲液面的毛细现象时，曾讲到过接触角。液体接触角的严格定义是：当一液滴在固体表面上不完全展开时，在气、液、固三相会合点，液－固界面的水平线与气－液界面切线之间通过液体内部的夹角 θ，称为**接触角**，如图 10.4.1 所示



(a) 润湿　　(b) 不润湿

图 10.4.1　接触角与各界面张力的关系

有三种界面张力同时作用于 O 点处的液体分子之上：固体表面张力 γ^{s} 力图把液体分子拉向左方，以覆盖更多的气－固界面；液固界面张力 γ^{ls} 则力图把液体分子拉向右方，以缩小液－固界面；而液体表面张力 γ^{l} 则力图把液体分子拉向液面的切线方向，以缩小气－液界面。当固体表面为光滑的水平面，上述三种力处于平衡状态时，则存在下列关系：

$$\gamma^{s} = \gamma^{ls} + \gamma^{l}\cos\theta \qquad (10.4.1)$$

该式称为**杨氏方程**，是杨氏（Young T）于 1805 年得出的

接触角可由实验测定，但是，由于受表面清洁度、滞后等因素的影响，而不易测准。固体表面粗糙时接触角也会发生变化。

2. 润湿现象

在一干净的玻璃板上滴一小滴水，可发现水会在玻璃表面铺展开；而如将水

滴在石蜡板上，水滴则呈小球状。人们通常把前一种情况叫"湿"，后一种情况叫"不湿"。不过，要具体说明湿的程度就不那么容易了。在许多工业领域、如选矿、采油、洗涤、防水、油漆等中，润湿的程度都是一个非常重要的性能指标。

润湿是固体表面上的气体被液体取代的过程。在一定的温度和压力下，润湿的程度可用润湿过程吉布斯函数的改变量来衡量，吉布斯函数减少得越多，则越易润湿。按润湿程度的深浅或润湿性能的优劣一般可将润湿分为三类：沾湿、浸湿和铺展。

图 10.4.2 中的(a)、(b)、(c)分别表示恒温恒压下沾湿、浸湿和铺展的过程。三种过程吉布斯函数变化可由式(10.1.11a)得出。

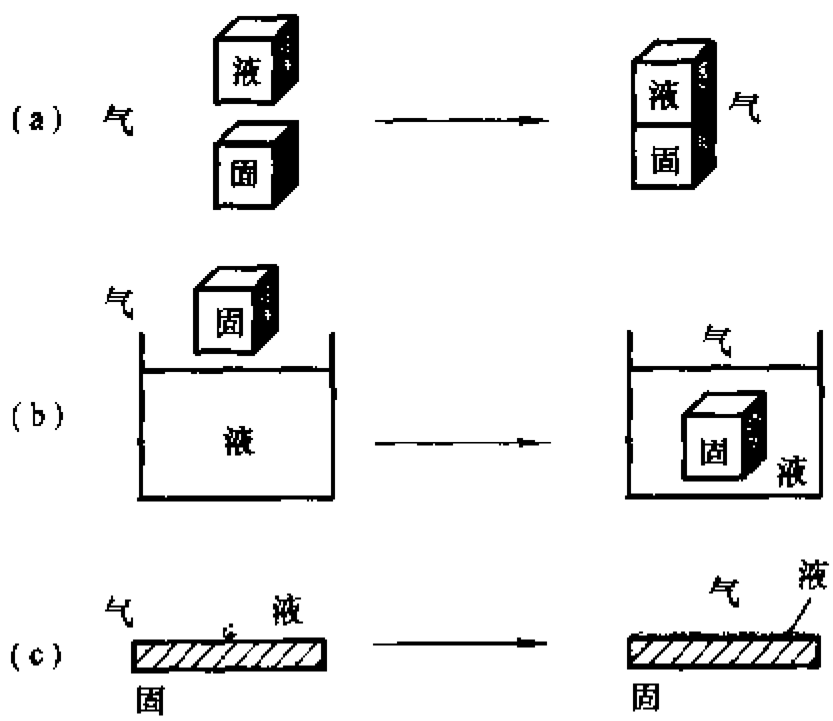


图 10.4.2 液体对固体的润湿过程

沾湿过程是气－固和气－液界面消失，形成液－固界面的过程，如图 10.4.2(a)所示。单位面积上沾湿过程的吉布斯函数变为

$$\Delta G_a = \gamma^{ls} - \gamma^{l} - \gamma^{s} \tag{10.4.2a}$$

若沾湿过程为自发的，则有：

$$\Delta G_a < 0$$

沾湿过程的逆过程，即把单位面积已沾湿的液－固界面分开形成气－固和气－液界面过程所需的功，称为**沾湿功**。显然

$$W'_a = -\Delta G_a \tag{10.4.3}$$

此功为系统得到环境的最小功。

浸湿是将固体浸入液体，气－固界面完全被液－固界面取代的过程，如图 10.4.2(b)所示。恒温恒压下，单位面积上浸湿过程的吉布斯函数变为

$$\Delta G_i = \gamma^{ls} - \gamma^{s} \tag{10.4.4a}$$

如浸湿为自发过程，则有

$$\Delta G_i < 0$$

浸湿过程的逆过程，即把单位面积已浸湿的液－固界面分开形成气－固界面过程所需的功，称为**浸湿功**。显然

$$W_i' = -\Delta G_i \tag{10.4.5}$$

此功为系统得到环境的最小功。

铺展是少量液体在固体表面上自动展开，形成一层薄膜的过程。它实际是液－固界面取代气－固界面，同时又增大气－液界面的过程，如图 10.4.2(c)所示。若少量液体在铺展前以小液滴存在的表面积与其铺展后的面积相比可以忽略不计时，在一定 T、p 下，单位面积上铺展过程的吉布斯函数变为

$$\Delta G_s = \gamma^{ls} + \gamma^{l} - \gamma^{s} \tag{10.4.6a}$$

若铺展过程自发进行，需满足

$$\Delta G_s < 0$$

令

$$S = -\Delta G_s = \gamma^{s} - \gamma^{ls} - \gamma^{l} \tag{10.4.7}$$

称为**铺展系数**。可见液体在固体表面上铺展的必要条件为 $S \geqslant 0$。S 越大，铺展性能越好。若 $S<0$，则不能铺展。

需说明的是，前面提到的 ΔG_a，W_a'，ΔG_i，W_i'，ΔG_s 及 S 的单位均为 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。

原则上，只要知道 γ^{s}、γ^{l}、γ^{ls} 的具体数值，即可计算某一润湿过程的吉布斯函数变，并以此来判断该过程能否进行以及润湿的程度。但实际上，到目前为止并无测量固体表面张力 γ^{s} 和液－固界面张力 γ^{ls} 的可靠方法，所以式(10.4.2a)、(10.4.4a)、(10.4.6a)通常并不能用来直接计算。不过，可利用杨氏方程和接触角的数据来解决。

将杨氏方程 $\gamma^{s} = \gamma^{ls} + \gamma^{l}\cos\theta$ 分别代入式(10.4.2a)、(10.4.4a)、(10.4.6a)，可有

沾湿过程：$\Delta G_a = \gamma^{ls} - \gamma^{l} - \gamma^{s} = -\gamma^{l}(\cos\theta + 1)$ (10.4.2b)

浸湿过程：$\Delta G_i = \gamma^{ls} - \gamma^{s} = -\gamma^{l}\cos\theta$ (10.4.4b)

铺展过程：$\Delta G_s = \gamma^{ls} + \gamma^{l} - \gamma^{s} = -\gamma^{l}(\cos\theta - 1)$ (10.4.6b)

如某一润湿过程可以进行,必有此过程的 $\Delta G<0$,因液体的表面张力 $\gamma^{l}>0$,这时接触角一定满足以下条件:

沾湿过程:$\theta<180°$

浸湿过程:$\theta<90°$

铺展过程:$\theta=0°$或不存在

上式表明,只要 $\theta<180°$,沾湿过程即可进行。因任何液体在固体上的接触角总是小于 180°的,所以沾湿过程是任何液体和固体之间都能进行的过程。

从式(10.4.6b)来看,在接触角 $\theta>0°$时,$\Delta G_s>0$,铺展系数 $S<0$,液体不可能在固体表面铺展。而接触角 $\theta=0°$时,因 $\gamma^{s}=\gamma^{ls}+\gamma^{l}$,当气-固界面被同样面积的液-固界面和气-液界面代替后,固然总界面吉布斯函数变等于零,但从图 10.4.2(c)看,原在固体上面的小液滴的表面消失了,因而可以铺展。这是杨氏方程成立时的情形。

当 $\gamma^{s}>\gamma^{ls}+\gamma^{l}$时杨氏方程不成立,这时无接触角可言,因而也不能将杨氏方程代入式(10.4.6a)中。但在这种情况下式(10.4.6a)中的 $\Delta G_s<0$,铺展系数 $S>0$,可以发生铺展过程。这也正是许多铺展过程可以发生的原因。

从式(10.4.2b)、(10.4.4b)、(10.4.6b)来看,在三种润湿中,当 $90°<\theta<180°$时,液体只能沾湿固体;当 $0°<\theta<90°$时,液体不仅能沾湿固体,还能浸湿固体;当 $\theta=0°$或不存在时,液体不仅能沾湿、浸湿固体,还可以在固体表面上铺展。

习惯上人们更常用接触角来判断液体对固体的润湿:把 $\theta<90°$的情形称为润湿;$\theta>90°$时称为不润湿;$\theta=0°$或不存在时称为完全润湿;$\theta=180°$时称为完全不润湿。例如,水在玻璃上的接触角 $\theta<90°$(非常干净的玻璃与非常纯净的水之间的 $\theta=0°$),水可在玻璃毛细管中上升,通常说水能润湿玻璃;而汞在玻璃上的接触角 $\theta=140°$,汞在玻璃毛细管中下降,通常说汞不能润湿玻璃。用接触角来判断润湿与否,最大的好处是直观,但它不能反映出润湿过程的能量变化,也没有明确的热力学意义。

润湿与铺展在生产实践中有着广泛的应用。例如,脱脂棉易被水润湿,但经憎水剂处理后,可使水在其上的接触角 $\theta>90°$,这时水滴在布上呈球状,不易进入到布的毛细孔中,经振动很容易脱落。利用该原理可制成雨衣和防雨设备。农药喷洒在植物上,若能在叶片及虫体上铺展,将会明显地提高杀虫效果。另外,在机械设备的润滑、矿物的浮选、注水采油、金属焊接、印染及洗涤等方面皆涉及到与润湿理论有密切关系的技术。

3. 固体自溶液中的吸附

固体自溶液中的吸附也是界面化学中的一个重要方面.因为它在许多工业

领域及科研中有着重要的应用，如织物的染色、糖液的脱色、离子交换、水的净化、色层分离及胶体的稳定等。但固体自溶液中的吸附，由于有溶剂存在，要比固体对气体的吸附复杂得多。目前从理论上定量地处理溶液吸附还比较困难。但从大量的实验结果中，人们总结出了许多有用的规律，对处理溶液吸附问题有一定的指导意义。

固体自溶液中对溶质的吸附量，可根据吸附前后溶液浓度的变化来计算：

$$n^{a}=\frac{V(c_0-c)}{m} \tag{10.4.8}$$

式中，n^a 为单位质量的吸附剂在溶液平衡浓度为 c 时的吸附量；m 为吸附剂的质量；V 为溶液体积；c_0 和 c 分别为溶液的配制浓度和吸附平衡后的浓度。在恒温恒压下，测定吸附量随浓度的变化关系，作图，即可得到溶液吸附等温线。

固体自稀溶液中的吸附，其吸附等温线一般与气体吸附时的Ⅰ型等温线类似，为单分子层吸附，可用朗缪尔吸附等温式来描述：

$$n^{a}=\frac{n_{m}^{a}bc}{1+bc} \tag{10.4.9}$$

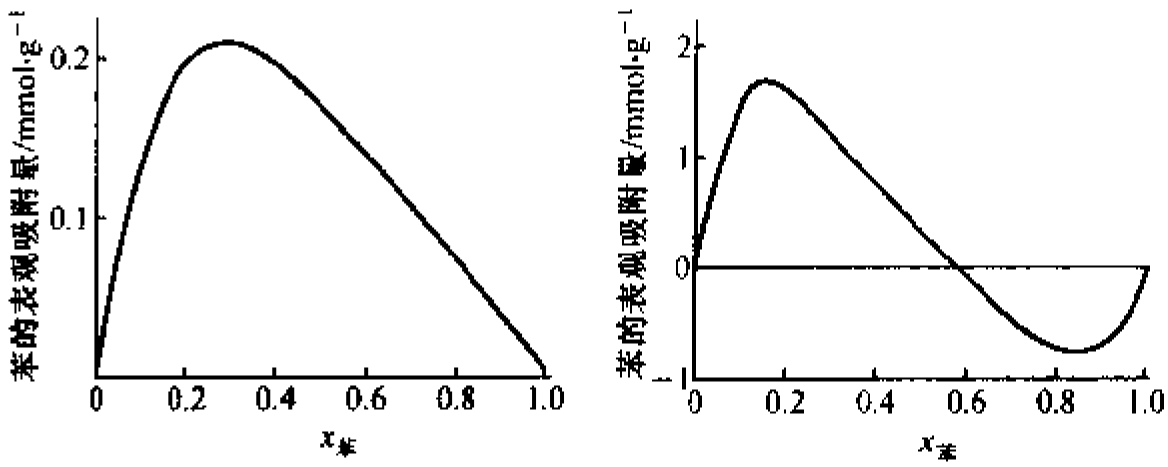
式中，b 为吸附系数，它不仅与溶质的性质有关，还与溶剂的性质有关；n_m^a 为单分子层饱和吸附量，如已知每个吸附质分子所占有效面积，可由 a_m 计算吸附剂的比表面积。弗罗因德利希公式(10.3.2a)也可用来描述溶液中的单分子层吸附等温线，只需将式中的压力 p 换成浓度 c，即

$$n^{a}=kc^{n} \tag{10.4.10}$$

式中 k、n 为两个经验常数。

固体自稀溶液中的吸附受许多因素的影响，如吸附剂孔径的大小、被吸附分子的大小、温度、吸附剂－吸附质－溶剂三者的相对极性以及吸附剂的表面化学性质等等。其中极性对溶液吸附有着非常重要的影响。一般说来，极性吸附剂易于吸附极性物质，非极性吸附剂易于吸附非极性物质；而极性物质在非极性溶剂中溶解度低，因而易于从非极性溶剂中被吸附出来，反之非极性物质易于从极性溶剂中被吸附出来。所以总起来说，极性吸附剂易于从非极性溶剂中吸附极性溶质；非极性吸附剂易于从极性溶剂中吸附非极性溶质。例如，硅胶为极性吸附剂，可用它来吸附非极性的有机溶剂中的微量水，使有机溶剂干燥；活性炭为非极性吸附剂，染料及蔗糖水溶液的脱色一般可用它来进行。对于有机同系物，如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等，因随碳原子数的增加，非极性增加，所以硅胶从一定量给定浓度的溶液中对其吸附量的顺序为：乙酸＞丙酸＞丁酸＞戊酸；而用活性炭来进行这一吸附时，吸附量的顺序则为：戊酸＞丁酸＞丙酸＞乙酸。

固体对浓溶液的吸附，当溶质和溶剂的含量可在全部组成范围内变化时，吸附等温线一般为倒U形或S形，如图10.4.3所示。图(a)为硅胶自苯－甲苯溶液中对苯的吸附，苯的摩尔分数 $x_{苯}$ 从0变到1，吸附量则从0经历一最大值后



(a) 硅胶自苯－甲苯中吸附苯　　(b) 活性炭自苯－甲醇中吸附苯

图10.4.3 固体在浓溶液中的两种吸附等温线

又降到0。图(b)为活性炭自苯－甲醇溶液中对苯的吸附。随苯的摩尔分数 $x_{苯}$ 从0变到1，苯的吸附量从0经历一最大值下降为0后，又经历一最小值，最后回到0。因吸附量是一个过剩的概念，即吸附质在表面的浓度与在溶液本体的浓度之差。正吸附表示吸附质在表面的浓度高于本体浓度；零吸附表示吸附质在表面的浓度与本体浓度相同；负吸附则表示吸附质的表面浓度低于本体浓度，此时溶剂在表面的浓度高于在本体浓度。由于溶质、溶剂两组分对固体表面的竞争吸附，使固体对某一组分的吸附量减少以至为0，甚或出现负值，都是可以理解的。固体自浓溶液中的这两种吸附等温线在气体吸附中是没有的。

§10.5 溶液表面

1. 溶液表面的吸附现象

溶质在溶液表面层(或表面相)中的浓度与在溶液本体(或体相)中浓度不同的现象，称为**溶液表面的吸附**。

纯液体无所谓吸附，恒温、恒压下，表面张力是一定值。而对于溶液来说，由于溶质会在溶液表面发生吸附，进而改变溶液的表面张力，所以溶液的表面张力不仅是温度、压力的函数，还是溶液组成的函数。

例如，在一定温度的纯水中，分别加入不同种类的溶质时，溶质的浓度对溶

液表面张力的影响大致可分为三种类型，如图 10.5.1 所示。曲线 I 表明，随着溶液浓度的增加，溶液的表面张力稍有升高。就水溶液而言，属于此种类型的溶质有无机盐类（如 NaCl）、不挥发性酸（如 H_2SO_4）、碱（如 KOH），以及含有多个—OH基的有机化合物（如蔗糖、甘油等）。曲线 II 表明，随着溶质浓度的增加，水溶液的表面张力缓慢地下降，大部分的低脂肪酸、醇、醛等有机物质的水溶液皆属此类。曲线 III 表明，在水中加入少量的某溶质时，却能引起溶液的表面张力急剧下降，至某一浓度之后，溶液的表面张力几乎不再随溶液浓度的上升而变化，属于此类的化合物可以表示为 RX，其中 R 代表含有 10 个或 10 个以上碳原子的烷基；X 则代表极性基团，一般可以是—OH，—COOH，—CN，—$CONH_2$，—COOR′，也可以是离子基团，如—SO_3^-，—NH_3^+，—COO^- 等。这类曲线有时会出现如图所示的虚线部分，这可能是由于某种杂质的存在而引起的。

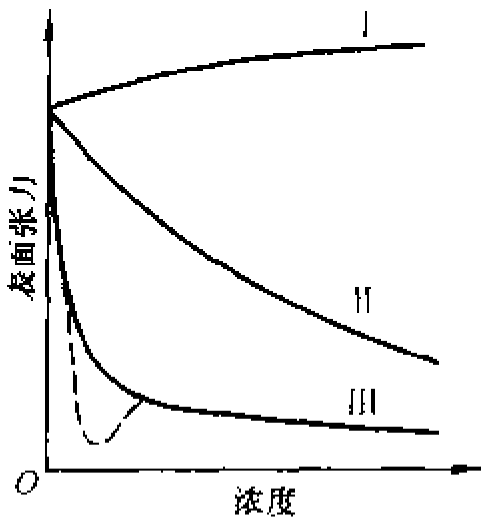


图 10.5.1 表面张力与浓度关系示意图

溶液表面的吸附现象，可用恒温、恒压下溶液表面吉布斯函数自动减小的趋势来说明。在一定 T、p 下，由一定量的溶质与溶剂所形成的溶液，因溶液的表面积不变，降低表面吉布斯函数的唯一途径，是尽可能的使溶液的表面张力降低。而降低表面张力则是通过使溶液中相互作用力较弱的分子富集到表面而完成的。

当溶剂中加入能形成图 10.5.1 中 II、III 类曲线的物质后，由于它们都是有机类化合物，分子之间的相互作用较弱，当它们富集于表面时，会使表面层中分子间的相互作用减弱，使溶液的表面张力降低，进而降低表面吉布斯函数。所以这类物质会自动地富集到表面，使得它在表面的浓度高于本体浓度，这种现象称为**正吸附**。

与此相反，当溶剂中加入上述 I 类物质后，由于它们是无机的酸、碱、盐类物质，在水中可电离为正、负离子，使溶液中分子之间的相互作用增强，使溶液的表面张力升高，进而使表面吉布斯函数升高（多羟基类有机化合物作用类似）。为减低这类物质的影响，使溶液的表面张力升高得少一些，这类物质会自动地减小在表面的浓度，使得它在表面层的浓度低于本体浓度，这种现象称为**负吸附**。

一般说来，凡是能使溶液表面张力升高的物质，皆称为表面惰性物质；凡是能使溶液表面张力降低的物质，皆称为表面活性物质。但习惯上，只把那些溶入少量就能显著降低溶液表面张力的物质，称为**表面活性物质**或**表面活性剂**。表

面活性的大小可用 $-(\partial\gamma/\partial c)_T$ 来表示，其值愈大，则表示溶质的浓度对溶液表面张力的影响愈大。溶质吸附量的大小，可用吉布斯公式来计算。

2. 表面过剩与吉布斯吸附等温式

在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与同量溶剂在溶液本体中所含溶质物质的量的差值，称为溶质的**表面过剩**或**表面吸附量**。

设有一个二元溶液，与其蒸气成平衡，以 α 和 β 分别代表液相和气相，两相的体积分别为 V^α、V^β。在气液交界处有一薄层(厚度约有几个分子厚)，其中溶质的浓度和溶剂的浓度既不同于液相，也不同于气相，将这一层称为表面相 σ 如图 10.5.2 所示。在表面相中画一个面 ss，设在此面下的 α 相(或在此面上的 β 相)的浓度是全体一致的，而且等于体相的浓度，分别为 c^α、c^β 表示溶质在 α 相和 β 相的浓度，由此算出的 α 和 β 相中溶质的物质的量 n^α 和 n^β 分别为

$$n^\alpha = V^\alpha c^\alpha \qquad n^\beta = V^\beta c^\beta$$

以 n_0 表示该物质总的物质的量，并且令

$$n^\sigma = n_0 - (n^\alpha + n^\beta) \qquad (10.5.1)$$

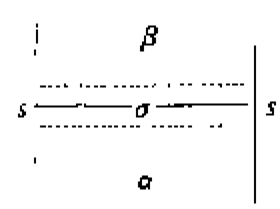


图 10.5.2　表面相示意图

为表面相 σ 中溶质的过剩量，将其除以相界面面积 A_s，得

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A_s} \qquad (10.5.2)$$

Γ 即为**表面过剩**，单位为 $\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$，通常也称为吸附量。Γ 可以是正值，也可以是负值。

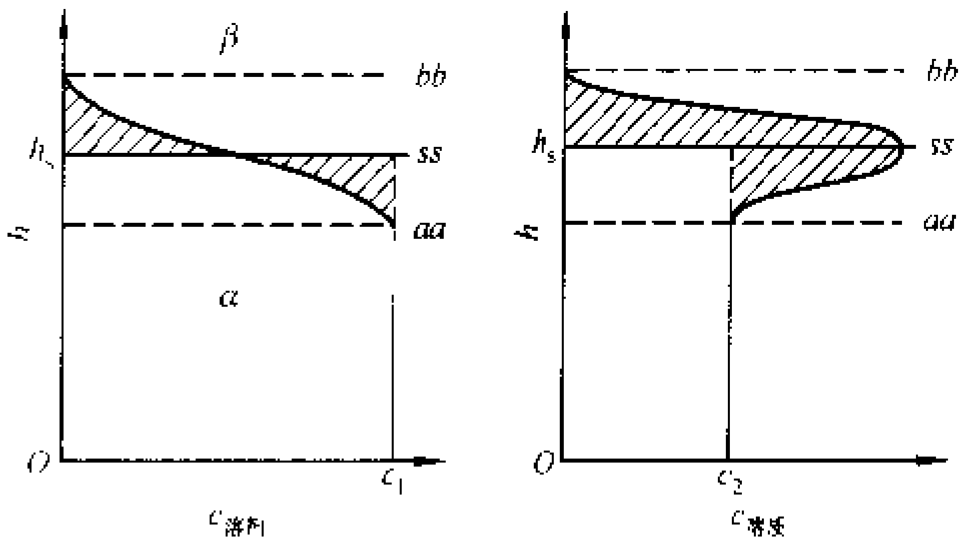
一般说来，气相的浓度远远小于液相浓度，即 $n^\alpha \gg n^\beta$，所以

$$\Gamma = \frac{n_0 - n^\alpha}{A_s} \qquad (10.5.3)$$

由式(10.5.3)可知，物质表面过剩的计算是与 n^α 有关的，而 n^α 的值则取决于 ss 面的位置。所以首先要按一定原则确定 ss 面后，Γ 才有明确的物理意义。为此，吉布斯提出将 ss 面定在溶剂的表面过剩为 0 的地方。

设溶剂浓度 $c_{溶剂}$和溶质浓度$c_{溶质}$与高度h 的关系分别如图 10.5.3(a)、(b)中的曲线所示，当容器的截面积 A_s 为单位面积时，图中曲线下的面积就分别代表溶剂和溶质的总量 $n_{0,1}$和 $n_{0,2}$。吉布斯将 ss 面正好定在使图 10.5.3(a)中两块阴影面积相等的地方，这使得溶剂的吸附量 $\Gamma_1 = n_{0,1} - c_1 h_s A_s = 0$。在分界面确定之后，溶质的吸附量 Γ_2 也就随之确定了，$\Gamma_2 = n_{0,2} - c_2 h_s A_s$，等于图

10.5.3(b)中阴影的面积。



(a) 溶剂浓度与杯高的关系　　(b) 溶质浓度与杯高的关系

图 10.5.3　吉布斯吸附模型

用与式(10.5.2)同样的方法，可以确定表面相的其它热力学函数，如表面内能 U^σ、表面熵 S^σ、表面吉布斯函数 G^σ 等的定义分别为

$$
\begin{aligned}
U^\sigma &= U - (U^\alpha + U^\beta) \\
S^\sigma &= S - (S^\alpha + S^\beta) \\
G^\sigma &= G - (G^\alpha + G^\beta)
\end{aligned} \tag{10.5.4}
$$

因满足溶剂吸附量 Γ_1 为 0 的分界面只有一个，所以分界面确定之后，不仅溶质的吸附量 Γ_2 为确定值，U^σ，S^σ，G^σ 也都具有确定值。

当表面相的吉布斯函数 G^σ 发生一个微小变化时，根据式(10.1.6)有

$$
\mathrm{d}G^\sigma = -S^\sigma \mathrm{d}T + V^\sigma \mathrm{d}p + \gamma \mathrm{d}A_s + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B^\sigma \tag{10.5.5}
$$

对于恒温、恒压下的二元系统，有

$$
\mathrm{d}G^\sigma = \gamma \mathrm{d}A_s + \mu_1 \mathrm{d}n_1^\sigma + \mu_2 \mathrm{d}n_2^\sigma \tag{10.5.6}
$$

式中：μ_1 和 μ_2 分别为表面相中溶剂和溶质的化学势，因吸附平衡时同一种物质在表面相及溶液本体的化学势相等，所以可省去 μ 的表示相的上角标；n_1^σ 及 n_2^σ 分别为溶剂及溶质在表面相中的过剩量。在各强度性质(即 T，p，γ 及 μ)恒定的情况下，对式(10.5.6)进行积分，可得

$$
G^\sigma = \gamma A_s + \mu_1 n_1^\sigma + \mu_2 n_2^\sigma \tag{10.5.7}
$$

表面吉布斯函数是状态函数，它具有全微分的性质。所以

$$dG^{\sigma} = \gamma dA_s - A_s d\gamma + \mu_1 dn_1^{\sigma} - n_1^{\sigma} d\mu_1 + \mu_2 dn_2^{\sigma} + n_2^{\sigma} d\mu_2 \quad (10.5.8)$$

将式(10.5.8)与式(10.5.6)相比较,可得适用于表面层的吉布斯－杜亥姆方程,即

$$A_s d\gamma = -(n_1^{\sigma} d\mu_1 + n_2^{\sigma} d\mu_2) \quad (10.5.9)$$

式(10.5.9)除以 A_s,再结合表面过剩的定义式(10.5.2) $\Gamma = n^{\sigma}/A_s$,得

$$d\gamma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) \quad (10.5.10)$$

按吉布斯表面相模型,溶剂的 $\Gamma_1 = 0$,上式变为

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (10.5.11)$$

将 $d\mu_2 = RT d\ln a_2$ 代人上式,整理后可得

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{RT d\ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da_2}$$

对于理想稀溶液,可用溶质的浓度 c_2 代替其活度 a_2,略去 c_2 及 Γ_2 的下标 2,上式变为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} \quad (10.5.12)$$

此式即为**吉布斯吸附等温式**。由该式可知,在一定温度下,当溶液的表面张力随浓度的变化率 $d\gamma/dc < 0$ 时,$\Gamma > 0$,表明凡是增加浓度,能使溶液表面张力降低的溶质,在表面层必然发生正吸附;当 $d\gamma/dc > 0$ 时,$\Gamma < 0$,表明凡增加浓度,使溶液表面张力上升的溶质,在溶液的表面层必然发生负吸附;当 $d\gamma/dc = 0$ 时,$\Gamma = 0$,说明此时无吸附作用。

用吉布斯吸附等温式计算某溶质的吸附量(即表面过剩)时,可由实验测定一组恒温下不同浓度 c 时的表面张力 γ,以 γ 对 c 作图,得到 $\gamma - c$ 曲线。将曲线上某指定浓度 c 下的斜率 $d\gamma/dc$ 代人式(10.5.12),即可求得该浓度下溶质在溶液表面的吸附量。将不同浓度下求得的吸附量对溶液浓度作图,可得到 $\Gamma - c$ 曲线,即溶液表面的吸附等温线。

3. 表面活性物质在吸附层的定向排列

在一般情况下,表面活性物质的 $\Gamma - c$ 曲线的形式如图 10.5.4 所示。在一定温度下,系统在平衡状态时,吸附量 Γ 和浓度 c 之间的关系与固体对气体的吸附很相似,也可用和朗缪尔单分子层吸附等温式相似的经验公式来表示,即

$$\Gamma=\Gamma_{\infty}\frac{kc}{1+kc} \qquad (10.5.13)$$

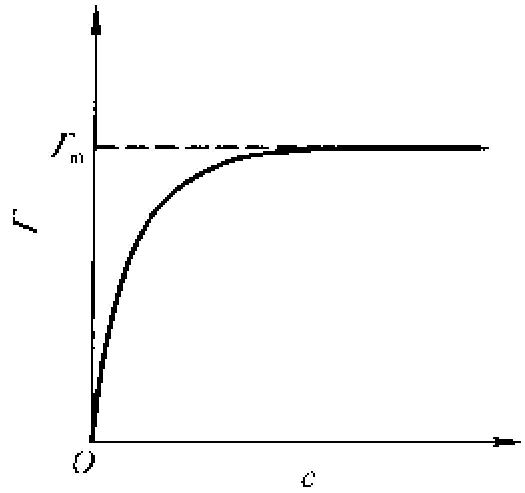


图 10.5.4 溶液吸附等温线

式中 k 为经验常数，与溶质的表面活性大小有关。由上式可知，当浓度很小时，Γ 与 c 成直线关系；当浓度较大时，Γ 与 c 成曲线关系；当浓度足够大时，则呈现一个吸附量的极限值，即 $\Gamma=\Gamma_m$。此时若再增加浓度，吸附量不再改变，说明溶液的表面吸附已达到饱和状态，溶液中的溶质不再能更多地吸附于表面，所以 Γ_m 称为饱和吸附量。Γ_m 可以近似的看做是在单位表面上定向排列呈单分子层吸附时溶质的物质的量。由实验测出 Γ_m 值，即可算出每个被吸附的表面活性物质分子的横截面积 a_m，即

$$a_m=\frac{1}{\Gamma_m L} \qquad (10.5.14)$$

式中 L 为阿伏加德罗常数。

表 10.5.1 给出一些长碳氢链有机化合物的实验结果。这些化合物的结构形式皆为 $C_nH_{2n+1}X$，所不同的只是 X 代表不同种类的基团。实验测得许多不同化合物分子的横截面积皆为 0.205 nm^2，这一实验结果可以帮助我们认识表面活性物质的分子模型，以及它在表面层排列的方式。

从分子结构的观点来看，表面活性物质的分子中都同时含有亲水性的极性基团(如—COOH，—CONH$_2$，—OH 等)，以及憎水性的非极性基团(如碳链或环)。用符号▭○来表示表面活性物质的分子模型，其中○表示极性基团，▭代表非极性基团。如油酸的分子模型可用图 10.5.5 表示。

表 10.5.1 $C_nH_{2n+1}X$ 化合物在单分子膜中每个分子的横截面积

化合物种类	X	a_m/nm^2
脂肪酸	—COOH	0.205
二元酯类	—COOC$_2$H$_5$	0.205
酰胺类	—CONH$_2$	0.205
甲基酮类	—COCH$_3$	0.205
甘油三酸酯类(每链面积)	—COOCH$_2$	0.205
饱和酸的酯类	—COOR	0.220
醇类	—CH$_2$OH	0.216

根据表 10.5.1 的数据和表面活性物质的分子模型可知：在水溶液中，表面活性物质的亲水基因受到极性很强的水分子的吸引，而有竭力钻入水中的趋势。憎水性的非极性基团是亲油的，则倾向翘出水面或钻入非极性的有机溶剂或油类的另一相中，使表面活性分子定向地排列在界面层中。实验结果表明，在表面的饱和吸附层(或单分子膜)中，不论其链的长短如何，每个分子的横截面积皆等于 0.205 nm^2，此数值实际就是碳氢链的横截面积，这更进一步说明表面活性分子是定向地排列在表面层中的。如图 10.5.6 所示，在压紧的油酸单分子膜中，油酸分子的羧基伸入水内，而非极性的碳氢链却翘出液面，暴露在空气中。至于表 10.5.1 中醇类及酯类的横截面积大于 0.205 nm^2，可能是生成氢键的原故。

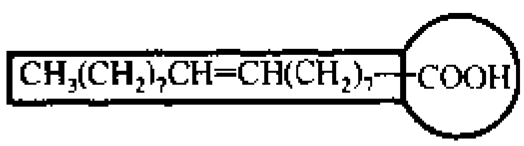


图 10.5.5　油酸分子模型图

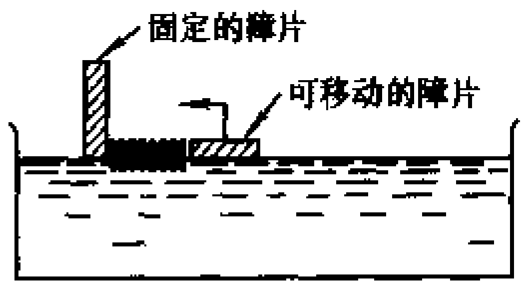


图 10.5.6　油酸单分子膜示意图

应当指出，在吸附量不大的情况下，表面活性分子在表面上有较大的活动范围，其排列的方式未必那样整齐，但憎水性的非极性基团，仍然倾向于伸出液面。

4. 表面活性物质

(1) 表面活性物质的分类　表面活性物质可以从用途、物理性质或化学结构等方面进行分类，最常用的是按化学结构来分类，大体上可分为离子型和非离子型两大类。当表面活性物质溶于水时，凡能电离生成离子的，称为离子型表面活性物质；凡在水中不能电离的，就称为非离子型表面活性物质。而离子型的按其在水溶液中具有表面活性作用的离子的电性，还可再分类。具体分类和举例如表 10.5.2 所示。

此种分类法便于正确选用表面活性物质。若某表面活性物质是阴离子型的，它就不能和阳离子型的物质混合使用，否则会产生沉淀等不良后果。如阴离子表面活性物质可作染色过程的匀染剂，与酸性染料或直接染料一起使用时不会产生不良后果，因酸性染料或直接染料在水溶液中也是阴离子型的。

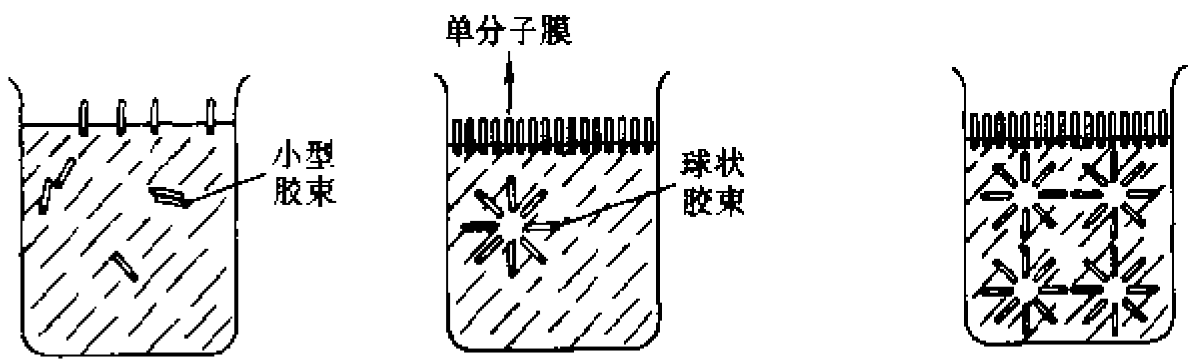
(2) 表面活性物质的基本性质　前已讲到表面活性物质的一些基本性质，如表面活性物质的分子都是由亲水性的极性基团和憎水(亲油)性的非极性基团所构成。表面活性物质的分子能定向地排列于任意两相之间的界面层中，使界面的不饱力场得到某种程度的补偿，从而使界面张力降低。如在293.15K的纯

表 10.5.2　表面活性物质的分类

- 表面活性物质
  - 离子型表面活性物质
    - 阴离子表面活性物质，如肥皂 RCOONa
    - 阳离子表面活性物质，如铵盐 $C_{18}H_{37}NH_3^+Cl^-$
    - 两性表面活性物质，如氨基酸类 $R—NH—CH_2COOH$
  - 非离子型表面活性物质，如聚乙二醇类 $HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$

水中加入油酸钠，当油酸钠的浓度从零增加到 1 $mmol\cdot dm^{-3}$时，表面张力则从 72.75 $mN\cdot m^{-1}$降至 30 $mN\cdot m^{-1}$，若再增加油酸钠的浓度，溶液的表面张力却变化不大。许多表面活性物质都具有类似图 10.5.1 曲线Ⅲ所示的特征。

为什么在表面活性物质的浓度极稀时，稍微增加其浓度就可使溶液的表面张力急剧降低？为什么当表面活性物质的浓度超过某一数值之后，溶液的表面张力又几乎不随浓度的增加而变化？这些问题可以借助图 10.5.7 进行解释。



(a) 稀溶液　(b) 开始形成胶束的溶液　(c) 大于临界胶束浓度的溶液

图 10.5.7　表面活性物质的分子在溶液本体及表面层中的分布

图 10.5.7(a)表示当表面活性物质的浓度很稀时，表面活性物质的分子在溶液本体和表面层中分布的情况。在这种情况下，若稍微增加表面活性物质的浓度，一部分表面活性物质分子将自动地聚集于表面层，使水和空气的接触面减小，溶液的表面张力急剧降低。表面活性物质的分子在表面层中不一定都是直立的，也可能是东倒西歪而使非极性的基团翘出水面。另一部分表面活性物质分子则分散在水中，有的以单分子的形式存在，有的则三三两两相互接触，把憎水性的基团靠拢在一起，形成简单的聚集体。这相当于图 10.5.1 中曲线Ⅲ急剧下降的部分。

图 10.5.7(b)表示表面活性物质的浓度足够大时，达到饱和状态，液面上刚刚挤满一层定向排列的表面活性物质的分子，形成单分子膜。在溶液本体则形成具有一定形状的**胶束**，它是由几十个或几百个表面活性物质的分子，排列成憎水基团向里，亲水基团向外的多分子聚集体。胶束中许多表面活性物质分子的亲水性基团与水分子相接触；而非极性基团则被包在胶束中，几乎完全脱离了与水分子的接触。因此，胶束在水溶液中可以比较稳定的存在。这相当于图 10.5.1 中曲线Ⅲ的转折处。胶束的形状可以是球状、棒状、层状或偏椭圆状，图 10.5.7 中胶束为球状。形成一定形状的胶束所需表面活性物质的最低浓度，称为**临界胶束浓度**，以 cmc[①] 表示。实验表明，cmc 不是一个确定的数值，而常表现为一个窄的浓度范围。例如，离子型表面活性剂的 cmc 一般约在 $1\sim10\ \mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$ 之间。

图 10.5.7(c)是超过临界胶束浓度的情况。这时液面上早已形成紧密、定向排列的单分子膜，达到饱和状态。若再增加表面活性物质的浓度，只能增加胶束的个数(也有可能使每个胶束所包含的分子数增多)。由于胶束是亲水性的，它不具有表面活性，不能使表面张力进一步降低，这相当于图 10.5.1 中曲线Ⅲ的平缓部分。

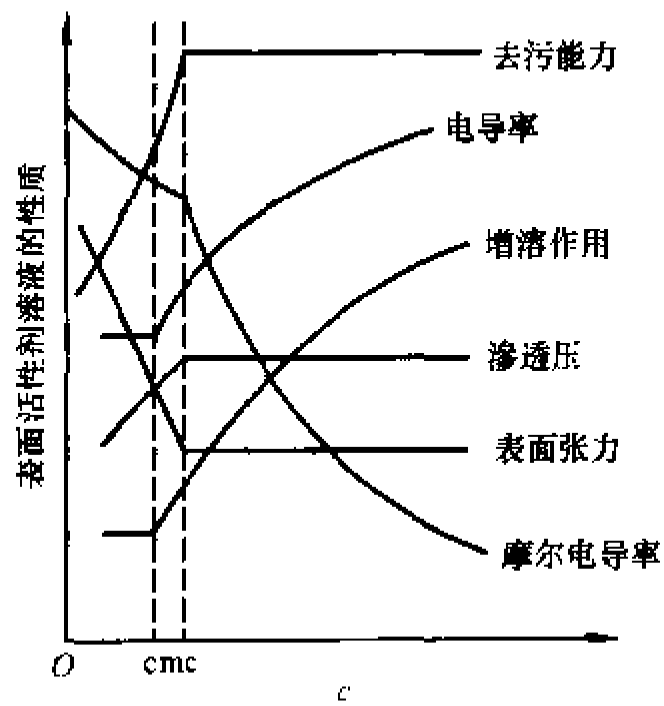


图 10.5.8　表面活性剂溶液的性质与浓度关系示意图

胶束的存在已被 X 射线衍射图谱及光散射实验所证实。临界胶束浓度和在液面上开始形成饱和吸附层所对应的浓度范围是一致的。在这个窄小的浓度范围前后，不仅溶液的表面张力发生明显的变化，其它物理性质，如电导率、渗透压、蒸气压、光学性质、去污能力及增溶作用等皆发生很大的差异，如图 10.5.8 所示。由图可知，表面活性剂的浓度略大于 cmc 时，溶液的表面张力、渗透压及去污能力等几乎不随浓度的变化而改变，但增溶作用、电导率等却随着浓度的增加而急剧增加。某些有机化合物难溶于水，但可溶于表面活性剂浓度大于 cmc 的水溶液中。

(3) HLB 法　表面活性物质的种类繁多，应用广泛。对于一个指定的系统，如何选择最合适的表面活性物质才可达到预期的效果，目前还缺乏理论指

① cmc 是 critical micelle concentration(临界胶束浓度)的缩写。

导．为解决表面活性剂的选择问题，许多工作者曾提出不少方案，比较成功的是1945年格里芬(Griffin)所提出的HLB法．HLB代表亲水亲油平衡[1]．此法用数值的大小来表示每一种表面活性物质的亲水性，HLB值愈大，表示该表面活性物质的亲水性愈强．根据表面活性物质的HLB值的大小，就可知道它适宜的用途．表10.5.3给出这种对应关系．例如，HLB值在2～6的，可作油包水型的乳化剂，而HLB值在12～18的，可作水包油型的乳化剂等．

表10.5.3 表面活性物质的HLB值与应用的对应关系

表面活性物质加水后的性质	HLB值	应用
不分散	0 2 4	W/O乳化剂*
分散的不好	6	
不稳定乳状分散体	8	润湿剂
稳定乳状分散体	10	
半透明至透明分散体	12	洗涤剂
	14	
透明溶液	16 18	O/W乳化剂 增溶剂

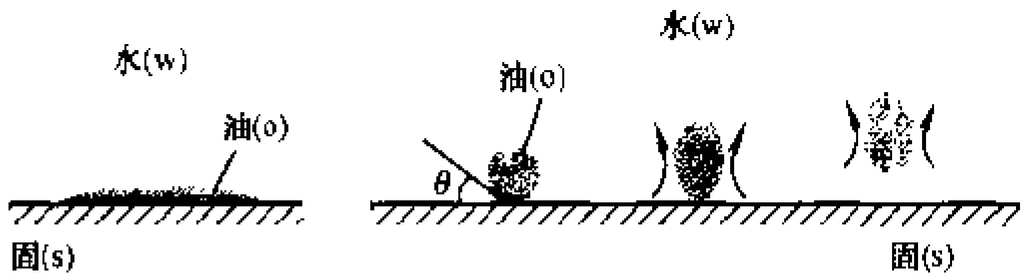
* 乳化剂分两种类型：一是油包水型(W/O，即水分散在油中)，另一为水包油型(O/W，即油分散在水中)，参见§12.7．

(4) 表面活性物质的实际应用 表面活性物质的种类甚多，不同的表面活性物质常具有不同的作用．概括地说，表面活性物质具有润湿、助磨、乳化、去乳、分散、增溶、发泡和消泡，以及匀染、防锈、杀菌、消除静电等作用．因此在许多生产、科研和日常生活中被广泛地使用．有关这些具体应用，许多专门著作中皆有详细论述，由于篇幅所限，这里仅概述如下．

① 去污作用：许多油类对衣物、餐具等润湿良好，在其上能自动地铺展开来，但却很难溶于水中，只用水是洗不净衣物、餐具上的油污的．在洗涤时，必须用肥皂、洗涤剂等表面活性物质．这是因为这些表面活性物质可以降低水溶液与衣物等固体物质间的界面张力 γ^{s-l}，当 γ^{s-l} 小于油污对衣物等的界面张力 γ^{s-o} 时，使得水对衣物的接触角 $\theta<90°$，而油则不能润湿衣物，经机械摩擦和水流的带动，油污可以从固体表面上脱落．另外，表面活性剂还有乳化作用，使脱落的油污分散在水中，最终达到洗涤的目的．洗涤过程如图10.5.9所示．

② 助磨作用：我国古代劳动人民，早就有水磨比干磨效率高的经验．如米粉、豆粉之类，水磨的要比干磨的细得多．在固体物料的粉碎过程中，若加入表

[1] HLB为hydrophile-lipophile balance(亲水亲油平衡)的缩写．



(a) 洗涤前 (b) 洗涤时

图 10.5.9 洗涤过程示意图

面活性物质(称为助磨剂),可增加粉碎程度,提高粉碎的效率,如图 10.5.10 所示。在 Al_2O_3 的粉碎过程中,加与不加助磨剂,粉碎效率大不相同。为什么干磨(不加任何助磨剂)的效率最低呢?这是因为当磨细到颗粒度达几十微米以下时,颗粒度很微小,比表面很大,使系统具有很大的表面吉布斯函数,系统处在热力学的高度不稳定状态。在一定的温度和压力下,表面吉布斯函数有自动减小的趋势,在没有表面活性物质存在的情况下,只能靠表面积自动地变小,即颗粒度变大,以降低系统的表面吉布斯函数。因此,若想提高粉碎效率,得到更细的颗粒,必须加入适量的助磨剂,如水、油酸、亚硫酸纸浆废液等。

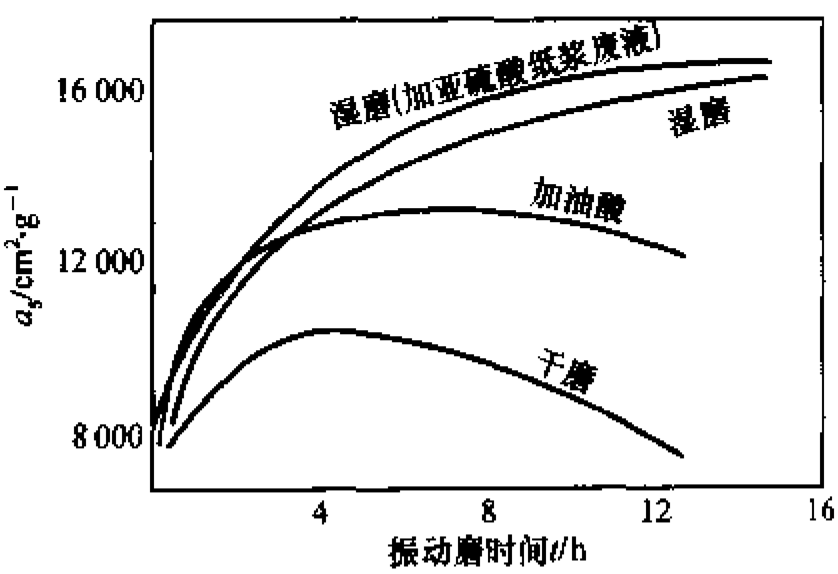
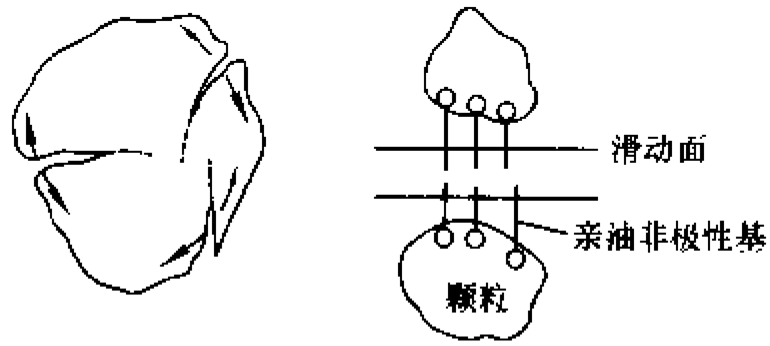


图 10.5.10 表面活性物质对氧化铝料比表面的影响

(Al_2O_3 料在 1480 ℃ 预烧过,含 $\alpha-Al_2O_3$ 90%)

在固体的粉碎过程中,若有表面活性物质存在,它能很快的定向排列在固体颗粒的表面上,使固体颗粒的表面(或界面)张力有明显的降低。可以想像,表面活性物质在颗粒表面上的覆盖率愈大,表面张力降低得愈多,则系统的表面吉布斯函数愈小。因此,表面活性物质不仅可自动吸附在颗粒的表面上,而且还可自动地渗入到微细裂缝中去并能向深处扩展,如同在裂缝中打入一个"楔子",起着一种劈裂作用,如图 10.5.11(a)所示,在外力的作用下加大裂缝或分裂成更小的颗粒。多余的表面活性物质的分子很快地吸附在这些新产生的表面上,以防

止新裂缝的愈合或颗粒相互间的粘聚。



(a)　　(b)

图 10.5.11　表面活性物质的助磨作用

另外，由于表面活性物质定向排列在颗粒的表面上，而非极性的碳氢基朝外，如图 10.5.11(b)所示，使颗粒不易接触、表面光滑、易于滚动等，这些因素都有利于粉碎效率的提高。

习　题

10.1　请回答下列问题：

(1) 常见的亚稳状态有哪些？为什么会产生亚稳状态？如何防止亚稳状态的产生？

(2) 在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象？

(3) 下雨时，雨滴落在水面上形成一个大气泡，试说明气泡的形状及其理由。

(4) 物理吸附与化学吸附最本质的区别是什么？

(5) 在一定温度、压力下，为什么物理吸附都是放热过程？

10.2　在 293.15 K 及 101.325 kPa 下，把半径为 1×10^{-3} m 的汞滴分散成半径为 1×10^{-9} m 的小汞滴，试求此过程系统的表面吉布斯函数变为若干？已知 293.15 K 汞的表面张力为 0.470 $N\cdot m^{-1}$。

答：5.906 J

10.3　293.15 K 时，乙醚－水、乙醚－汞及水－汞的界面张力分别为 0.0107 $N\cdot m^{-1}$、0.379 $N\cdot m^{-1}$ 及 0.375 $N\cdot m^{-1}$，若在乙醚与汞的界面上滴一滴水，试求其润湿角。

答：68.05°

10.4　293.15 K 时，水的饱和蒸气压为 2.337 kPa，密度为 998.3 $kg\cdot m^{-3}$，表面张力为 72.75×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$，试求半径为 10^{-9} m 的小水滴在 293.15 K 时的饱和蒸气压为若干？

答：6.865 kPa

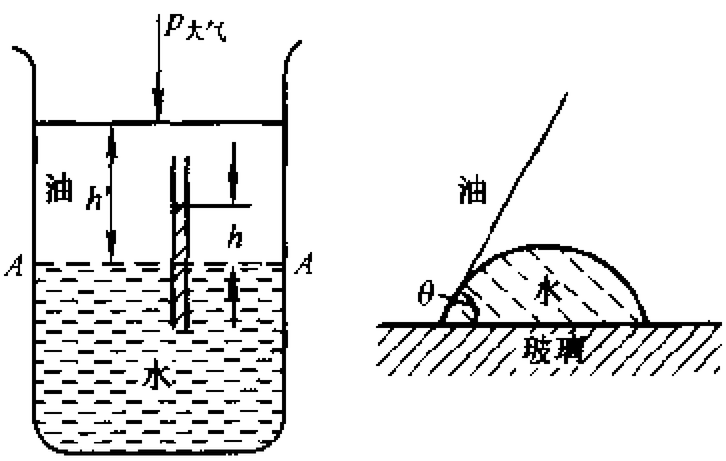
10.5　已知 $CaCO_3$ 在 773.15 K 时的密度为 3900 $kg\cdot m^{-3}$，表面张力为 1210×10^{-3} $N\cdot m^{-1}$，分解压力为 101.325 Pa。若将 $CaCO_3$ 研磨成半径为 30 nm(1 nm = 10^{-9} m)的粉末，求其在 773.15 K 时的分解压力。

答:139.8 Pa

10.6 已知 100 ℃时水的表面张力为 58.85 $mN\cdot m^{-1}$。假没在 100 ℃的水中存在一个半径为 0.1 μm 的小气泡和在 100 ℃的空气中存在一个半径为 0.1 μm 的小液滴。试求它们所承受的附加压力各为若干?

答:1.177×10^3 kPa

10.7 在一定温度下,容器中加入适量的、完全不互溶的某油类和水,将一支半径为 r 的毛细管垂直地固定在油-水界面之间,如下图(a)所示,已知水能润湿毛细管壁,油则不能,在与毛细管同样性质的玻璃板上,滴上一小滴水,再在水上覆盖上油,这时水对玻璃的润湿角为 θ,如下图(b)所示。油和水的密度分别用 $\rho_{油}$ 和 $\rho_{水}$ 表示,AA 为油-水界面,油层的深度为 h'。请导出水在毛细管中上升的高度 h 与油-水界面张力 γ^{ow} 之间的定量关系式。



10.8 在液体 α 的表面上滴一滴密度较小的与其不互溶的另一种液体 β。若用 γ^{α}、γ^{β} 分别代表液体 α、液体 β 的表面张力,用 $\gamma^{\alpha\beta}$ 代表两液体间的界面张力,请导出 β 在 α 表面上铺展时 γ^{α},γ^{β},$\gamma^{\alpha\beta}$ 之间的数学关系。

10.9 用毛细上升法测定某液体的表面张力。此液体的密度为 0.790 $g\cdot cm^{-3}$,在半径为 0.235 mm 的玻璃毛细管中上升的高度为 2.56×10^{-2} m。设此液体能很好地润湿玻璃,试求此液体的表面张力。

答:23.3 $mN\cdot m^{-1}$

10.10 20 ℃时,水的表面张力为 72.8 $mN\cdot m^{-1}$,汞的表面张力为 483 $mN\cdot m^{-1}$,而汞和水的界面张力为 375 $mN\cdot m^{-1}$,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?

答:(1) $S=35.2\ mN\cdot m^{-1}>0$,能铺展开

(2) $S=-785.2\ mN\cdot m^{-1}<0$,不能铺展开

10.11 在 351.45 K 时,用焦灰吸附 NH_3 气测得如下数据:

p/kPa	0.7224	1.307	1.723	2.898	3.931	7.528	10.102
$V^a/dm^3\cdot kg^{-1}$	10.2	14.7	17.3	23.7	28.4	41.9	50.1

试用图解法求方程式 $V^a = kp^n$ 中的常数项 k 及 n 的数值

答：$k=12.4\ dm^3 \cdot kg^{-1}$；$n=0.603$

10.12　在 291.15 K 时，用血炭从含苯甲酸的苯溶液中吸附苯甲酸，实验测得每千克血炭对苯甲酸的吸附量 n^a 与苯甲酸的平衡浓度 c 的数据如下：

$c/mol \cdot dm^{-3}$	2.82×10^{-3}	6.17×10^{-3}	2.57×10^{-2}	5.01×10^{-2}	0.121	0.282	0.742
$n^a/mol \cdot kg^{-1}$	0.269	0.355	0.631	0.776	1.21	1.55	2.19

试用图解法求 $n^a = kc^n$ 吸附等温式中常数项 n 及 k 各为若干？

答：$n=0.38$；$k=2.51\ mol \cdot kg^{-1}$

10.13　已知在 273.15 K 时，用活性炭吸附 $CHCl_3$，其饱和吸附量为 $93.8\ dm^3 \cdot kg^{-1}$，若 $CHCl_3$ 的分压力为 13.375 kPa，其平衡吸附量为 $82.5\ dm^3 \cdot kg^{-1}$。试求：

(1) 朗缪尔吸附等温式中的 b 值；

(2) $CHCl_3$ 的分压为 6.6672 kPa 时，平衡吸附量为若干？

答：(1) $0.5459\ kPa^{-1}$；(2) $73.58\ dm^3 \cdot kg^{-1}$

10.14　473.15 K 时，测定氧在某催化剂表面上的吸附作用，当平衡压力分别为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时，每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为 $2.5\times10^{-3}\ m^3$ 及 $4.2\times10^{-3}\ m^3$（已换算为标准状况下的体积），假设该吸附作用服从朗缪尔公式，试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时，氧的平衡压力为若干？

答：82.81 kPa

10.15　在 273.15 K 及 N_2 的不同平衡压力下，实验测得 1 kg 活性炭吸附 $N_2(g)$ 的体积 V 数据（已换算成标准状况）如下：

p/kPa	0.5240	1.7305	3.0584	4.5343	7.4967
V/dm^3	0.987	3.043	5.082	7.047	10.310

试用作图法求朗缪尔吸附等温式中的常数 b 及 V^a_m。

答：$b=0.0543\ kPa^{-1}$；$V^a_m=35.7\ dm^3 \cdot kg^{-1}$

10.16　在 291.15 K 的恒温条件下，用骨炭从醋酸的水溶液中吸附醋酸，在不同的平衡浓度下，每千克骨炭吸附醋酸的物质的量如下：

$c/10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	500
$n^a/mol \cdot kg^{-1}$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式表示，并求出式中常数 n^a_m 及 b

答：$n^a_m=5.26\ mol \cdot kg^{-1}$，$b=19.8\ dm^3 \cdot mol^{-1}$

10.17　在 77.2 K 时，用微球型硅酸铝催化剂吸附 N_2 气，在不同的平衡压力下，测得每千克催化剂吸附的 N_2 气在标准状况下的体积数据如下：

p/kPa	8.6993	13.639	22.112	29.924	38.910
n^a/$dm^3 \cdot kg^{-1}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2 K 时 N_2 的饱和蒸气压为 99.125 kPa，每个 N_2 分子的截面积 $a_m = 16.2 \times 10^{-20}$ m^2。试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。

答：$5.2 \times 10^5\ m^2 \cdot kg^{-1}$

*10.18　假设某气体在固体表面上吸附平衡时的压力 p，远小于该吸附质在相同温度下的饱和蒸气压 p^*。试由 BET 吸附等温式：

$$\frac{p}{V^a(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*}$$

导出朗缪尔吸附等温式：$V^a = V_m^a \dfrac{bp}{1+bp}$。

10.19　298.15 K 时，将少量的某表面活性物质溶解在水中，当溶液的表面吸附达到平衡后，实验测得该溶液的浓度为 0.20 $mol \cdot m^{-3}$。用一很薄的刀片快速地刮去已知面积的该溶液的表面薄层，测得在表面薄层中活性物质的吸附量为 3×10^{-6} $mol \cdot m^{-2}$。已知 298.15 K 时纯水的表面张力为 72 $mN \cdot m^{-1}$。假设在很稀的浓度范围内，溶液的表面张力与溶液的浓度呈线性关系，试计算上述溶液的表面张力。

答：64.56 $mN \cdot m^{-1}$

10.20　292.15 K 时，丁酸水溶液的表面张力可以表示为

$$\gamma = \gamma_0 - a\ln(1 + bc)$$

式中 γ_0 为纯水的表面张力，a 和 b 皆为常数。

(1) 试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系。

(2) 若已知 $a = 13.1\ mN \cdot m^{-1}$，$b = 19.62\ dm^3 \cdot mol^{-1}$，试计算当 $c = 0.200\ mol \cdot dm^{-3}$ 时的 Γ 为若干？

(3) 当丁酸的浓度足够大，达到 $bc \gg 1$ 时，饱和吸附量 Γ_m 为若干？设此时表面上丁酸成单分子层吸附，试计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为若干？

答：(2) $\Gamma = 4.298 \times 10^{-6}\ mol \cdot m^{-2}$

(3) $\Gamma_m = 5.393 \times 10^{-6}\ mol \cdot m^{-2}$；$a_m = 0.308\ nm^2$

第十一章　化学动力学

不论是相变化还是化学变化，既要研究变化的可能性，也要研究变化的速率。关于变化的方向、限度或平衡等问题，是变化的可能性问题，这是热力学的研究范围。关于变化速率及变化的机理，则为化学动力学的研究范围。

化学动力学研究浓度、压力、温度以及催化剂等各种因素对反应速率的影响；还研究反应进行时要经过哪些反应步骤，即所谓反应的机理。所以，化学动力学是研究化学反应速率和反应机理的学科。

通过化学动力学的研究，可以知道如何控制反应条件，提高主反应的速率，以增加化工产品的产量；可以知道如何抑制或减慢副反应的速率，以减少原料的消耗，减轻分离操作的负担，并提高产品的质量。化学动力学能提供如何避免危险品的爆炸、材料的腐蚀或产品的老化、变质等方面的知识；还可以为科研成果的工业化进行最优设计和最优控制，为现有生产选择最适宜的操作条件。化学动力学是化学反应工程的主要理论基础之一。

由此可见，化学动力学的研究，不论在理论上还是实践上，都具有重要的意义。

对于化学反应的研究，动力学和热力学是相辅相成的。例如，某未知的化学反应，经热力学研究认为是可能的，但实际进行时反应速率太小，工业生产无法实现，对此，则可以通过动力学研究，降低其反应阻力，加快其反应速率，缩短达到平衡的时间。若热力学研究表明是不可能进行的反应，则没有必要再去研究如何提高反应速率的问题了。但如前所述，过程的可能性与条件有关，有时改变条件可使原条件下热力学上不可能的过程成为可能。

由于化学动力学比热力学复杂得多，所以相对来说，化学动力学还不成熟，许多领域尚有待开发。化学动力学的研究十分活跃，它是进展迅速的学科之一。

为了研究方便，在动力学研究中，往往将化学反应分为均相反应与非均相（或多相）反应。在化学动力学基础中着重讨论均相反应，多相反应只作扼要介绍。

本章主要讨论反应速率方程、反应速率与反应机理的关系；简要介绍反应速率理论；然后介绍溶液中的反应、光化学、催化作用等。

§11.1 化学反应的反应速率及速率方程

影响反应速率的基本因素是反应物的浓度和反应的温度。为使问题简化，先研究温度不变时的反应速率与浓度的关系，再研究温度对反应速率的影响。

表示一化学反应的反应速率与浓度等参数间的关系式，或浓度与时间等参数间的关系式，称为化学反应的速率方程式，简称**速率方程**，或称为**动力学方程**。

本节讨论反应速率与浓度间关系的微分式。将其积分，即可得到浓度与时间的关系式，见下节。

1. 反应速率的定义

某反应的化学计量式

$$0=\sum_{B}\nu_B B$$

一般只表示初始反应物与最终产物间的计量关系，总的计量式中一般不出现反应中间物。如反应步骤中存在着中间物，而且随反应的进行，中间物的浓度逐渐增加，则此类反应随中间物浓度逐渐积累，将不符合总的计量式。那么，这类反应就称为**依时计量学反应**。若某反应不存在中间物，或虽有中间物，但其浓度甚微可忽略不计，则此类反应将在整个反应过程中均符合一定的计量式，那么，这类反应就称为**非依时计量学反应**。

对于非依时计量学反应，反应进度 ξ 定义为

$$\mathrm{d}\xi \xlongequal{\text{def}} (1/\nu_B)\mathrm{d}n_B$$

转化速率 $\dot{\xi}$ 的定义为

$$\dot{\xi} \xlongequal{\text{def}} \mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t=(1/\nu_B)(\mathrm{d}n_B/\mathrm{d}t) \tag{11.1.1}$$

即用单位时间内发生的反应进度来定义**转化速率**。转化速率的单位为 $\mathrm{mol\cdot s^{-1}}$。对于非依时计量学反应，转化速率的数值与用来表示速率的物质 B 的选择无关，但与化学计量式的写法有关，故应用此量时必须指明化学反应方程式。

还有另外一种定义，即(基于浓度的)反应速率 v 的定义：

$$v \xlongequal{\text{def}} \dot{\xi}/V=(1/\nu_B V)(\mathrm{d}n_B/\mathrm{d}t) \tag{11.1.2}$$

即用单位时间单位体积内化学反应的反应进度来定义**反应速率**。反应速率的单位为 $\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$。此定义也与用来表示速率的物质 B 的选择无关，也与化学

计量式的写法有关.

对于恒容反应,例如密闭反应器中的反应或液相反应,体积 V 为常数,$dn_B/V = dc_B$. 可用浓度 c_B 来代替 n_B/V,则上式化为

$$v = (1/\nu_B)(dc_B/dt) \quad (恒容) \tag{11.1.3}$$

若化学计量反应写作

$$-\nu_A A - \nu_B B - \cdots \longrightarrow \cdots + \nu_Y Y + \nu_Z Z$$

为了研究的方便,经常采用某指定反应物 A 的**消耗速率**,或某指定产物 Z 的**生成速率**来表示反应进行的速率:

A 的消耗速率 $$v_A = -(1/V)(dn_A/dt) \tag{11.1.4}$$

Z 的生成速率 $$v_Z = (1/V)(dn_Z/dt) \tag{11.1.5}$$

恒容下,上二式化为

A 的消耗速率 $$v_A = -dc_A/dt \tag{11.1.6}$$

Z 的生成速率 $$v_Z = dc_Z/dt \tag{11.1.7}$$

反应物不断消耗,dn_A/dt 或 dc_A/dt 为负值,为保持速率为正值,故前面加一负号. 反应速率 v 与物质 B 的选择无关,故 v 下不需注以下角;反应物的消耗速率或产物的生成速率均随物质 B 的选择而异,故在易混淆时须指明所选择的物质 A 或 Z,并用下角注明,如 v_A 或 v_Z.

根据式(11.1.3)

$$v = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \cdots = \frac{1}{\nu_Y} \cdot \frac{dc_Y}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \cdot \frac{dc_Z}{dt}$$

即

$$v = \frac{v_A}{-\nu_A} = \frac{v_B}{-\nu_B} = \cdots = \frac{v_Y}{\nu_Y} = \frac{v_Z}{\nu_Z} \tag{11.1.8}$$

因此,各不同物质的消耗速率或生成速率,与各自的化学计量数的绝对值成正比. 例如,反应

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

$$-\frac{d[N_2]}{dt}\Big/1 = -\frac{d[H_2]}{dt}\Big/3 = \frac{d[NH_3]}{dt}\Big/2$$ [①]

对于恒温恒容气相反应,v 和 v_B 也可以分压为基础用相似的方式来定义。为了区别不同定义的反应速率可用下标来表示。例如:

$$v_p = (1/\nu_B)(dp_B/dt) \quad (恒容) \tag{11.1.9}$$

① GB3102.8—93 规定 B 的浓度 c_B 在化学中也表示成[B].

以及　A 的消耗速率　$v_{p,A} = -\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t$　(11.1.10)

　　　Z 的生成速率　$v_{p,Z} = \mathrm{d}p_Z/\mathrm{d}t$　(11.1.11)

同样：

$$v_p = \frac{1}{v_A}\cdot\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{v_B}\cdot\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t} = \cdots = \frac{1}{v_Y}\cdot\frac{\mathrm{d}p_Y}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{v_Z}\cdot\frac{\mathrm{d}p_Z}{\mathrm{d}t} \qquad (11.1.12)$$

因

$$p_B = n_B RT/V = c_B RT$$

$$\mathrm{d}p_B = (\mathrm{d}c_B)RT$$

故有

$$v_p = vRT \qquad (11.1.13)$$

2. 基元反应和非基元反应

从微观上看，在化学反应过程中，反应物分子一般总是经过若干个简单的反应步骤，才最后转化为产物分子的。每一个简单的反应步骤，就是一个**基元反应**（或**基元过程**）。例如，氢与碘的气相反应，曾一直被认为是氢分子与碘分子经碰撞直接转化为碘化氢分子，也就是说，人们一直认为

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

是一个基元反应。后来经过精密的研究否定了上述的看法，例如，有人认为该反应是由下列几个简单的反应步骤组成：

① $I_2 + M^0 \longrightarrow I\cdot + I\cdot + M_0$

② $H_2 + I\cdot + I\cdot \longrightarrow HI + HI$

③ $I\cdot + I\cdot + M_0 \longrightarrow I_2 + M^0$

式中，M 代表气体中存在的 H_2 和 I_2 等分子；I·代表自由原子碘，其中的黑点“·”表示未配对的价电子。在式①中表示 I_2 分子与动能足够高的 M^0 分子相碰撞，使 I_2 分子中共价键的一对电子发生均裂反应生成两个 I·自由原子和一个能量较小的 M_0 分子；因为自由原子 I·很活泼，所以如式(2)所示它能与 H_2 分子进行三体碰撞生成两个 HI 分子；这两个 I·也可能如式(3)所示，与能量甚低的 M_0 分子相碰撞，将过剩的能量传递给它使成为能量较高的 M^0 分子后，自己变成稳定的 I_2 分子。上述每一个简单的反应步骤，都是一个基元反应，而总的反应为非基元反应。

基元反应为组成一切化学反应的基本单元。所谓**反应机理**（或**反应历程**）一般是指该反应是由哪些基元反应组成的。例如上述三个基元反应就构成了 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 分子的反应机理。

化学反应方程，除非特别注明，一般都属于化学计量方程，而不代表基元反应。例如：

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

就是化学计量方程，它只说明参加反应的各个组分，N_2、H_2 和 NH_3 在反应过程中，它们数量的变化符合方程式系数间的比例关系，即 1:3:2，并不能说明一个 N_2 分子与三个 H_2 分子相碰撞直接就生成两个 NH_3 分子。所以它不是一个基元反应。

3. 基元反应的速率方程——质量作用定律，反应分子数

基元反应方程式中各反应物分子个数之和称为**反应分子数**。

经过碰撞而活化的单分子分解反应或异构化反应，为**单分子反应**，例如：

$$A \longrightarrow 产物$$

因为是一个个的活化分子独自进行的反应，所以这种分子在单位体积内的数目越多(即浓度越大)，则单位体积内，单位时间起反应的数量就越多，即反应物的消耗速率与反应物的浓度成正比：

$$-dc_A/dt = kc_A$$

双分子反应可分为异类分子间的反应与同类分子间的反应：

$$A + B \longrightarrow 产物$$

$$A + A \longrightarrow 产物$$

两个分子之间要发生反应，则必须碰撞，否则彼此远离是不可能反应的，所以反应速率应与单位体积单位时间的碰撞数成正比。按分子运动论，单位体积单位时间内的碰撞数与浓度乘积成正比，因此，反应物 A 的消耗速率与浓度乘积成正比。对于上两反应，分别有

$$-dc_A/dt = kc_Ac_B$$

$$-dc_A/dt = kc_A^2$$

依此类推，对于基元反应：

$$aA + bB + \cdots \longrightarrow 产物$$

其速率方程应为

$$-dc_A/dt = kc_A^a c_B^b \cdots \qquad (11.1.14)$$

就是说基元反应的速率与各反应物浓度的幂乘积成正比，其中各浓度的方次为反应方程中相应组分的分子个数。这就是**质量作用定律**。

速率方程中的比例常数 k，叫做**反应速率常数**。温度一定，反应速率常数为

一定值，与浓度无关。由式(11.1.14)可以看出，反应速率常数代表各有关浓度均为单位浓度时的反应速率，它是反应本身的属性。同一温度下，比较几个反应的 k，可以大略知道它们反应能力的大小，k 越大，则反应越快。

基元反应若按反应分子数划分，可分为三类：单分子反应、双分子反应和三分子反应。绝大多数的基元反应为双分子反应；在分解反应或异构化反应中，可能出现单分子反应；三分子反应数目更少，一般只出现在原子复合或自由基复合反应中。四个分子同时碰撞在一起的机会极少，所以还没有发现有大于三个分子的基元反应。

质量作用定律只适用于基元反应。对于**非基元反应**，只有分解为若干个基元反应时，才能对每个基元反应逐个运用质量作用定律。但在反应机理中，如果一物质同时出现在两个或两个以上的基元反应中，则对该物质应用质量作用定律时应当注意：其净的消耗速率或净的生成速率应是这几个基元反应的总和。例如，化学计量反应

$$\mathrm{A+B\longrightarrow Z}$$

的反应机理为

$$\mathrm{A+B}\xrightarrow{k_1}\mathrm{X}$$

$$\mathrm{X}\xrightarrow{k_{-1}}\mathrm{A+B}$$

$$\mathrm{X}\xrightarrow{k_2}\mathrm{Z}$$

则有

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}-k_{-1}c_{\mathrm{X}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{X}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}-k_{-1}c_{\mathrm{X}}-k_2c_{\mathrm{X}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Z}}}{\mathrm{d}t}=k_2c_{\mathrm{X}}$$

4. 化学反应速率方程的一般形式，反应级数

不论机理是否知道，研究化学动力学问题总要由实验测定得出速率方程。这不只是为了证实机理，也是研究反应速率的规律，寻找反应的适宜条件所必需。

对于化学计量反应

$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}+\cdots\longrightarrow\cdots+y\mathrm{Y}+z\mathrm{Z}$$

由实验数据得出的经验速率方程，一般也可写成与式(11.1.14)相类似的幂乘积

形式：

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{n_A}c_B^{n_B}\cdots \tag{11.1.15}$$

式中各浓度的方次 n_A 和 n_B 等,分别称为反应组分 A 和 B 等的**反应分级数**,量纲为一。反应总级数(简称**反应级数**)。n 为各组分反应分级数的代数和:

$$n = n_A + n_B + \cdots \tag{11.1.16}$$

反应级数的大小表示浓度对反应速率影响的程度,级数越大,则反应速率受浓度的影响越大。

反应速率常数 k 的单位为$(\mathrm{mol \cdot m^{-3}})^{1-n} \cdot \mathrm{s^{-1}}$,与反应级数有关。

前曾说明:化学反应中不同物质的消耗速率或生成速率与各物质的化学计量数的绝对值成正比。所以,如式(11.1.8)用不同物质表示的反应速率常数也必与相应物质的化学计量数的绝对值成正比,即

$$\frac{k_A}{-\nu_A} = \frac{k_B}{-\nu_B} = \cdots = \frac{k_Y}{\nu_Y} = \frac{k_Z}{\nu_Z} \tag{11.1.17}$$

因此,在易混淆时,k 的下标不可忽略。在式(11.1.15)中的 k 即应为 k_A,式中省略了下标 A。

仍以合成氨反应 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 为例,有

$$k(N_2)/1 = k(H_2)/3 = k(NH_3)/2$$

注意:在非基元反应速率方程式(11.1.15)中,浓度的方次为 n_A 和 n_B,而不是 a 和 b,这与基元反应速率方程式(11.1.14)有着本质的不同,应严格区分。

基元反应可以直接应用质量作用定律。根据反应级数的定义,单分子反应即为一级反应,双分子反应即为二级反应,三分子反应即为三级反应。只有这三种情况

但是,对于非基元反应,不能对化学计量式应用质量作用定律,因而不存在反应分子数为几的问题,而只有反应级数。反应级数、反应分级数必须通过实验测定。当然,在已知反应机理时,也可以通过对基元反应应用质量作用定律,经过近似法推导出非基元反应的速率方程。这在后面将作介绍。

非基元反应不仅有一级、二级、三级反应,还可以有零级、分数级如 1/2 级、3/2 级等反应,甚至速率方程中还会出现反应产物的浓度项。例如,气相反应

$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 速率方程为 $d[HI]/dt = k[H_2][I_2]$

$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 速率方程为 $d[HCl]/dt = k[H_2][Cl_2]^{1/2}$

$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 速率方程为 $\dfrac{d[HBr]}{dt} = \dfrac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$

此外，某些反应，当反应物之一的浓度很大，在反应过程中其浓度基本不变，则表现出的级数将有所改变。如水溶液中酸催化蔗糖(S)水解成葡萄糖和果糖的反应

$$S+H_2O \longrightarrow 产物$$

为二级反应 $v=k[H_2O][S]$

但当蔗糖浓度很小，水的浓度很大而基本上不变时，有

$$v=k'[S]$$

于是表现出假的一级反应。式中 $k'=k[H_2O]$。

5. 用气体组分的分压表示的速率方程

对于有气体组分参加的$\sum\nu_B(g)\neq 0$ 的化学反应，在恒温恒容下，随着反应的进行，系统的总压必随之而变。这时只要测定系统在不同时间的总压，即可得知反应的进程。

由反应的化学计量式，可得出反应中某气体组分 A 的分压与系统总压之间的关系。在这种情况下，往往用反应中某气体 A 的分压 p_A 随时间的变化率来表示反应的速率。

若 A 代表反应物，反应为

$$aA \longrightarrow 产物$$

反应级数为 n，则 A 的消耗速率为

$$-dc_A/dt=kc_A^n$$

基于分压 A 的消耗速率为

$$-dp_A/dt=k_p p_A^n$$

式中 k_p 为基于分压的速率常数，其单位为 $Pa^{1-n}\cdot s^{-1}$。

因恒温恒容下 A 为理想气体时，$p_A=c_ART$，将其代入上式：

$$-(dc_A/dt)RT=k_pc_A^n(RT)^n$$

得 $$-dc_A/dt=k_p(RT)^{n-1}c_A^n$$

对比 $-dc_A/dt=kc_A^n$ 可知：

$$k=k_p(RT)^{n-1} \tag{11.1.18}$$

由此可见，T、V 一定时，$-dc_A/dt$ 和 $-dp_A/dt$ 均可用来表示气相反应的速率，二者的速率常数 k 和 k_p 间存在如上关系。当反应级数 $n=1$ 时，k 和 k_p

相等，其它级数时 k 和 k_p 不相等。同时应看到，不论用 c_A 或用 p_A 随时间的变化率来表示 A 的消耗速率，反应的级数是不变的。

§ 11.2 速率方程的积分形式

一定温度下的速率方程，在一般情况下是联系浓度－时间的函数关系的方程。上节讨论的速率方程

$$v_A = -dc_A/dt = kc_A^{n_A}c_B^{n_B}\cdots$$

是速率方程的微分形式。这种微分形式的方程便于进行理论分析，因为由机理导出的速率方程就是微分形式。同时微分形式还能明显地表示出浓度对反应速率的影响。但是，在实际应用时，人们常常想知道：在指定的时间内某反应组分的浓度将变为若干？或者要达到一定的转化率需要反应多长时间？这就须将微分形式转化为积分形式。积分形式即 c_A 与 t 的函数关系式。下面将对各简单级数进行积分，并主要从 k 的单位，浓度与时间之间的函数关系及半衰期与浓度的关系等三个方面分别讨论它们的动力学特征。

1. 零级反应

对于反应 $\qquad A \longrightarrow$ 产物

若反应的速率与反应物 A 浓度的零次方成正比，该反应就是**零级反应**，即

$$-dc_A/dt = kc_A^0 = k \tag{11.2.1}$$

所以零级反应实际是反应速率与反应物浓度无关的反应，也就是说，不管 A 的浓度为若干，单位时间 A 发生反应的数量总是那么多。一些光化学反应只与光的强度有关，光的强度保持恒定则为等速反应，反应速率并不随反应物的浓度变小而有所变化，所以它是零级反应。

由式(11.2.1)可以看出，零级反应的速率常数 k 的物理意义是单位时间内 A 的浓度减少的量，其单位与 v_A 相同，为 $mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$。

将式(11.2.1)积分：

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} dc_A = k\int_0^t dt$$

得

$$c_{A,0} - c_A = kt \tag{11.2.2}$$

式中，$c_{A,0}$ 为反应开始($t=0$)时反应物 A 的浓度，c_A 为反应至某一时刻 t 时反

应物 A 的浓度。

可见零级反应，$c_A - t$ 呈直线关系，见图 11.2.1。

反应物反应掉一半所需要的时间定义为**半衰期**，以符号 $t_{1/2}$ 表示，即

$$c_A(t_{1/2}) = c_{A,0}/2 \tag{11.2.3}$$

将 $c_A = c_{A,0}/2$ 代入零级反应积分式(11.2.2)，得零级反应的半衰期为

$$t_{1/2} = c_{A,0}/2k \tag{11.2.4}$$

此式表明零级反应的半衰期正比于反应物的初始浓度。

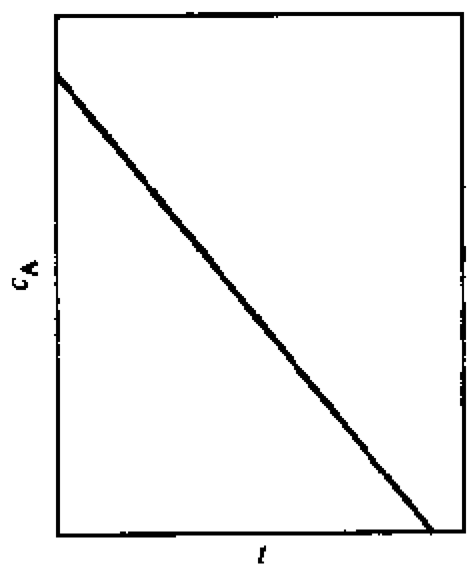


图 11.2.1 零级反应的直线关系

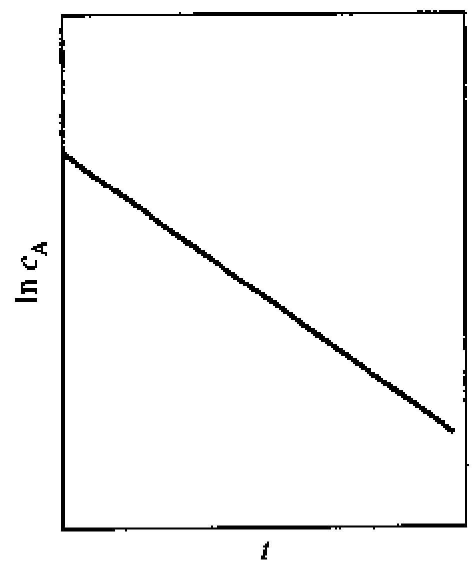


图 11.2.2 一级反应的直线关系

2. 一级反应

对于反应 A ⟶ 产物

若反应的速率与反应物 A 浓度的一次方成正比，该反应就是**一级反应**，即

$$-dc_A/dt = kc_A \tag{11.2.5}$$

单分子基元反应为一级反应，一些物质的分解反应，即使不是基元反应往往也表现为一级反应，一些放射性元素的蜕变，例如镭的蜕变 Ra ⟶ Rn + He，也可以认为是一级反应，因为每一瞬间的蜕变速率是与当时存在的物质的量成正比的。

式(11.2.5)可以写做 $-(dc_A/c_A)/dt = k$，式中 $-dc_A/c_A$ 为 dt 时间内 A 反应掉的分数，比值 $-(dc_A/c_A)/dt$ 与反应物浓度无关，它表示单位时间内反应物 A 反应掉的分数，这就是一级反应中 k 的物理意义。一级反应 k 的单位为 s^{-1}。

将式(11.2.5)积分：

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k\int_0^t dt$$

得一级反应的积分式：

$$\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=kt \tag{11.2.6a}$$

即 $$\ln c_A=-kt+\ln c_{A,0} \tag{11.2.6b}$$

或 $$c_A=c_{A,0}e^{-kt} \tag{11.2.6c}$$

从式(11.2.6b)可以看出，一级反应 $\ln c_A-t$ 呈直线关系，如图 11.2.2 所示。

若由实验测得一系列不同时刻 t 时反应物的浓度 c_A，常采用作 $\ln c_A-t$ 图，并按式(11.2.6b)由图中斜率求得 k 值。这比只用两组数据由式(11.2.6a)求 k 要更准确。

某一时刻反应物 A 反应掉的分数称为该时刻 A 的转化率 x_A，即

$$x_A\xlongequal{\text{def}}(c_{A,0}-c_A)/c_{A,0} \tag{11.2.7}$$

将 $c_A=c_{A,0}(1-x_A)$ 代入式(11.2.6a)，得

$$\ln\frac{1}{1-x_A}=kt \tag{11.2.8}$$

这是一级反应积分式的另一形式。

将 $c_A=c_{A,0}/2$ 代入式(11.2.6a)，或将 $x_A=1/2$ 代入式(11.2.8)，可以得到

$$t_{1/2}=\ln2/k=0.6931/k \tag{11.2.9}$$

可见一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关。

例 11.2.1 N_2O_5 在惰性溶剂四氯化碳中的分解反应是一级反应：

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad N_2O_4(\text{溶液}) \\ \qquad\qquad\qquad\updownarrow \\ N_2O_5(\text{溶液}) \longrightarrow 2NO_2(\text{溶液})+\frac{1}{2}O_2(g) \end{array}$$

分解产物 NO_2 和 N_2O_4 都溶于溶液中，而 O_2 则逸出，在恒温恒压下，用量气管测定 O_2 的体积，以确定反应的进程。

在 40 ℃时进行实验。当 O_2 的体积为 10.75 cm³ 时开始计时($t=0$)。当 $t=2400$ s 时，O_2 的体积为 29.65 cm³，经过很长时间，N_2O_5 分解完毕时($t=\infty$)，O_2 的体积为 45.50 cm³。试根据以上数据求此反应的速率常数和半衰期。

解：以 A 代表 N_2O_5，Z 代表 $O_2(g)$。一级反应 $k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}$，代入 t 和 $c_{A,0}/c_A$ 数据即可求得 k。现实验测量的是产物 $O_2(g)$在 T、p 下的体积，故要用不同时刻 $O_2(g)$的体积来表示 $c_{A,0}/c_A$。下面进行推导。假设 $O_2(g)$适用理想气体状态方程式。

各不同 t 时，N_2O_5、$O_2(g)$的物质的量及 $O_2(g)$的体积如下：

$$\begin{array}{llll}
 & N_2O_5 \longrightarrow & \overset{N_2O_4}{\underset{\Downarrow}{}}2NO_2 & + \quad \frac{1}{2}O_2(g) \\
t=0 & n_{A,0} & n_{Z,0} & V_0 = n_{Z,0}RT/p \\
t=t & n_A & n_{Z,0}+\frac{1}{2}(n_{A,0}-n_A) & V_t = \left[n_{Z,0}+\frac{1}{2}(n_{A,0}-n_A)\right]RT/p \\
t=\infty & 0 & n_{Z,0}+\frac{1}{2}n_{A,0} & V_\infty = \left(n_{Z,0}+\frac{1}{2}n_{A,0}\right)RT/p
\end{array}$$

对比 V_0、V_t、V_∞，可得知 $V_\infty - V_0 = \frac{1}{2}n_{A,0}RT/p$ 及 $V_\infty - V_t = \frac{1}{2}n_ART/p$，因溶液体积不变，故 $\frac{c_{A,0}}{c_A} = \frac{n_{A,0}}{n_A} = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$。所以

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

将题给数据代入上式，得所求反应速率常数和半衰期：

$$k = \frac{1}{2400\ \mathrm{s}}\ln\frac{45.50-10.75}{45.50-29.65} = 3.271\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln2/k = \frac{0.6931}{3.271\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1}} = 2119\ \mathrm{s}$$

若数据较多，可作 $\ln(V_\infty - V_t)$－t 图，由直线的斜率求 k。

3．二级反应

化学反应的速率与反应物浓度的二次方成正比，即为**二级反应**。例如，碘化氢气体的热分解，乙烯(丙烯、异丁烯等)的气相二聚作用，氢气与碘蒸气化合成碘化氢，水溶液中乙酸乙酯的皂化反应等等均为二级反应。二级反应是最常遇到的反应。

先讨论只有一种反应物的情形：

$$aA \longrightarrow 产物$$

速率方程为

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = kc_A^2 \qquad (11.2.10)$$

积分

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A}\frac{\mathrm{d}c_A}{c_A^2} = k\int_0^t \mathrm{d}t$$

得积分式

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt \qquad (11.2.11)$$

二级反应的 k 的单位为 $m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。

从式(11.2.11)可知，二级反应的 $1/c_A - t$ 呈直线关系，如图 11.2.3 所示。

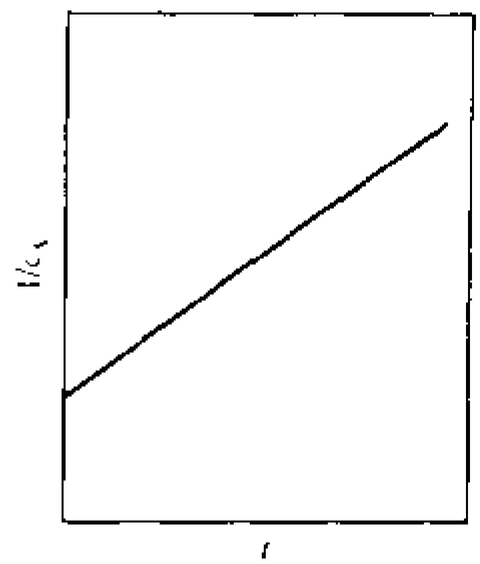


图 11.2.3 二级反应的直线关系

根据反应物 A 的转化率 x_A 的定义式(11.2.7)，将 $c_A = c_{A,0}(1-x_A)$ 代入式(11.2.11)可得

$$\frac{1}{c_{A,0}} \times \frac{x_A}{1-x_A} = kt \qquad (11.2.12)$$

这是二级反应的另一形式。

将 $c_A = c_{A,0}/2$ 代入式(11.2.11)，或将 $x_A = 1/2$ 代入式(11.2.12)可得

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}} \qquad (11.2.13)$$

可见二级反应的半衰期与反应物的初始浓度成反比。

再来讨论两种反应物的二级反应：

$$aA + bB \longrightarrow 产物$$

速率方程为

$$-dc_A/dt = k_A c_A c_B$$

积分式分下列几种情况：

(1) 当 $a = b$，且两种反应物初始浓度相等 $c_{B,0} = c_{A,0}$，则任一时刻两反应物的浓度仍相等，$c_B = c_A$。于是有

$$-dc_A/dt = kc_A^2$$

积分结果同式(11.2.11)。

(2) 当 $a \neq b$，但两反应物的初始浓度满足 $c_{B,0}/b = c_{A,0}/a$，则在任一时刻两反应物的浓度均满足 $c_B/b = c_A/a$。于是有

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B = \frac{b}{a} k_A c_A^2 = k'_A c_A^2$$

或

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B = \frac{a}{b} k_B c_B^2 = k'_B c_B^2$$

积分结果也同式(11.2.11)。但式(11.2.11)中的 k 等于 k'_A 或 k'_B，而不等于 k_A 或 k_B。这点应当注意。

(3) 当 $a = b$，但 $c_{B,0} \neq c_{A,0}$，则在任一时刻 $c_B \neq c_A$

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = kc_Ac_B \tag{11.2.14a}$$

为了解决上式的积分，设 t 时刻反应物 A 和 B 反应掉的浓度为 c_X，则该时刻 $c_A = c_{A,0} - c_X$，$c_B = c_{B,0} - c_X$，而 $\mathrm{d}c_A = -\mathrm{d}c_X$，于是上述微分式变为

$$\frac{\mathrm{d}c_X}{\mathrm{d}t} = k(c_{A,0} - c_X)(c_{B,0} - c_X) \tag{11.2.14b}$$

积分

$$\int_0^{c_X} \frac{\mathrm{d}c_X}{(c_{A,0} - c_X)(c_{B,0} - c_X)} = k\int_0^t \mathrm{d}t$$

得

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - c_X)}{c_{A,0}(c_{B,0} - c_X)} = kt \tag{11.2.15}$$

例 11.2.2 400 K 时，在一恒容的抽空容器中，按化学计量比引入反应物 A(g) 和 B(g)，进行如下气相反应：

$$A(g) + 2B(g) \longrightarrow Z(g)$$

测得反应开始时，容器内总压为 3.36 kPa，反应进行 1000 s 后总压降至 2.12 kPa。已知 A(g)、B(g) 的反应分级数分别为 0.5 和 1.5，求速率常数 $k_{p,A}$、k_A 及半衰期 $t_{1/2}$。

解： 以反应物 A 表示的速率方程为

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_A c_A^{0.5} c_B^{1.5}$$

现实验测量的是压力，基于分压的 A 的速率方程为

$$-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = k_{p,A} p_A^{0.5} p_B^{1.5}$$

本题初始时 A、B 的物质的量 $n_{B,0} = 2n_{A,0}$，故初始分压 $p_{B,0} = 2p_{A,0}$，并且任一时刻两者的分压 $p_B = 2p_A$。于是

$$-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = k_{p,A} p_A^{0.5}(2p_A)^{1.5} = 2^{1.5} k_{p,A} p_A^2 = k'_{p,A} p_A^2$$

积分式为

$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = k'_{p,A} t$$

以 p_0 代表 $t=0$ 时的总压，p_t 代表 $t=t$ 时的总压，则不同时刻各组分的分压及总压如下：

$$A(g) + 2B(g) \longrightarrow Z(g)$$

	A(g)	2B(g)	Z(g)	
$t=0$	$p_{A,0}$	$2p_{A,0}$	0	$p_0 = 3p_{A,0}$
$t=t$	p_A	$2p_A$	$p_{A,0} - p_A$	$p_t = 2p_A + p_{A,0}$

于是求得 $p_{A,0} = p_0/3 = 3.36\ \mathrm{kPa}/3 = 1.12\ \mathrm{kPa}$

$t = 1000$ s 时 $p_A = (p_t - p_{A,0})/2 = \dfrac{2.12\ \mathrm{kPa} - 1.12\ \mathrm{kPa}}{2} = 0.5\ \mathrm{kPa}$

因此

$$k'_{p,A}=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_{A,0}}\right)=\frac{1}{1000\ s}\left(\frac{1}{0.5\ kPa}-\frac{1}{1.12\ kPa}\right)$$
$$=1.107\times10^{-3}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}$$

$$k_{p,A}=k'_{p,A}/2^{1.5}=1.107\times10^{-3}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}/2^{1.5}=3.914\times10^{-4}kPa^{-1}\cdot s^{-1}$$

根据式(11.1.18) $k=k_p(RT)^{n-1}$，故基于浓度表示的速率常数为

$$k_A=k_{p,A}(RT)^{n-1}=3.914\times10^{-4}kPa^{-1}\cdot s^{-1}\times8.315\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times400\ K$$
$$=1.302\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

根据半衰期的定义

$$t_{1/2}=\frac{1}{k'_{p,A}p_{A,0}}=\frac{1}{1.107\times10^{-3}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}\times1.12\ kPa}=806\ s$$

本题亦可由 $c_{A,0}=p_{A,0}/RT=3.367\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$，$c_A=p_A/RT=1.503\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$，代入

$$k'_A=2^{1.5}k_A=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}\right)$$
$$=3.682\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$
$$k_A=k'_A/2^{1.5}=1.302\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$
$$k_{p,A}=k_A(RT)^{1-n}=3.914\times10^{-4}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}$$
$$t_{1/2}=1/k'_Ac_{A,0}=806\ s$$

4. *n* 级反应

一种反应物

$$aA\longrightarrow 产物$$

或反应物浓度符合化学计量比 $c_A/a=c_B/b=\cdots$ 的多种反应物的如下反应：

$$aA+bB+\cdots\longrightarrow 产物$$

均符合速率方程

$$-dc_A/dt=kc_A^n \tag{11.2.16}$$

即为 n 级反应。现只讨论符合此式的 n 级反应。

方程式中反应级数可以为整数 0,1,2,3,…，也可以为分数 1/2,3/2,…。

$n=1$ 时，积分即得一级反应积分式(11.2.6a)。

$n\neq1$ 时，积分

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A}\frac{dc_A}{c_A^n}=k\int_0^t dt$$

得积分式

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{n-1}}-\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}^{n-1}}\right)=kt \tag{11.2.17}$$

k 的单位为$(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{1-n}\cdot \mathrm{s^{-1}}$。

$1/c_{\mathrm{A}}^{n-1}-t$ 呈直线关系。

将 $c_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{A},0}/2$ 代入式(11.2.17),整理可得半衰期:

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{\mathrm{A},0}^{n-1}} \tag{11.2.18}$$

半衰期与 $c_{\mathrm{A},0}^{n-1}$成反比。

5. 小结

将符合通式 $-\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t=kc_{\mathrm{A}}^{n}$,且 $n=0,1,2,3,n$ 的动力学方程积分式及动力学特征,即 k 的单位、直线关系、半衰期与初始浓度的关系,列于表 11.2.1。

表 11.2.1　符合通式 $-\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t=kc_{\mathrm{A}}^{n}$ 的各级反应的速率方程及其特征

级数	速率方程		特征		
	微分式	积分式	k 的单位	直线关系	$t_{1/2}$
0	$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k$	$c_{\mathrm{A},0}-c_{\mathrm{A}}=kt$	$\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$	$c_{\mathrm{A}}-t$	$\frac{c_{\mathrm{A},0}}{2k}$
1	$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{A}}$	$\ln\frac{c_{\mathrm{A},0}}{c_{\mathrm{A}}}=kt$	$\mathrm{s^{-1}}$	$\ln c_{\mathrm{A}}-t$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{A}}^{2}$	$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}}-\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}}=kt$	$(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}$	$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}}-t$	$\frac{1}{kc_{\mathrm{A},0}}$
3	$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{A}}^{3}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{2}}-\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}^{2}}\right)=kt$	$(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{-2}\cdot\mathrm{s^{-1}}$	$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{2}}-t$	$\frac{1}{2kc_{\mathrm{A},0}^{2}}$
n	$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=kc_{\mathrm{A}}^{n}$	$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{n-1}}-\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}^{n-1}}\right)=kt$	$(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{1-n}\cdot\mathrm{s^{-1}}$	$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{n-1}}-t$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{\mathrm{A},0}^{n-1}}$

§11.3　速率方程的确定

对于化学反应

$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\longrightarrow 产物$$

速率方程通常具有如下的形式:

$$-\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t=k_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{A}}^{n_{\mathrm{A}}}c_{\mathrm{B}}^{n_{\mathrm{B}}} \tag{11.3.1}$$

在 $c_{A,0}/a=c_{B,0}/b$ 时，因 $c_A/a=c_B/b$，故 $c_B=(b/a)c_A$，代入上式得

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A^{n_A}\left(\frac{b}{a}c_A\right)^{n_B}$$

$$=\left(\frac{b}{a}\right)^{n_B}k_A c_A^{n_A+n_B}=kc_A^n \qquad (11.3.2)$$

式中，$k=(b/a)^{n_B}k_A$；$n=n_A+n_B$，为反应总级数。

在这类方程中，动力学参数只有 k 和 n，故所谓速率方程的确定，就是确定这两个参数。但方程的形式只取决于 n，k 不过是式中的一个常数，所以确定速率方程的关键是确定反应级数。

为了确定反应级数，需要有一定温度下不同时刻 t 的反应物浓度 c_A 的数据，即需要知道化学反应的 c_A-t 关系。有了这一关系，就可以求得 n，进而求得 k。

若要求反应物 A 的反应分级数，可使 $c_{A,0}\ll c_{B,0}$，随着反应的进行，c_A 逐渐减小，而 $c_B\approx c_{B,0}$，基本不变，式(11.3.1)成为

$$-dc_A/dt=k_A c_{B,0}^{n_B}c_A^{n_A}=k'_A c_A^{n_A}$$

$k'_A=k_A c_{B,0}^{n_B}$ 不随时间而变，为另一常数，故可通过 c_A-t 关系，求得 A 的反应分级数 n_A。

同理，令 $c_{A,0}\gg c_{B,0}$，有

$$dc_B/dt=k_B c_{A,0}^{n_A}c_B^{n_B}=k'_B c_B^{n_B}$$

$k'_B=k_B c_{A,0}^{n_A}$，故可通过 c_B-t 关系求得 B 的反应分级数 n_B。

测定不同时刻反应物浓度的方法分为化学法和物理法。化学法测定浓度手续较繁，需要在取样后采取种种手段（如突然降温、冲淡、加入化学试剂等）使反应停止，然后再进行化学分析。物理法则是利用产物和反应物某一物理性质（如分压力、摩尔体积、摩尔电导率、摩尔旋光本领等）的差别来测定的。在反应进行中，由于反应物不断减少，产物不断增多，而引起反应系统该物理量不断变化，在不同时刻，测量该物理量值，即可换算出反应物浓度与该物理量之间的关系。§11.2 中例 11.2.1 和例 11.2.2 就是这样的例子。物理法的优点是，在反应进行中就能迅速测定，而不需中止反应。因而在化学动力学实验中得到广泛的应用。

下面介绍确定反应级数的三种常用方法：微分法、尝试法和半衰期法。后两种属于积分法。

1. 微分法

式(11.3.2) $-dc_A/dt=kc_A^n$ 是速率方程的微分式，应用此式求反应级数的

方法，即为**微分法**。

将式(11.3.2)求对数：

$$\lg(-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t)=\lg k+n\lg c_A \tag{11.3.3}$$

作 $\lg(-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t)-\lg c_A$ 图，应得一直线，直线的斜率即为 n。

此法的关键是如何求得反应物浓度 c_A 时的反应速率 $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t$。

理论上，在一定温度下的 c_A-t 曲线上作某一浓度 c_A 时曲线的切线，此切线的斜率即为 $\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t$，取其负值即为该浓度下的速率 $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t$，如图 11.3.1(a)所示。

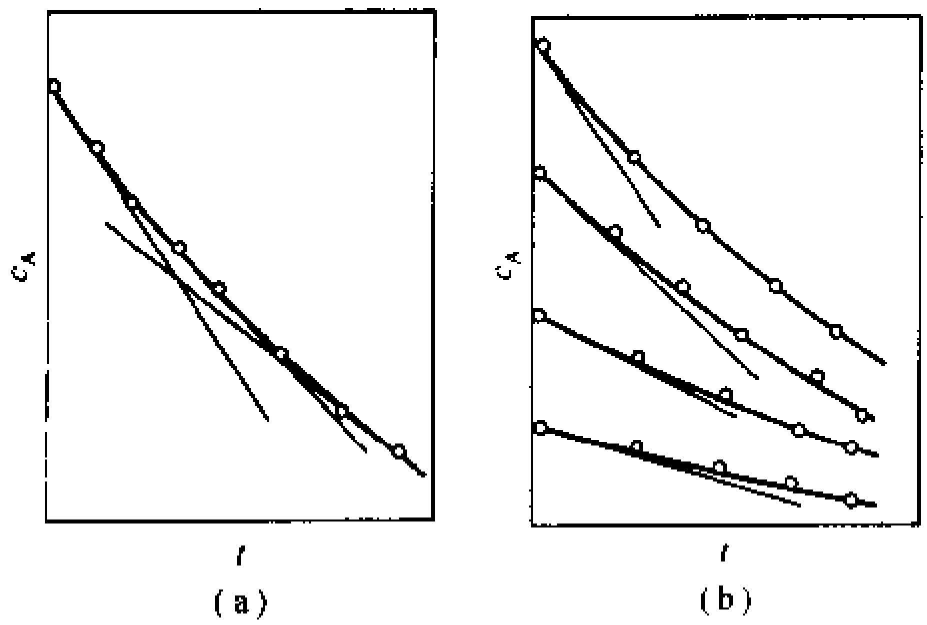


图 11.3.1 由 c_A-t 图求反应速率 $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t$

有时反应产物对反应速率也有影响，为了排除产物的干扰，常采用**初始浓度法**。就是取若干个不同的初始浓度 $c_{A,0}$，测出若干套 c_A-t 数据，绘出若干条 c_A-t 曲线(如图 11.3.1(b)所示)。在每条曲线的初始浓度 $c_{A,0}$处，求出相应的斜率 $\mathrm{d}c_{A,0}/\mathrm{d}t$，然后再按上述方法求 $\lg(-\mathrm{d}c_{A,0}/\mathrm{d}t)-\lg c_{A,0}$直线的斜率，即得组分 A 的反应级数。对于逆向也能进行的反应，初始浓度法显然更为可靠。

然而，由 c_A-t 曲线求某点切线的斜率很难准确。可以由实验数据先求得不同时间间隔内的平均反应速率，然后按等面积法绘出瞬时反应速率与时间的曲线关系，从而可以求出不同反应时间、该反应物浓度下的瞬时反应速率，再作 $\lg(-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t)-\lg c_A$ 图求反应级数。见下例。

例 11.3.1 气体 1,3－丁二烯在较高温度下能进行二聚反应：

$$2C_4H_6(g)\longrightarrow C_8H_{12}(g)$$

将 1,3－丁二烯放在 326℃ 的容器中，不同时间测得系统的总压 p 如下：

t/min	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p/kPa	79.90	77.88	75.63	72.89	70.36	67.90	65.35	63.27	60.43	57.69

实验开始时($t=0$),1,3-丁二烯在容器中的压力是 84.25 kPa。试求:(1) 反应级数;(2) 速率常数。

解: (1) 以 A 代表 1,3-丁二烯。因题给实测数据为总压 p,故先要求出 1,3-丁二烯的分压 p_A 与总压的关系。

$$2C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$$

$$\begin{array}{llll} t=0 & p_{A,0} & 0 & p_0=p_{A,0} \\ t=t & p_A & \frac{1}{2}(p_{A,0}-p_A) & p=\frac{1}{2}(p_{A,0}+p_A) \end{array}$$

故得

$$p_A=2p-p_{A,0}$$

将不同时刻 t 测得的总压代入上式,求得各该时刻 1,3-丁二烯的分压 p_A,列于表 11.3.1中的第 3 行。

表 11.3.1 微分法求气相 1,3-丁二烯二聚反应动力学参数的有关数据

t/min	0	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p/kPa	84.25	79.90	77.88	75.63	72.89	70.36	67.90	65.35	63.27	60.43	57.69
p_A/kPa	84.25	75.55	71.51	67.01	61.53	56.47	51.55	46.45	42.29	36.61	31.13
$\frac{\Delta p_A}{\Delta t}$/kPa·min^{-1}	1.08	0.97	0.88	0.76	0.60	0.52	0.41	0.32	0.26	0.19	
$\frac{dp_A}{dt}$/kPa·min^{-1}	1.20	1.02	0.92	0.81	0.67	0.56	0.47	0.36	0.29	0.24	0.17
$\lg\left(-\frac{dp_A}{dt}$/kPa·min$^{-1}\right)$	0.079	0.009	-0.036	-0.091	-0.174	-0.252	-0.328	-0.444	-0.538	-0.620	-0.770
$\lg(p_A$/kPa$)$	1.926	1.878	1.854	1.826	1.789	1.752	1.712	1.667	1.626	1.564	1.493
$\frac{1}{p_A}$/10^{-2}kPa^{-1}	1.187	1.324	1.398	1.492	1.625	1.771	1.940	2.153	2.365	2.732	3.212

采用以分压表示的速率方程:

$$-dp_A/dt=k_p p_A^n$$

为了求得不同分压时 1,3-丁二烯的瞬时消耗速率 $-dp_A/dt$,先求不同时间间隔的平均速率 $\Delta p_A/\Delta t$,其数值列于表 11.3.1 中的第 4 行。然后将不同时间间隔的平均速率绘于图 11.3.2中,如各水平线段所示。

通过各水平线段绘出一条光滑曲线,使曲线下面的面积与各水平线段下阶梯形面积相等,即使图中曲线上面的阴影部分的总面积等于曲线下面阴影部分的总面积。这样求出的曲线就近似反映了瞬时反应速率 $-dp_A/dt$ 与时间 t 的关系。

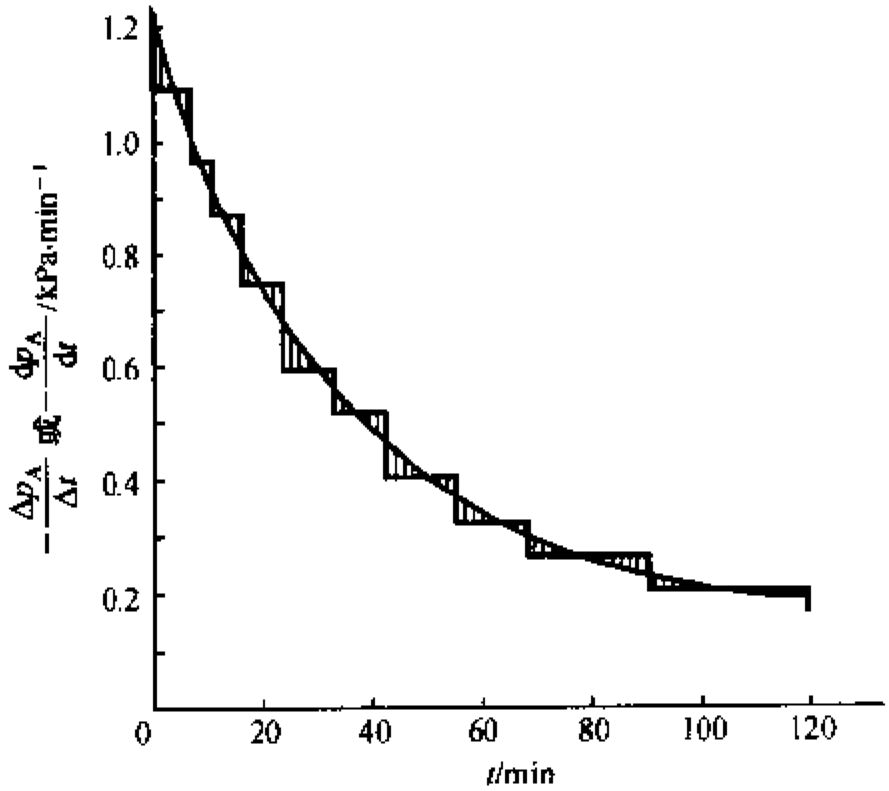


图 11.3.2 等面积法求得的气相 1,3－丁二烯二聚反应的 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t - t$ 曲线

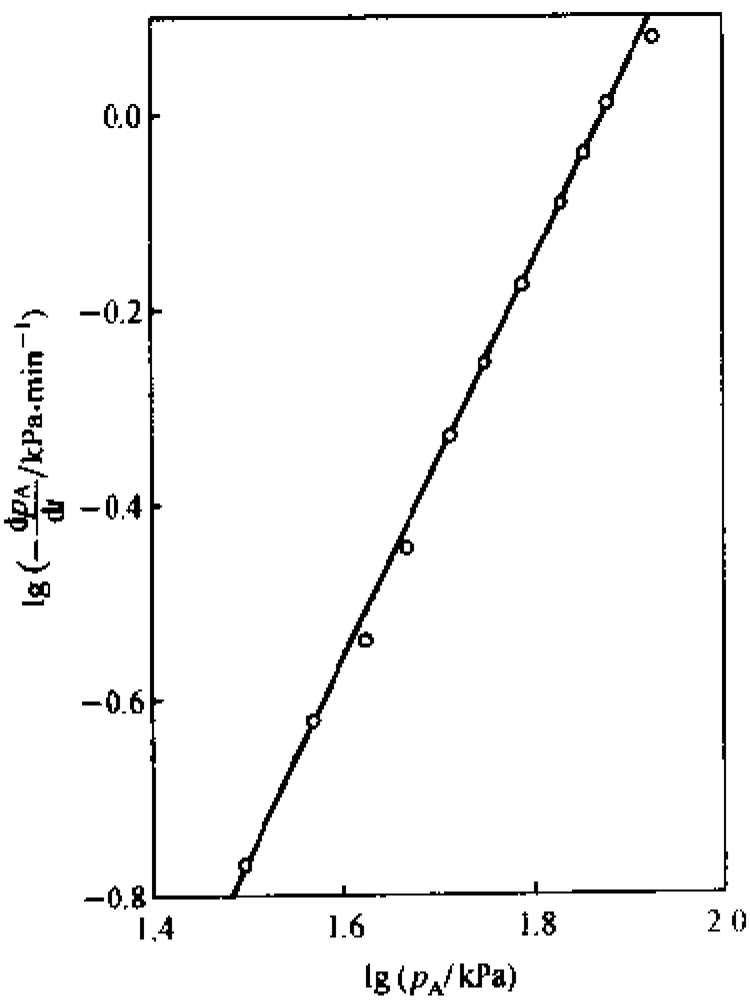


图 11.3.3 微分法求气相 1,3－丁二烯二聚反应的反应级数

由图中的曲线读出各所测时刻 t 的瞬时反应速率值，列于表 11.3.1 中第 5 行。求出不同时刻的 $\lg(-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t)$ 及 $\lg p_A$，分别列于表 11.3.1 中第 6、7 行。

因
$$\lg(-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t) = \lg k_p + n\lg p_A$$

作 $\lg(-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t)$–$\lg p_A$ 图，得一直线，见图11.3.3。由此直线上取两点(1.500, -0.760)及(1.900, 0.045)，于是求得直线的斜率，即反应级数：

$$n=\frac{0.045-(-0.760)}{1.900-1.500}=2.01\approx 2$$

故反应为二级。

(2) 求速率常数 二级反应速率方程积分式为

$$\frac{1}{p_A}=k_p t+\frac{1}{p_{A,0}}$$

以 $1/p_A$(见表11.3.1中的第8行)对 t 作图，得一直线，如图11.3.4所示。由此直线上两点 $(0, 1.195\times10^{-2})$ 及 $(120, 3.250\times10^{-2})$ 求得直线的斜率，即

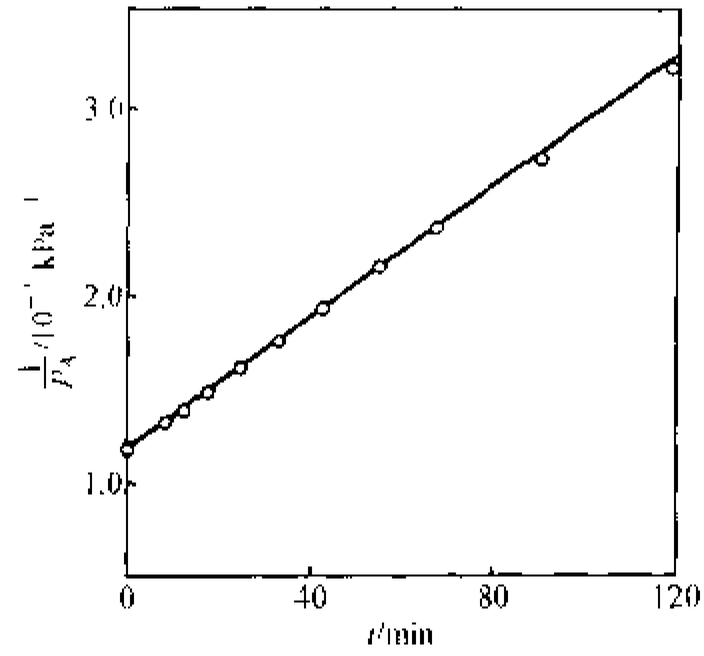


图11.3.4 气相1,3-丁二烯二聚反应的 $1/p_A$–t 图

$$k_p=\frac{(3.250-1.195)\times10^{-2}\,\mathrm{kPa}^{-1}}{(120-0)\,\mathrm{min}}=1.713\times10^{-4}\,\mathrm{kPa}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

由式(11.1.15)，基于浓度的速率常数为

$$k=k_p(RT)^{n-1}=1.713\times10^{-4}\,\mathrm{kPa}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}\times(8.315\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(326+273.15)\,\mathrm{K})^{2-1}$$
$$=0.853\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$$

2. 尝试法

尝试法又称为**试差法**，就是看某一化学反应的 c_A 与 t 间的关系适合于哪一级数的动力学积分式，从而确定该反应的反应级数。

尝试法又分为代入法和作图法。代入法是将多组的 c_A、t 数据代入动力学积分式，看按哪一级数的积分式计算出来的 k 为常数；作图法则是按表11.2.1中的直线关系，分别作 $\ln c_A-t$ 图和 n 为不同值时的 $1/c_A^{n-1}-t$ 图，若成直线关系即表明该化学反应适用于这一动力学方程，于是可以确定反应级数。

因为大多数反应为二级反应，故通常对于未知级数的化学反应，可先尝试二级，再一级、三级等。

尝试法的优点是若一次选准级数，则代入时 k 值基本不变，作图时直线关系较好，而且可求出 k 值；缺点是若初试不准，则需要尝试多次，方法繁杂，而且数据范围不大时，不同级数往往难以区分。尝试法一般适用于整数级。

例11.3.2 利用例11.3.1所列气相1,3-丁二烯二聚反应的实验数据，应用尝试法确定反应级数。

解：例11.3.1中已从实测不同时刻 t 的总压 p 求出该时刻反应物的分压 p_A。这里用

计算法按一、二、三级反应积分式

$$k_{p,1}=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}$$

$$k_{p,2}=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_{A,0}}\right)$$

$$k_{p,3}=\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{p_A^2}-\frac{1}{p_{A,0}^2}\right)$$

求出 $k_{p,1}$、$k_{p,2}$、$k_{p,3}$，列于表 11.3.2 中。

表 11.3.2　尝试法确定气相 1,3-丁二烯二聚反应级数

t/min	0	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p_A/kPa	84.25	75.55	71.51	67.01	61.53	56.47	51.55	46.45	42.29	36.61	31.13
$k_{p,1}/10^{-2}s^{-1}$		1.359	1.326	1.323	1.280	1.212	1.156	1.081	1.013	0.926	0.837
$k_{p,2}/10^{-4}kPa^{-1}\cdot s^{-1}$		1.704	1.736	1.765	1.785	1.769	1.772	1.754	1.731	1.715	1.702
$k_{p,3}/10^{-6}kPa^{-2}\cdot s^{-1}$		2.139	2.244	2.365	2.510	2.617	2.770	2.928	3.073	3.360	3.744

可以看出随着时间增加，$k_{p,1}$逐渐变小，$k_{p,3}$逐渐变大，只有 $k_{p,2}$基本不变，故反应为二级。

若用作图法，得到同样的结论。因为 $1/p_A-t$ 成直线关系，见图 11.3.4。而 $\ln p_A-t$、$1/p_A^2-t$均成明显的曲线，这两个图这里就不绘出了。

3. 半衰期法

半衰期法确定反应级数的依据是化学反应的半衰期和反应物初始浓度之间的关系与反应级数有关。

对于符合 $-dc_A/dt=kc_A^n$ 的化学反应，式(11.2.18)给出

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$$

若对同一化学反应，两不同初始浓度 $c'_{A,0}$、$c''_{A,0}$ 所对应的半衰期分别为 $t'_{1/2}$、$t''_{1/2}$，由式(11.2.18)可得

$$t''_{1/2}/t'_{1/2}=(c'_{A,0}/c''_{A,0})^{n-1}$$

等式两边取对数，整理得

$$n=1+\frac{\lg(t''_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(c'_{A,0}/c''_{A,0})} \tag{11.3.4}$$

这样，用两组实验数据即可求得反应级数。

如果数据较多，可用作图法。将式(11.2.18)取对数

$$\lg t_{1/2}=\lg\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}+(1-n)\lg c_{A,0} \tag{11.3.5}$$

作 $\lg t_{1/2}-\lg c_{A,0}$图,应得一直线,由直线的斜率即可求得 n。

为了求得不同初始浓度时的半衰期,可将实验测得的 c_A、t 数据绘成 c_A-t 图。选取几个不同的初始浓度 $c_{A,0}$,依次在图中找出反应物浓度降至 $c_{A,0}/2$ 时所对应的时间,各相应的时间差即为不同初始浓度时的半衰期。

此法并不限于用半衰期 $t_{1/2}$,用其它任意反应掉的反应物分数(反应掉 1/3,1/4,…)所对应的时间 $t_{1/3}$,$t_{1/4}$,…求反应级数也是一样的。

例 11.3.3 利用例 11.3.1 所列气相 1,3-丁二烯二聚反应的实验数据,应用半衰期法确定反应级数.

解:先将表 11.3.1 中由实测总压求得的不同时刻 t 反应物 1,3-丁二烯(以 A 代表)的分压 p_A 数据绘制出 p_A-t 图,如图 11.3.5 所示。

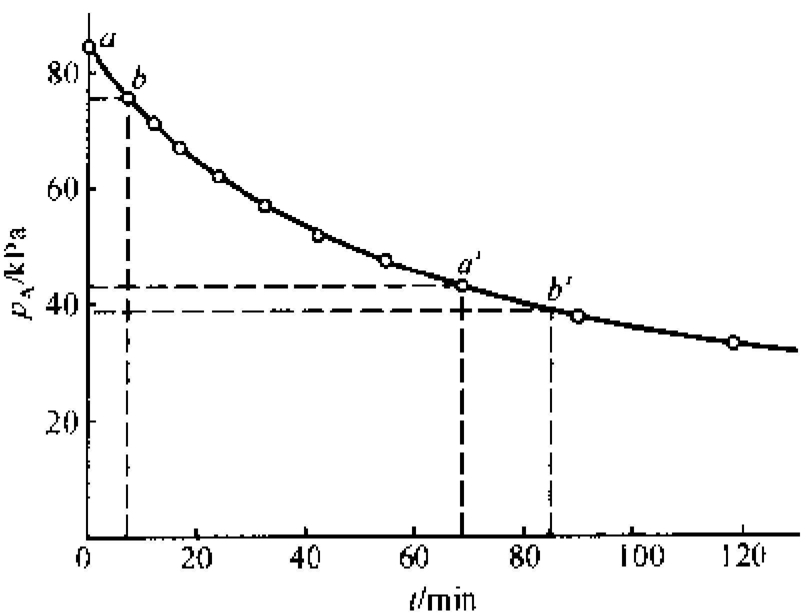


图 11.3.5 由气相 1,3-丁二烯二聚反应的 p_A-t 图求半衰期

现在由图 11.3.5 求不同初始浓度时的半衰期:$t=0$、$p_{A,0}=84.25$ kPa 相当于 a 点,反应一半至 $p_A=42.13$ kPa 时相当于 a'点,这时 $t'=68.5$ min,故半衰期 $t_{1/2}=t'-t=68.5$ min。$t=8.02$ min,$p_{A,0}=75.55$ kPa 相当于 b 点,反应一半至 $p_A=37.78$ kPa 时相当于 b'点,这时 $t'=85.0$ min,故半衰期 $t_{1/2}=t'-t=77.0$ min。其余各不同 $p_{A,0}$下的半衰期用同样方法求得,均列于表 11.3.3 中。

以附表中的数据作 $\lg t_{1/2}-\lg p_A$ 图,如图 11.3.6 所示。得到一条直线。由此直线取两点(1.780,1.992)及(1.930,1.832),求得直线的斜率,即

$$1-n=(1.832-1.992)/(1.930-1.780)=-1.07$$

于是
$$n=2.07\approx 2$$

故所求反应为二级反应

表 11.3.3 不同初始浓度下,气相 1,3-丁二烯二聚反应的半衰期

t/min	0	8.02	12 18	17.30	24.55
p_A/kPa	84 25	75.55	71 51	67.01	61.53
$\frac{1}{2}p_A$/kPa	42 13	37.78	35 76	33.51	30.77
达$\frac{1}{2}p_A$时的 t'/min	68 5	85.0	94.0	105.5	120.5
$t_{1/2}$/min=$(t'-t)$/min	68.5	77 0	81.8	88.2	96.0
$\lg(t_{1/2}$/min)	1.836	1.887	1.913	1.946	1 982
$\lg(p_A$/kPa)	1 927	1.878	1.854	1.826	1.789

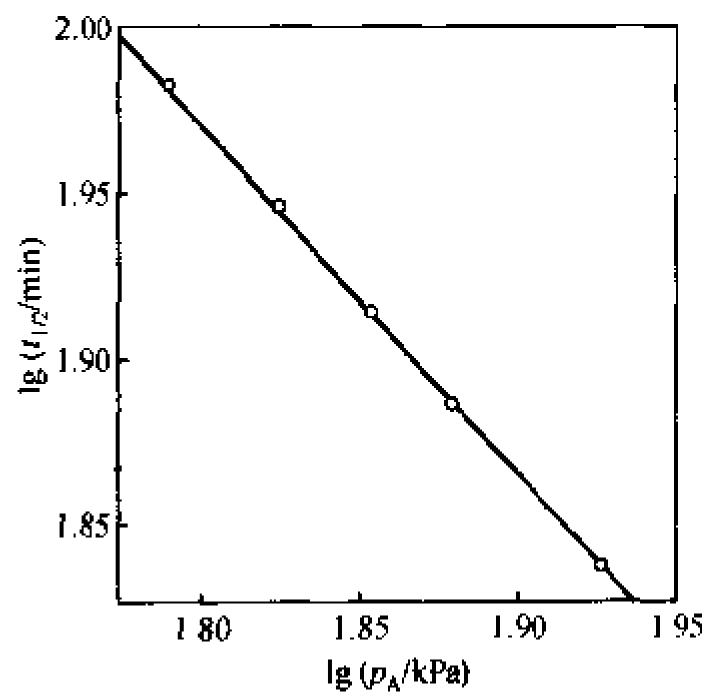


图 11.3.6 气相 1,3-丁二烯二聚反应的 $\lg t_{1/2}$-$\lg p_A$ 图

§11.4 温度对反应速率的影响,活化能

研究温度对反应速率的影响,就是研究温度对反应速率常数的影响,也就是要找出速率常数 k 随温度 T 变化的函数关系。

表示 k 随 T 变化的粗略经验式有**范特霍夫规则**:

$$k_{T+10K}/k_T \approx 2 \sim 4 \tag{11.4.1}$$

式中,k_T 为温度 T 时的速率常数,$k_{T+10\,K}$为同一化学反应在温度 $T+10$ K 时的速率常数。这个规则表明:在常温范围内,温度每升高 10 K,反应速率大约要变为原速率的 2 至 4 倍。此比值也称为反应速率的温度系数。范特霍夫规则虽然

并不准确，但当缺少数据时，用它作粗略估算，仍然是有益的。

1. 阿伦尼乌斯方程

定量表示 k 与 T 的关系式有著名的**阿伦尼乌斯**(Arrhenius S A)**方程**。

阿伦尼乌斯方程的微分式为

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2} \tag{11.4.2a}$$

式中 E_a 为**阿伦尼乌斯活化能**，通常即称为**活化能**，其单位为 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，它的定义式为

$$E_a \xlongequal{\mathrm{def}} RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} \tag{11.4.2b}$$

式(11.4.2a)表明 $\ln k$ 随 T 的变化率与活化能 E_a 成正比。也就是说，活化能越高，则随温度的升高反应速率增加得越快，即活化能越高，则反应速率对温度越敏感。若同时存在几个反应，则高温对活化能高的反应有利，低温对活化能低的反应有利，生产上往往利用这个道理来选择适宜温度加速主反应，抑制副反应。

若温度变化范围不大，E_a 可作为常数，将式(11.4.2)积分，温度 T_1 时的速率常数为 k_1、温度 T_2 时的速率常数为 k_2，则得阿伦尼乌斯方程的定积分式：

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \tag{11.4.3}$$

利用此式可由已知数据求算所需的 E_a、T 或 k。

阿伦尼乌斯方程的不定积分式为

$$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+\ln A \tag{11.4.4a}$$

或

$$k=A\mathrm{e}^{-E_a/RT} \tag{11.4.4b}$$

式中 A 称为**指数前因子**或**指前因子**，又称为**表观频率因子**，其单位与 k 相同。物理意义将在后面讨论。

若有一系列不同温度 T 下的速率常数 k 值，可作 $\ln k - 1/T$ 图，应成一直线，由直线的斜率和截距即可求得活化能 E_a 及指前因子 A。

阿伦尼乌斯方程是表示 $k-T$ 关系的最常用方程，式(11.4.2)到式(11.4.4)是阿伦尼乌斯方程的几种不同的形式。阿伦尼乌斯方程适用于基元反应和非基元反应，甚至某些非均相反应。但是更精密的实验表明，若温度范围变

化过大，则阿伦尼乌斯方程会产生误差，这时下列方程能更好的符合实验数据：

$$k = AT^{B}e^{-E/RT} \tag{11.4.5}$$

式中，A，B，E 均为常数，B 通常在 0 至 4 之间，E 为活化能，E_a 与 E 的关系将在 § 11.8 讨论。

以上讨论的是温度对反应速率影响的一般情况，但有时会遇到更为复杂的特殊情况，如图 11.4.1 所示。

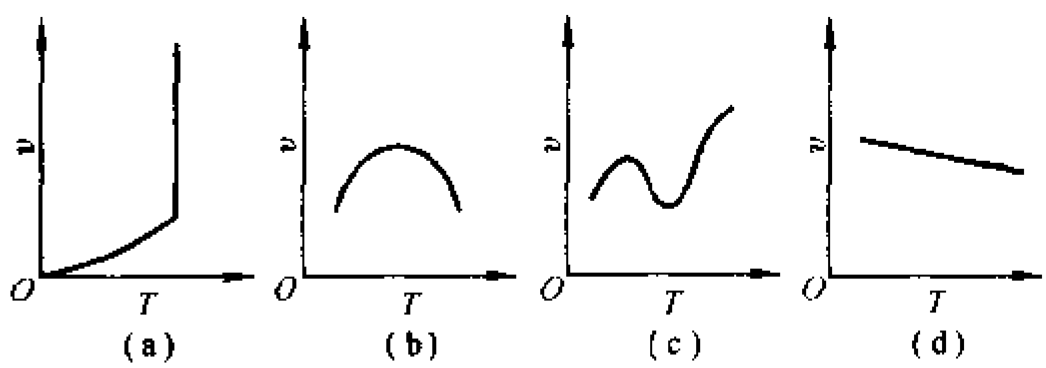


图 11.4.1　温度对反应速率影响的几种特例

(a) 表示爆炸反应，温度达到燃点时，反应速率突然增大。

(b) 酶催化反应，温度太高太低都不利于生物酶的活性；某些受吸附速率控制的多相催化反应，也有类似情况。

(c) 有的反应，如碳的氧化，可能由于温度升高时，副反应产生较大影响，而复杂化。

(d) 温度升高速率反而下降，如 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 就属于这种情况。

例 11.4.1　一般化学反应的活化能在 40～400 kJ·mol^{-1} 范围内，多数在 50～250 kJ·mol^{-1} 之间。

(1) 若活化能为 100 kJ·mol^{-1}，试估算温度由 300 K 上升 10 K，由 400 K 上升 10 K 时，速率常数 k 各增至多少倍。设指前因子 A 相同。

(2) 若活化能为 150 kJ·mol^{-1}，作同样的计算。

(3) 将计算结果加以对比，并说明原因。

解：以 k_{T_1} 和 k_{T_2} 分别代表温度 T_1 和 T_2 时的反应速率常数，由阿伦尼乌斯方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$，可得

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{-E_a(T_2 - T_1)/RT_1T_2}$$

(1) 对 $E_a = 100$ kJ·mol^{-1}，将 $T_1 = 300$ K、$T_2 = 310$ K 代入，得

$$k_{310\ \mathrm{K}}/k_{300\ \mathrm{K}} = e^{100 \times 10^{3} \times (310-300)/(8.315 \times 300 \times 310)} = 3.64$$

将 $T_1 = 400$ K、$T_2 = 410$ K 代入，得

$$k_{410\ \mathrm{K}}/k_{400\ \mathrm{K}} = e^{100\times10^3(410-400)/(8.315\times400\times410)} = 2.08$$

(2) 对 $E_a = 150\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,同样求得

$$k_{310\ \mathrm{K}}/k_{300\ \mathrm{K}} = e^{150\times10^3(310-300)/(8.315\times300\times310)} = 6.96$$

$$k_{410\ \mathrm{K}}/k_{400\ \mathrm{K}} = e^{150\times10^3(410-400)/(8.315\times400\times410)} = 3.00$$

(3) 由上述计算结果可见,虽然活化能相同,但同是上升 10 K,原始温度高的,速率常数增加得少,这是因为按式(11.4.2)$\ln k$ 随 T 的变化率与 T^2 成反比。

另外,与活化能低的反应相比,活化能高的反应,在同样的原始温度下,升高同样温度,k 增加得更多。这是因为活化能高的反应对温度更敏感一些。

由本例还可以看出,范特霍夫规则是相当粗略的。

例 11.4.2 若反应1 与反应 2 的活化能 $E_{a,1}$、$E_{a,2}$ 不同,指前因子 A_1、A_2 相同,在 $T=300\ \mathrm{K}$ 下:

(1) 若 $E_{a,1}-E_{a,2}=5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,求两反应速率常数之比 k_2/k_1;

(2) 若 $E_{a,1}-E_{a,2}=10\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,求两反应速率常数之比 k_2/k_1。

解: 由阿伦尼乌斯方程有 $k_1 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT}$ 及 $k_2 = A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$,现 $A_1 = A_2$,

故
$$k_2/k_1 = e^{(E_{a,1}-E_{a,2})/RT}$$

(1) 将 $E_{a,1}-E_{a,2}=5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$代入,得

$$k_2/k_1 = e^{5\times10^3/(8.315\times300)} = 7.42$$

(2) 将 $E_{a,1}-E_{a,2}=10\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$代入,得

$$k_2/k_1 = e^{10\times10^3/(8.315\times300)} = 5.51$$

对于指前因子相同的反应,计算结果表明,在同样温度下活化能小的反应速率常数大。

2. 活化能

这里以反应 $2HI \longrightarrow H_2 + 2I\cdot$ 为例讨论基元反应的活化能的意义。非基元反应的活化能、催化反应的活化能与基元反应活化能的关系将在§11.6 中介绍。

两个 HI 分子要起反应,总要先碰撞。如图 11.4.2 所示的碰撞中,两个 HI 分子内的两个 H 互相接近,从而形成新的 H—H 键,同时原来的 H—I 键断开,变成产物 $H_2 + 2I\cdot$。但是,由于 H—I 键造成两个 HI 分子中 H 与 H 之间的斥力,使它们难以接近到足够的程度,以形成新的 H—H 键;又由于 H—I 键的引力,使这个键难以断开。因此,并不是任何 HI 分子如图 11.4.2 所示发生的相互碰撞均能起反应,而是只有那些具有足够能量的 HI 分子的碰撞才能克服新键形成前的斥力和旧键断开前的引力,而反应成产物。

图 11.4.2 两个 HI 分子的趋近

具有足够能量的分子称为**活化分子**，其数量只占全部分子的很小的一部分。而普通分子也只有吸收到一定的能量变成活化分子后才能起反应。这个活化过程通常是通过分子间的碰撞，即热活化来实现的，也可以通过光活化、电活化等来完成。

每摩尔普通分子变为活化分子所需的能量即为活化能。由于无论是普通分子还是活化分子，每个分子的能量不都是完全相同的，所以活化能是每摩尔活化分子的平均能量与每摩尔普通分子的平均能量两者之差。

在一定温度下，活化能越大，活化分子所占的比例就越小，因而反应速率常数就越小。对于一定的反应，温度越高，活化分子所占的比例就越大，则反应速率常数就越大。

上面分析了基元反应 $2HI \longrightarrow H_2 + 2I\cdot$ 的进行需要活化能。此反应逆向进行，即 $H_2 + 2I\cdot \longrightarrow 2HI$，也同样需要活化能。这是因为要使 H—H 键断开并生成 H—I 键，反应物分子必须具有足够的能量。

正、逆向反应的活化分子均要通过同样的活化状态 I…H…H…I 才能实现反应。此状态两边的键断开即得到正向反应的产物 $H_2 + 2I\cdot$，中间的键断开即得到逆向反应的产物 2HI。因此，无论是正向反应还是逆向反应，活化状态下每摩尔活化分子的能量既高于相应每摩尔反应物分子的能量，也高于相应每摩尔产物分子的能量，如图 11.4.3 所示。图中 $E_{a,1}$、$E_{a,-1}$ 分别代表正向反应和逆向反应的活化能。

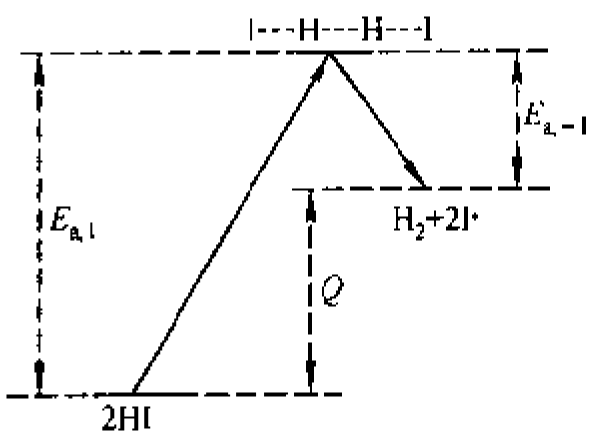


图 11.4.3 正、逆反应的活化能与反应热

$E_{a,1} = 180\ kJ\cdot mol^{-1}$，$E_{a,-1} = 21\ kJ\cdot mol^{-1}$，

$Q = 159\ kJ\cdot mol^{-1}$

因此，无论是正向反应还是逆向反应，反应物分子均要翻越一定高度的"能峰"才能变成产物分子。这一能峰即为反应的活化能。能峰越高，反应的阻力就越大，反应就越难于进行。图中用箭头示意反应 $2HI \longrightarrow H_2 + 2I\cdot$ 进行时，系统能量的变化图。

每摩尔普通能量的反应物分子要吸收 $E_{a,1}$ 的活化能变成活化分子，再反应生成普通能量的产物分子，并放出能量 $E_{a,-1}$，净的结果，从反应物到产物，反应净吸收了 $E_{a,1} - E_{a,-1}$ 的能量。下面将证明这一差值等于反应的摩尔恒容热

Q。

反应$H_2+2I\cdot \longrightarrow 2HI$进行时能量的变化如用箭头表示正好与图11.4.3中的相反。

个别自由原子、自由基参与的基元反应,活化能为零。

3. 活化能与反应热的关系

对于一个正向、逆向都能进行的反应,例如:

$$A+B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C+D$$

其正、逆反应速率常数分别为k_1和k_{-1}。正向、逆向反应的活化能分别为$E_{a,1}$和$E_{a,-1}$。

当正向反应与逆向反应两者的速率相等时,反应物与产物处于平衡状态。从

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C c_D$$

得平衡常数

$$K_c = c_C c_D / c_A c_B = k_1 / k_{-1} \tag{11.4.6}$$

根据阿伦尼乌斯方程:

$$d\ln k_1/dT = E_{a,1}/RT^2$$

$$d\ln k_{-1}/dT = E_{a,-1}/RT^2$$

得

$$\frac{d\ln(k_1/k_{-1})}{dT} = \frac{E_{a,1}-E_{a,-1}}{RT^2}$$

将此式与化学反应的范特霍夫方程式

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

对比,可以得出

$$E_{a,1} - E_{a,-1} = \Delta U \tag{11.4.7}$$

ΔU为从A+B变成C+D时的摩尔热力学能变,在恒容时$Q_V=\Delta U$,故在数值上等于摩尔恒容反应热。

因此,化学反应的摩尔恒容反应热在数值上等于正向反应与逆向反应的活化能之差。

§11.5 典型复合反应

所谓**复合反应**是两个或两个以上基元反应的组合。前面速率方程部分讨论的具有简单级数的反应，适用于最简单的复合反应或基元反应。例如，非基元反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 就是反应级数为 2 的简单复合反应。这类简单复合反应在表观上是单向的、无副反应、无中间产物，或虽有中间产物但浓度甚微，因而在反应过程中符合总的计量式，属非依时计量学反应。

基元反应或具有简单级数的复合反应，还可以进一步组合成更为复杂的反应。典型的组合方式有三类：对行反应、平行反应和连串反应。有时这三类还可以再进一步进行复杂的组合。这些复杂的复合反应，往往不符合总的计量式，而属于依时计量学反应。下面分别进行讨论。

1. 对行反应

正向和逆向同时进行的反应，称为**对行反应**，或称**对峙反应**。原则上，一切反应都是对行的，但是当偏离平衡状态很远时，逆向反应往往可以忽略不计。

§11.2 讨论的反应均是单向反应，反应结束时反应物的浓度为零。但对于对行反应来说，由于逆向反应的存在，使得反应结束时，反应物只能降低到某一平衡浓度，产物也只能增加到某一平衡浓度，这时产物浓度与反应物浓度之间处于化学平衡状态。下面以一级对行反应为例，导出其速率方程。

$$\begin{array}{lcc} & A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & B \\ t=0 & c_{A,0} & 0 \\ t=t & c_A & c_{A,0}-c_A \\ t=\infty & c_{A,e} & c_{A,0}-c_{A,e} \end{array}$$

式中：$c_{A,0}$为 A 的初始浓度，$c_{A,e}$为 A 的平衡浓度。B 的初始浓度为 $c_{B,0}=0$。

正向反应：A 的消耗速率 $= k_1 c_A$

逆向反应：A 的生成速率 $= k_{-1}c_B = k_{-1}(c_{A,0}-c_A)$

所以，A 的净余消耗速率为同时进行的正、逆反应速率的代数和，即

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_1 c_A - k_{-1}(c_{A,0}-c_A) \tag{11.5.1}$$

$t=\infty$，反应达到平衡时 A 的净余消耗速率等于零，即正、逆反应的速率相等：

$$-\mathrm{d}c_{A,e}/\mathrm{d}t = k_1 c_{A,e} - k_{-1}(c_{A,0}-c_{A,e}) = 0 \tag{11.5.2}$$

得
$$\frac{c_{B,e}}{c_{A,e}}=\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_{A,e}}=\frac{k_1}{k_{-1}}=K \tag{11.5.3}$$

式(11.5.1)减去(11.5.2)得

$$\begin{aligned}-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t&=k_1(c_A-c_{A,e})+k_{-1}(c_A-c_{A,e})\\&=(k_1+k_{-1})(c_A-c_{A,e})\end{aligned}$$

当 $c_{A,0}$ 一定时，$c_{A,e}$ 为常量，故

$$\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=\mathrm{d}(c_A-c_{A,e})/\mathrm{d}t$$

因此

$$\mathrm{d}(c_A-c_{A,e})/\mathrm{d}t=(k_1+k_{-1})(c_A-c_{A,e}) \tag{11.5.4}$$

式中 $c_A-c_{A,e}=\Delta c_A$ 称为反应物 A 的**距平衡浓度差**。以此代入上式：

$$-\mathrm{d}\Delta c_A/\mathrm{d}t=(k_1+k_{-1})\Delta c_A$$

可见，在对行一级反应中，反应物 A 的距平衡浓度差 Δc_A 对时间的变化率符合一级反应的规律，速率常数为(k_1+k_{-1})。即趋向平衡的速率，不仅随正向速率常数 k_1 增大而增大，而且逆向速率常数 k_{-1} 增大，趋向平衡的速率也要增大。

当 K 很大，平衡大大倾向于产物一边，即 $k_1\gg k_{-1}$，$c_{A,e}\approx0$ 时，则式(11.5.4)化为

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=k_1c_A$$

即当 K_c 很大，偏离平衡很远时，逆向反应可以忽略。这时即表现为一级单向反应。

若 K_c 较小，即平衡转化率较小，则产物将显著影响总反应速率。前面讲反应级数测定时，曾提到对于对行反应，若想测得正向反应的真正级数，最好用初始浓度法，就是这个道理。

将式(11.5.4)分离变数积分，得

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A}\frac{\mathrm{d}(c_A-c_{A,e})}{c_A-c_{A,e}}=\int_0^t(k_1+k_{-1})\mathrm{d}t$$

即
$$\ln\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_A-c_{A,e}}=(k_1+k_{-1})t \tag{11.5.5}$$

可见 $\ln(c_A-c_{A,e})-t$ 图为一直线。由直线斜率可求出(k_1+k_{-1})，再由实验测得的 K_c 可求出 k_1/k_{-1}，二者联立即得出 k_1 和 k_{-1}。

一级对行反应的 $c-t$ 关系如图 11.5.1 所示。对行反应的特点是经过足够长的时间，反应物和产物都要分别趋近它们的平衡浓度。

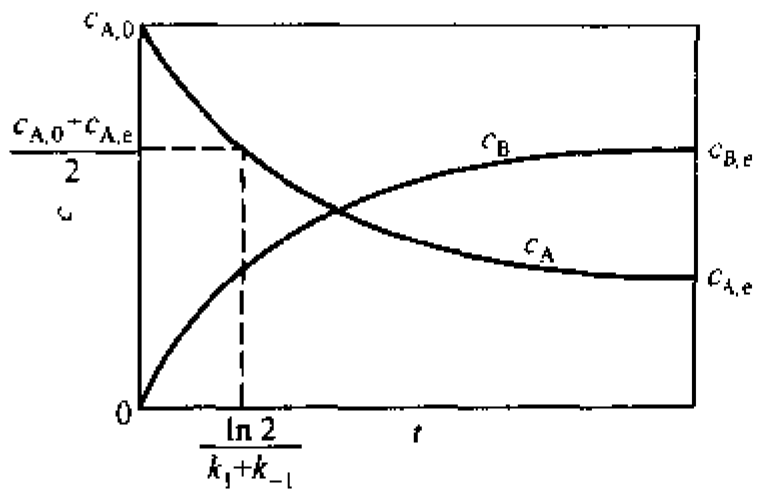


图 11.5.1　一级对行反应的 $c-t$ 图($k_1=2k_{-1}$)

与前述单向一级反应的半衰期相类似，当对行一级反应完成了距平衡浓度差的一半：

$$c_A - c_{A,e} = \frac{1}{2}(c_{A,0} - c_{A,e})$$

即
$$c_A = \frac{1}{2}(c_{A,0} - c_{A,e}) + c_{A,e} = \frac{1}{2}(c_{A,0} + c_{A,e})$$

所需要的时间为$\frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$，与初始浓度 $c_{A,0}$无关。

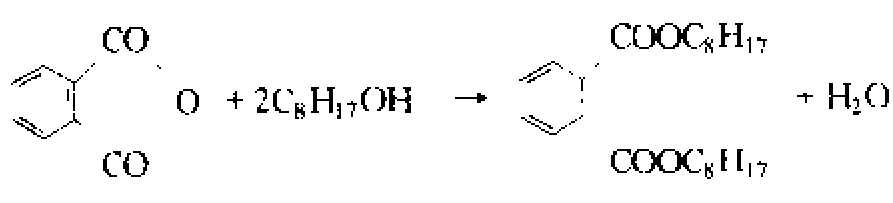
一些分子内重排或异构化反应，符合一级对行反应规律。而醋酸和乙醇的反应：

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

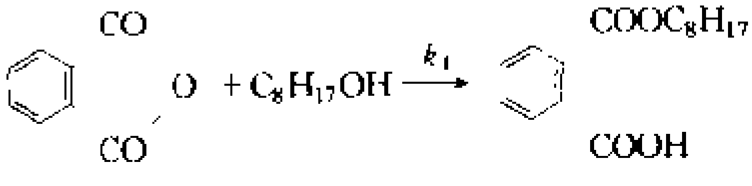
则是一个典型的二级对行反应。

为了克服对行反应中逆向反应的存在对产率及反应速率的不利影响，生产上常常采取种种措施。

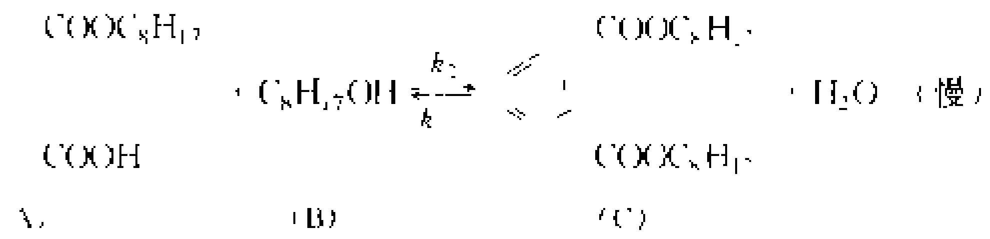
例如，苯酐(即邻苯二甲酸酐)与异辛醇作用生成邻苯二甲酸二异辛酯和水的反应：



其反应步骤为



(快)



反应速率受慢步骤的控制。这是一个二级对行反应，其速率方程为

$$v = k_2[A][B] - k_{-2}[C][H_2O]$$

增加原料 A 和 B 的浓度，或降低产物 C 和 H_2O 的浓度都能提高反应速率，但前者会增大原料的循环量及消耗，增加设备负荷，而采用除去水的办法比较经济。生产上实际是采用若干段连续反应器，每段都及时将产生的 H_2O 蒸出去，以加快反应速率，提高生产率。

又如，放热对行反应的最佳反应温度的问题。将一级对行反应 $k_{-1}=k_1/K$ 代入速率方程式(11.5.1)，得

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1\left(c_A - \frac{1}{K}c_B\right)$$

可以看出，对于一定的 c_A 和 c_B，即对一定的转化率 $x=c_B/(c_A+c_B)$，反应速率同时与 k_1 和 K 有关。若对行反应是放热的，则升高温度 K 减小。所以低温下 K 大亦即 $1/K$ 小，这时 k_1 为影响速率的主导因素，因此升高温度，则速率增大；但随着温度的升高，$1/K$ 逐渐上升为主导因素，所以温度升高到一定程度，再升温则速率反而降低。升温过程中反应速率会出现极大值，这时的温度，工业上称为**最佳反应温度**。放热的其它级数的对行反应也存在着最佳反应温度。

以 SO_2 氧化反应为例，随着反应的进行，转化率 x 在不断增加，最佳反应温度则逐渐降低。在设计工业反应器时，要尽量创造条件使反应在最佳温度下进行，即随转化率 x 增加，要使温度逐渐降低。化工生产中，放热对行反应的例子很多，例如合成氨反应、水煤气变换反应等，它们都有一个最佳反应温度问题。

2. 平行反应

反应物能同时进行几种不同的反应，则称为**平行反应**。平行反应中，生成主要产物的反应称为主反应，其余的反应称为副反应。

在化工生产中，经常遇到平行反应，例如，苯酚用 HNO_3 硝化，可以同时得到邻位及对位硝基苯酚。

设反应物 A 能按一个反应生成 B，同时又按另一个反应生成 C，即

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$$

这就是平行反应。若这两个反应都是一级反应，则

$$dc_B/dt = k_1c_A \qquad (11.5.6)$$

$$dc_C/dt = k_2c_A \tag{11.5.7}$$

若反应开始时，$c_{B,0} = c_{C,0} = 0$，则按计量关系可知

$$c_A + c_B + c_C = c_{A,0}$$

对 t 取导数，得

$$\frac{dc_A}{dt} + \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} = 0$$

所以
$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} = k_1c_A + k_2c_A$$

即
$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \tag{11.5.8}$$

所以，反应物 A 的消耗速率，也必为一级反应。积分上式，得

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

即
$$\ln(c_{A,0}/c_A) = (k_1 + k_2)t \tag{11.5.9}$$

与一般的一级反应完全相同，只不过速率常数为$(k_1 + k_2)$。前述办法很容易求出$(k_1 + k_2)$。

将式(11.5.6)与式(11.5.7)相除，得

$$dc_B/dc_C = k_1/k_2$$

$t = 0$ 时，c_B，c_C 均为零，经过时间 t 后，分别为 c_B、c_C。将上式在此上下限间积分，即得

$$c_B/c_C = k_1/k_2 \tag{11.5.10}$$

即任一瞬间，两产物浓度之比都等于两反应速率常数之比。在同一时间 t，测出两产物浓度之比即可得 k_1/k_2，再由式(11.5.9)求出$(k_1 + k_2)$，联立就能求出 k_1 和 k_2。

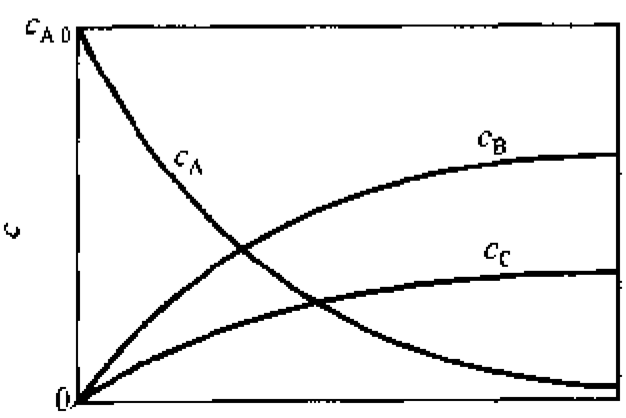


图 11.5.2　一级平行反应的 $c - t$ 图$(k_1 = 2k_2)$

一级平行反应的 $c - t$ 关系如图 11.5.2 所示。

对于级数相同的平行反应，其产物浓度之比等于速率常数之比，而与反应物初始浓度及时间都无关，这是这类平行反应的一个特征。但应注意，有的平行反

应，其级数并不相同，当然就不会有上述特征。

几个平行反应的活化能往往不同，温度升高有利于活化能大的反应；温度降低则有利于活化能小的反应。不同的催化剂有时也能只加速某一反应。所以，生产上经常选择最适宜温度或适当催化剂，来选择性地加速人们所需要的反应。例如甲苯的氯化，可以直接在苯环上取代，也可在侧链甲基上取代。实验表明，低温（30 ~ 50℃）下，使用 $FeCl_3$ 为催化剂，主要是苯环上取代；高温（120 ~ 130℃）下，用光激发，则主要是侧链取代。

3. 连串反应

凡是反应所产生的物质，能再起反应而产生其它物质者，称为**连串反应**，或称**连续反应**。

设 A 起反应生成 B，B 又起反应生成 C，为两个一级反应组成的连串反应，即

$$
\begin{array}{llll}
 & A \xrightarrow{k_1} & B \xrightarrow{k_2} & C \\
t=0 & c_{A,0} & 0 & 0 \\
t=t & c_A & c_B & c_C
\end{array}
$$

c_A 只与第一个反应有关，与后继反应无关。即

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_1 c_A$$

积分后得

$$\ln(c_{A,0}/c_A) = k_1 t \quad 或 \quad c_A = c_{A,0}\mathrm{e}^{-k_1 t} \tag{11.5.11}$$

中间产物 B 由第一步生成，由第二步消耗，所以：

$$\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}t = k_1 c_A - k_2 c_B \tag{11.5.12}$$

将式(11.5.11)代入此式，则

$$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{A,0}\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2 c_B$$

即

$$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} + k_2 c_B = k_1 c_{A,0}\mathrm{e}^{-k_1 t} \tag{11.5.13}$$

积分后,得①

$$c_B=\frac{k_1 c_{A,0}}{k_2-k_1}(e^{-k_1 t}-e^{-k_2 t}) \tag{11.5.14}$$

又因 $c_A+c_B+c_C=c_{A,0}$

故 $c_C=c_{A,0}-c_A-c_B$

将式(11.5.11)、(11.5.14)代入此式,得

$$c_C=c_{A,0}\left[1-\frac{1}{k_2-k_1}(k_2 e^{-k_1 t}-k_1 e^{-k_2 t})\right] \tag{11.5.15}$$

一级连串反应的 $c-t$ 关系如图 11.5.3 所示。

上述第一个反应为一级反应,所以 c_A-t 关系符合一级反应规律。中间产物 B 的 c_B-t 曲线出现一个极大值,这是其特点。由于 c_B 与两个反应有关,即在 A 生成 B 的同时,B 又要起反应生成 C,开始时 c_A 大,c_B 小,所以按式(11.5.12)中的第一项,c_B 增加的速率快,按式中第二项 c_B 减少的速率慢,因而结果是 c_B 在增加;但随着反应的进行 c_A 渐小,c_B 渐大,因而反应经过一定时间,c_B 增加的速率就要小于减少的速率,而使 c_B 达到一个极大值后,又逐渐减少。

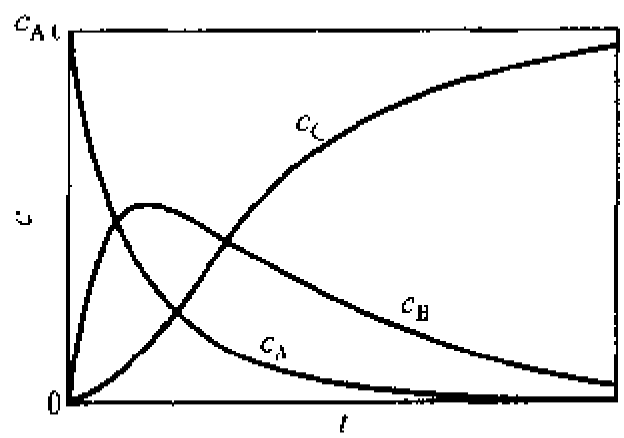


图 11.5.3 一级连串反应的 $c-t$ 图($k_1=2k_2$)

若中间产物 B 为目标产物,则 c_B 达到极大值的时间,称为中间产物的最佳时间。反应达到最佳时间就必须立即终止反应,否则,目标产物的产率就要下降。将式(11.5.14)对 t 取导数,并令其为 0,即可求得中间产物 B 的最佳时间 t_{max} 和 B 的最大浓度 $c_{B,max}$:

$$t_{max}=\frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1-k_2} \qquad c_{B,max}=c_{A,0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \tag{11.5.16}$$

---

① 因为微分式 $\frac{dy}{dx}+Py=Q$ 的积分式为 $ye^{\int Pdx}=\int Qe^{\int Pdx}dx$

故式(11.5.13)的积分式为 $c_B e^{\int_0^t k_2 dt}=\int_0^t k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} e^{\int_0^t k_2 dt} dt$

即 $c_B e^{k_2 t}=\int_0^t k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt=\frac{k_1 c_{A,0}}{k_2-k_1}[e^{(k_2-k_1)t}-1]$

整理后,得式(11.5.14)。

例如，丙烯直接氧化制丙酮，为一连串反应：

$$丙烯 \xrightarrow{O_2} 丙酮 \xrightarrow{O_2} 醋酸 \xrightarrow{O_2} CO_2$$

丙酮为连串反应的中间产物，故当原料气在反应器中达到最佳时间 t_{max}，应立即引出，进入吸收塔吸收丙酮。

又如，4－氨基偶氮苯用发烟硫酸磺化，亦为连串反应：

$$4-氨基偶氮苯 \xrightarrow[k_1]{H_2SO_4} 一磺化物 \xrightarrow[k_2]{H_2SO_4} 二磺化物$$

若一磺化物为目标产物，因第二步反应的活化能大于第一步反应的活化能，$E_1 < E_2$。而活化能大的反应速率常数一般受温度的影响较大，所以为了抑制第二步反应，应当采取低温反应。如磺化温度为 0℃ 时，36 h 内产物基本是一磺化物；当温度升高到 10～12℃，反应 24 h，则一磺化物与二磺化物各占一半；而温度升到 19～20℃，反应 12 h，基本上全得到二磺化物。

§ 11.6　复合反应速率的近似处理法

上一节讨论了三种典型的复合反应。一般的复合反应不外乎这三种典型反应之一，或者是它们的组合。求解单一的对行或平行反应的速率方程并不难，而连串反应则复杂得多。上面列举了只有两步串联的反应，而且只是单一的组分 A、B 和 C 之间的一级反应，即使如此简单的连串反应，其速率方程的解已经比较复杂，可以推想，随反应步骤和组分的增加，其求解的复杂程度将急剧增加，甚至无法求解。因此，研究速率方程的近似处理方法就是一个很现实的问题。常用的近似方法有以下几种。

1. 选取控制步骤法

连串反应的总速率等于最慢一步的速率。最慢的一步称为反应速率的**控制步骤**。控制步骤的反应速率常数越小，其它各串联步骤的速率常数越大，则此规律就越准确。这时，要想使反应加速进行，关键就在于提高控制步骤的速率。

利用控制步骤法，可以大大简化速率方程的求解过程。例如在连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 中，c_C 的精确解为式(11.5.15)，即

$$c_C = c_{A,0}\left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right]$$

当 $k_1 \ll k_2$，则此式化简为

$$c_C = c_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

如果用控制步骤法对此进行近似处理，则可不必求精确解也能得到同样的结果。因为 $k_1 \ll k_2$ 表明第一步是最慢的一步，为控制步骤，所以总速率等于第一步的速率，即

$$\frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

因 $c_A = c_{A,0}e^{-k_1 t}$，同时因 $c_{A,0} = c_A + c_B + c_C$，而且 $k_1 \ll k_2$ 时 B 不可能积累，即 $c_B \approx 0$，故

$$c_C = c_{A,0} \quad c_A = c_{A,0} - c_{A,0}e^{-k_1 t}$$
$$= c_{A,0}(1 - e^{-k_1 t})$$

c 与 t 的关系如图 11.6.1 所示。

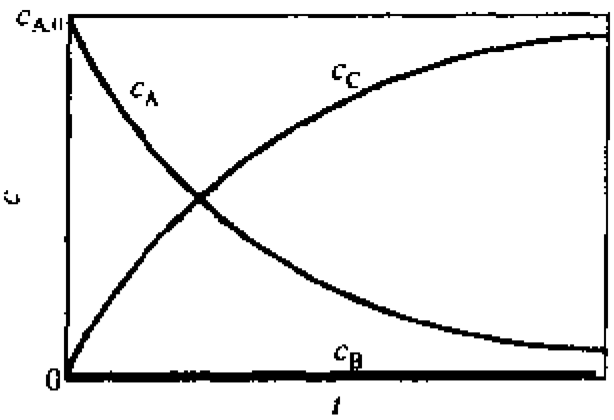


图 11.6.1　$k_1 \ll k_2$ 的连串反应的 $c-t$ 图

可见用控制步骤法，虽然没有求精确解，却也得到完全相同的结果，但是处理方法则大大简化了。当然也应该看到，这种方法只有当控制步骤比其它串连步骤慢得更多时，其精确度才能更高一些。

2. 平衡态近似法

对于反应机理：

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \qquad \text{（快速平衡）}$$

$$C \xrightarrow{k_2} D \qquad \text{（慢）}$$

若最后一步为慢步骤，因而前面的对行反应能随时近似维持平衡。从化学动力学角度考虑，上面的快速平衡时正向、逆向反应速率应近似视为相等：

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C$$

即
$$\frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \tag{11.6.1}$$

因为慢步骤为控制步骤，故反应的总速率为

$$dc_D/dt = k_2 c_C \tag{11.6.2}$$

将 $c_C = K_c c_A c_B$ 代入上式得

$$\frac{dc_D}{dt} = K_c k_2 c_A c_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_B$$

令 $k = k_1 k_2 / k_{-1}$ 得速率方程：

$$dc_D/dt = k c_A c_B \tag{11.6.3}$$

这就是用平衡态近似法由反应机理求得的速率方程。

下面由气相反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 的反应机理，来推导此非基元反应的速率方程，并加以说明。

§11.1 中已给出其反应机理为

$$I_2 + M^0 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I\cdot + M_0 \qquad \text{（快速平衡）}$$

$$H_2 + 2I\cdot \xrightarrow{k_2} 2HI$$

对行反应为快速平衡，若单位体积高能分子数 $[M^0]$ 和低能分子数 $[M_0]$ 占总分子数 $[M]$ 的分数分别为 x 和 y，即 $[M^0] = x[M]$，$[M_0] = y[M]$，则可得对行反应的平衡常数：

$$\frac{[I\cdot]^2[M_0]}{[I_2][M^0]} = \frac{[I\cdot]^2}{[I_2]}\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$$

故
$$[I\cdot]^2/[I_2] = K_c$$

以产物 HI 的生成速率表示总反应的速率，将质量作用定律应用于此基元反应[1]：

$$d[HI]/dt = k_2[H_2][I\cdot]^2$$

将 $[I\cdot]^2 = K_c[I_2]$ 代入，并令 $k = k_2K_c$，得

$$d[HI]/dt = k[H_2][I_2]$$

这就是由反应机理推导得出的非基元反应的速率方程。此方程与实验结果相符合。

由此可见，若已知某反应的机理，则将质量作用定律应用于每个基元反应，就能求出该总反应的速率方程。但是，要想找出一个反应的合理机理，却是一项繁重而细致的研究课题。一般情况下，须先根据反应的中间产物或副产物(也可能是活泼的中间物)及其它实验事实，假设一个机理，然后再进行实验验证。为此，第一步常常是比较由此机理导出的速率方程和实验测得的速率方程，看它们是否一致。如果不一致，当然说明机理是错的。但是，如果一致，仍不能充分证明机理一定是正确的。这是因为不同的机理有时也能得出相同的速率方程。上面列举的反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 就是一个很好的例子。因为若认为它是一个基元反应，按质量作用定律立即可以得出与实验结果完全一致的速率方程。但是实验发现，加入自由原

1　本反应机理中有三个基元反应，每个基元反应中反应物和产物的化学计量数不完全相同，用不同物质表示速率常数时，也不完全相同。在动力学方程的推导中，有时并不过分强调速率常数是用哪一物质表示的。

这里，快速平衡中的速率常数 k_1、k_{-1} 均用同一物质表示的，如均用 I_2 或均用 $I\cdot$，决定速率步骤的 k_2 则是以 HI 表示的。

了 I· 或用光照射，能明显地加快此反应的速率，这一事实用一步反应的机理是无法解释的，若用上述有碘原子 I· 参加的机理，则能圆满地得到解释。可见机理的证实，须作周密的研究，而比较速率方程的一致性，只是一个必要的条件，并不是充分条件。

例 11.6.1　实验测得下列反应为三级反应：

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$d[NO_2]/dt = k[NO]^2[O_2]$$

有人曾解释为三分子反应，但这种解释不很合理，一方面因为三分子碰撞的概率很小，另一方面不能很好地说明 k 随 T 增高而下降，即表观活化能为负值，见图 11.4.1(d)。

后来有人提出如下的机理：

$$NO + NO \overset{K_c}{\rightleftharpoons} N_2O_2 \qquad \text{(快速平衡)}$$

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} 2NO_2 \qquad \text{(慢)}$$

试按此机理推导速率方程，并解释反常的负活化能。

解：　按平衡态法：$[N_2O_2] = K_c[NO]^2$

故
$$\begin{aligned} d[NO_2]/dt &= k_1[N_2O_2][O_2] \\ &= k_1K_c[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \end{aligned}$$

式中 $k = k_1K_c$。将其取对数后再对 T 求导数得

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln k_1}{dT} + \frac{d\ln K_c}{dT}$$

将阿伦尼乌斯方程和化学平衡的范特霍夫方程分别代入上面的三项导数得

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_{a,1}}{RT^2} + \frac{\Delta U}{RT^2}$$

即
$$E_a = E_{a,1} + \Delta U$$

最后一步反应的活化能 $E_{a,1}$ 虽为正值，而生成 N_2O_2 为较大的放热反应，即 ΔU 为较大的负值，故表观活化能 E_a 为负值。

3．稳态近似法

在连串反应中：

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

若中间物 B 很活泼，极易继续反应，则必 $k_2 \gg k_1$。就是说第二步反应比第一步反应快得多，B 一旦生成，就立即经第二步反应掉，所以反应系统中 B 基本上没什么积累，c_B 很小。这时 $c_B - t$ 曲线将如图 11.6.1 所示，为一条紧靠横坐标的扁平曲线，因而在较长的反应阶段内，均可近似认为曲线斜率

$$dc_B/dt = 0 \qquad (11.6.4)$$

这时 B 的浓度是处于稳态或定态。所以**稳态**或**定态**就是指某中间物的生成速率与消耗速率相等以致其浓度不随时间变化的状态。一般说来活泼的中间物，例如自由原子或自由基等，它们的反应能力很强[①]，浓度很低，在一定的反应阶段内，符合式(11.6.4)的条件，故可近似认为它们处于稳态[②]。

由机理推导速率方程时，方程中往往会出现活泼中间物的浓度，而这些活泼中间物的浓度一般不易测定，所以总希望用反应物或产物的浓度来代替。这时最简单的办法就是利用稳态近似法来找出这些活泼中间物与反应物间的浓度关系。

例如，在上述反应中按稳态法

$$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t}=k_1c_A-k_2c_B=0$$

$$c_B=\frac{k_1}{k_2}c_A \tag{11.6.5}$$

于是立即找到 c_B 与 c_A 间的关系。

否则，须先求精确解如式(11.5.14)：

$$c_B=\frac{k_1c_{A,0}}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

然后结合条件 $k_2\gg k_1$，则该式化为

$$c_B=\frac{k_1}{k_2}c_{A,0}e^{-k_1t}=\frac{k_1}{k_2}c_A$$

也得到完全相同的结果。然而稳态法却绕过了先求精确解的麻烦，使数学处理大为简化。[③]

例 11.6.2 实验表明一些单分子气相反应

$$A\longrightarrow P$$

在高压下为一级反应，在低压下为二级反应。

为了解释这一现象，林德曼(Lindemann)等人提出了单分子反应机理，即单分子反应也需要通过碰撞先形成活化分子 A'，然后进一步反应生成产物，同时活化分子 A' 也可以失活(失去活性)。机理如下：

---

① 自由基按其相对稳定性，可分为活泼自由基和稳定自由基。大多数自由基很活泼，在反应过程中仅能瞬时存在；但有些自由基由于分子结构的特点表现得很稳定，如三苯甲基自由基 $(C_6H_5)_3C\cdot$ 就可以在溶液中存在。

② 后面将看到在爆炸过程中，不能认为活泼的中间物处于稳态。

③ 从上式可以看出，在稳态时 $c_B/c_A=k_1/k_2$，比值恒定。随着反应进行，反应物 A 及中间物 B 的浓度均降低，$\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}t=(k_1/k_2)(\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t)$。在反应过程中的任一时刻，虽然 $\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t$ 不能忽略，但因 $k_1\ll k_2$，$\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}t$ 则为极小的负值，故可近似认为 $\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}t\approx0$。

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

试用稳态法推导反应速率方程，并加以讨论。

解：活化分子 A^* 为活泼物质，在气相中浓度极小，可用稳态法，其净的生成速率为零。因 A^* 参与三个基元反应，对每个基元反应应用质量作用定律：

$$dc_{A^*}/dt = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} = 0 \tag{a}$$

解得

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A} \tag{b}$$

产物 P 只在第三个基元反应中生成，对其应用质量作用定律，并将(b)式代入，得产物的生成速率：

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A} \tag{c}$$

下面对此式加以讨论。

(1) 在 k_{-1} 和 k_2 相差不大的情况下：高压时，c_A 较大，$k_2 \ll k_{-1} c_A$ 时，$k_2 + k_{-1} c_A \approx k_{-1} c_A$，速率方程(c)近似表示为

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A = k c_A \tag{d}$$

式中 $k = k_1 k_2 / k_{-1}$。这时整个反应表现为一级反应。这是因为高压时 A 的浓度 c_A 较大，活化反应及失活反应均为双分子反应，反应速率快，相比之下，式(a)中 $k_2 c_{A^*}$ 项可忽略，故活化与失活处于平衡态，而活化分子 A^* 的浓度 $c_{A^*} = (k_1/k_{-1}) c_A$，产物 P 的生成速率取决于第三个基元反应，按照质量作用定律正比于 c_{A^*}，也就正比于 c_A，故表现为一级反应。这也是平衡态近似法得到的结果。

低压时，c_A 较小，$k_2 \gg k_{-1} c_A$ 时，$k_2 + k_{-1} c_A \approx k_2$，速率方程(c)近似表示为

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A^2 \tag{e}$$

这时整个反应表现为二级反应。这是因为低压时 c_A 较小，活化反应及失活反应速率均较慢，活化分子 A^* 变为产物 P 的速率相对较快，于是整个反应可以看作是活化反应及 A^* 生成产物这两步形成的连串反应，且活化反应为控制步骤，于是表现为二级反应。

(2) 在压力相同，即 c_A 相同，不同的单分子反应因 k_{-1}、k_2 不同将表现不同的级数。

双原子分子一旦活化，能量很快集中到唯一的一个键上，因分子的振动频率一般均为 10^{13}Hz(即 $10^{13}s^{-1}$)，而在通常状态下，一个气体分子平均约需 10^{-10}s 才与其它分子碰撞，在 10^{-13}s 内活化分子还未与其它分子碰撞，即因振动而分解成产物，$k_2 \gg k_{-1}$，故像 Cl_2 这样的双分子分解反应在一般压力下表现为二级。

多原子分子的分解或异构化反应，经碰撞而被活化的分子，其分子内部的过剩能量要传

递到需断裂的那一两个键上才能起反应，而在一般压力下还没等能量传递完成以前，很可能就与另一低能分子碰撞而失活，$k_{-1} \gg k_2$，所以多原子分子的分解和异构化反应常表现为一级

4. 非基元反应的表观活化能与基元反应活化能之间的关系

阿伦尼乌斯方程不仅能适用于基元反应，也能适用于大多数非基元反应。阿伦尼乌斯活化能 E_a 对于非基元反应，也具有能峰的意义。例如，对于前面在平衡态近似法中讲的非基元反应：

$$A + B \xrightarrow{k} D \qquad k = A e^{-E_a/RT}$$

式中 E_a 就是非基元反应的总的活化能。因为由实验测得的 $k-T$ 数据按阿伦尼乌斯方程算出的阿伦尼乌斯活化能 E_a，就是此项活化能，故又称此项 E_a 为**表观活化能**或**经验活化能**，或称为实验活化能

已知此反应的基元反应为

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \qquad k_1 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT}$$

$$C \xrightarrow{k_{-1}} A + B \qquad k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}$$

$$C \xrightarrow{k_2} D \qquad k_2 = A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$$

三个基元反应的活化能分别为 $E_{a,1}, E_{a,-1}, E_{a,2}$。

应用平衡态法推导出总反应的速率常数 k 与三个基元反应速率常数 k_1，k_{-1}，k_2 之间的关系为

$$k = k_1 k_2 / k_{-1}$$

将阿伦尼乌斯方程代入，得

$$A e^{-E_a/RT} = A_1 e^{-E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT} / A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}$$

$$= (A_1 A_2 / A_{-1}) e^{-(E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2})/RT}$$

$$A = A_1 A_2 / A_{-1}$$

$$E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2} \tag{11.6.6}$$

由式(11.6.6)可以看出，非基元反应的阿伦尼乌斯活化能或表观活化能，为组成该非基元反应的各基元反应活化能的代数和。所以非基元反应的阿伦尼乌斯活化能含义虽然复杂一些，但仍具有类似能峰的含义

§ 11.7 链 反 应

链反应又称**连锁反应**，是一种具有特殊规律的、常见的复合反应，它主要是

由大量反复循环的连串反应所组成，在化工生产中具有重要的意义。例如高聚物的合成，石油的裂解，碳氢化合物的氧化和卤化，一些有机物的热分解以至燃烧、爆炸反应等等都与链反应有关。

链反应可分为单链与支链两类。

1. 单链反应的特征

实验表明，在一定条件下，$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的反应机理如下：

① $Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl\cdot + M$ 链的开始

② $Cl\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H\cdot$

③ $H\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl\cdot$

（②、③）链的传递

④ $2Cl\cdot + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M$ 链的终止

式中 Cl·旁边的一点，如前所述，代表自由原子 Cl 具有一个未配对电子。有时为了简化而将此点略去。

基元反应①为 Cl_2 分子与一个能量大的分子 M 相碰撞而解离为两个自由原子 Cl·。Cl·很活泼，在反应②中与 H_2 反应生成产物 HCl，同时生成一个自由原子 H·。H·也很活泼，在反应③中与 Cl_2 反应生成产物 HCl，同时又生成一个自由原子 Cl·，Cl·又按式②与 H_2 反应，再生成 H·，如此循环往复，一直进行下去。也就是说，由反应①每产生一个 Cl·，都会如锁链一般地一环扣一环地进行下去，据统计，一个 Cl·往往能循环反应生成 $10^4 \sim 10^6$ 个 HCl 分子。这个数字大得惊人。但也会终止，那就是按基元反应④，两个 Cl·与不活泼分子 M 或与容器壁相碰撞而变为 Cl_2。

从这个例子可以看出，链反应一般由三个步骤组成：

(1) **链的开始**(或链的引发) 产生自由原子或自由基，如反应①。

(2) **链的传递**(或链的增长) 如反应②、③，自由原子或自由基与一般分子反应，在生成产物的同时，能够再生自由原子或自由基，因而可以使反应一个传一个，不断地进行下去。链的传递是链反应的主体。这里自由原子或自由基等活泼粒子叫做**链的传递物**。

(3) **链的终止**(或链的销毁) 如反应④，自由基、自由原子等传递物一旦变为一般分子而销毁，则由原始传递物引发的这一条链就被中断。

在链的传递步骤中，消耗一个链的传递物的同时只产生一个新的链的传递物的称为**单链反应**。对于单链反应，链的传递步骤中链的传递物的数量不变。因此，上述 $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 即为单链反应。

链是由产生传递物(自由原子或自由基)开始的，这个例子是由热分解产生

传递物.此外,光的照射,放电,加入引发剂等,也都可以产生传递物.

自由原子、自由基(例如 $H_3C\cdot$,$CH_3\dot{C}H_2$ 等)都有未配对电子,它们都具有很高的能量,所以它们与器壁,或能量低的第三体相撞,把高的能量传出就会自相结合变成稳定分子.因此,增加壁面与容积之比,或加入固体粉末,若反应速率显著变慢或停止,则可推测该反应可能是链反应。另外某些化合物,例如 NO 含有未配对电子,很容易与自由原子、自由基反应。因为一个传递物会产生大量产物分子,而一个 NO 分子能中断一个链,所以,若加入微量的阻滞物(如 NO),能对反应产生很显著的阻滞作用,也可以判断该反应可能是链反应。

2. 由单链反应的机理推导反应速率方程

有了反应机理,就可以用质量作用定律,并结合稳态近似法导出其速率方程.

由 $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的反应机理推导其速率方程,供读者练习用。下面举一个较复杂的例子.

1906 年波登斯坦(Bodenstein)通过实验测定了反应 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 的速率方程为

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \tag{11.7.1}$$

十二年以后,克里斯琴森(Christiansen)等人,提出了如下连锁反应的机理:

① $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br\cdot$　　链的开始

② $Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\cdot$
③ $H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\cdot$　　链的传递

④ $H\cdot + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br\cdot$　　链的阻滞

⑤ $2Br\cdot \xrightarrow{k_5} Br_2$　　链的终止

现由此机理推导速率方程如下

HBr 与反应②、③、④有关,所以

$$d[HBr]/dt = k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] \tag{11.7.2}$$

上式中自由原子的浓度[Br·]和[H·]不易测出,须用稳定分子的浓度表示,为此可用稳态近似法.

Br·与五个反应均有关,故按稳态法

$$d[Br\cdot]/dt = k_1[Br_2] - k_2[Br\cdot][H_2]$$

$$+k_3[H\cdot][Br_2]+k_4[H\cdot][HBr]-k_5[Br\cdot]^2=0 \qquad (11.7.3)$$

这里应注意，反应①和⑤互为对行反应，且 Br_2 与 $Br\cdot$ 的化学计量数不同，所以 k_1 和 k_5 的大小与用以表示速率的物质有关。显然，上式中 k_1 和 k_5 均为以 $d[Br\cdot]/dt$ 表示速率的速率常数。

同理，$H\cdot$ 与反应②、③、④有关，故按稳态法

$$d[H\cdot]/dt=k_2[Br\cdot][H_2]-k_3[H\cdot][Br_2]-k_4[H\cdot][HBr]=0 \qquad (11.7.4)$$

式(11.7.3)与式(11.7.4)相加，得

$$k_1[Br_2]-k_5[Br\cdot]^2=0$$

故
$$[Br\cdot]=(k_1/k_5)^{1/2}[Br_2]^{1/2} \qquad (11.7.5)$$

将上式代入式(11.7.4)，移项后得

$$[H\cdot]=\frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2]+k_4[HBr]} \qquad (11.7.6)$$

将式(11.7.2)减去式(11.7.4)，并将式(11.7.6)代入，整理后得

$$\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+(k_4/k_3)[HBr]/[Br_2]} \qquad (11.7.7)$$

此式与式(11.7.1)相对比，$2k_2(k_1/k_5)^{1/2}=k$，$k_4/k_3=k'$，可见由上述机理得出的速率方程与实验结果相符，这是上述机理正确性的必要条件。

上述机理的步骤④，对链反应起着阻滞作用，这不仅因为它消耗了产物，而且因为它将活泼传递物 $H\cdot$ 转变为比较不活泼的 $Br\cdot$。以 $H\cdot$ 为反应物的步骤③，活化能几乎为零，而以 $Br\cdot$ 为反应物的步骤②，却需 74 $kJ\cdot mol^{-1}$ 的活化能，所以传递物由 $H\cdot$ 变为 $Br\cdot$，将显著地减慢反应的速率。步骤④对总反应的阻滞作用，也可由式(11.7.7)看出，因为[HBr]出现在这个总速率方程的分母中。

在上述机理中下列几个反应，似乎也是可能的：

$$H_2 \longrightarrow 2H\cdot$$
$$HBr \longrightarrow H\cdot + Br\cdot$$
$$Br\cdot + HBr \longrightarrow Br_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + Br\cdot \longrightarrow HBr$$
$$H\cdot + H\cdot \longrightarrow H_2$$

但为什么它们不在机理中出现呢？这是因为：H_2 和 HBr 的解离能比 Br_2 的解离能要大得多，当然它们的活化能也必然高得多，所以它们的解离速率要比 Br_2 的慢得多。$Br\cdot$ + HBr 反应与 $Br\cdot + H_2$ 反应相比较，前者可以忽略不计，因为它的活化能约为 176 $kJ\cdot mol^{-1}$，而后者活化

能却小得多,约 74 $kJ \cdot mol^{-1}$。为什么链终止反应仅为 $Br \cdot + Br \cdot$,而不包括 $H \cdot + Br \cdot$ 或 $H \cdot + H \cdot$ 呢?这是因为据估算 $[H \cdot]/[Br \cdot] \approx 10^{-6}$,所以 $H \cdot$ 与 $Br \cdot$ 反应的速率约为 $Br \cdot$ 与 $Br \cdot$ 反应的百万分之一,而 $H \cdot$ 与 $H \cdot$ 反应则约为它的 10^{-12} 倍。

至于为什么 H_2 不与 Br_2 直接反应,而要由 $H \cdot$ 或 $Br \cdot$ 相应地与 Br_2 或 H_2 形成链反应呢?这是因为前者活化能比后者高得多。

那么 H_2 与 I_2 反应,为什么不进行如下链的传递反应呢?

$$I \cdot + H_2 \longrightarrow HI + H \cdot$$

$$H \cdot + I_2 \longrightarrow HI + I \cdot$$

这也是因为 $Br \cdot + H_2$ 反应的活化能仅 74 $kJ \cdot mol^{-1}$,而 $I \cdot + H_2$ 反应的活化能却高达 155 $kJ \cdot mol^{-1}$。由此可见,在两状态之间若有几条能峰不同的途径,过程总是沿着能峰小的途径进行。因此活化能数据在判断反应机理时起着重要的作用。

3. 支链反应与爆炸界限

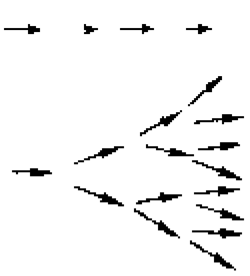
爆炸是瞬间即完成的高速化学反应。它的研究对于化工安全生产,对于经济建设和国防都具有重要意义。爆炸的原因分为如下两类:

(1) 若某一放热反应在一个小空间内进行,反应热来不及散出,则温度升高。温度升高,促使反应速率加快,放热就更多,温升更快。如此恶性循环,结果反应速率在瞬间大到无法控制而引起爆炸,这就是**热爆炸**。

(2) 发生爆炸的更重要的原因是**支链反应**。前面讲的单链反应是消耗一个传递物的同时,再生一个传递物,传递物不增不减,所以反应稳步进行。而支链反应则是消耗一个传递物的同时,再生两个或更多传递物,即

单链:

支链:



如此 1 变 2、2 变 4、4 变 8…… 迅猛发展,一瞬间就达到爆炸的程度。

现以分子比为 2:1 的氢、氧混合气体为例,来说明温度和压力对支链爆炸反应的影响。如图 11.7.1 所示,混合气在 500 ℃ 时,压力只要不超过约 0.2 kPa 就不会爆炸,高于 0.2 kPa,就发生猛烈的支链反应而爆炸。500℃ 时压力约在 0.2 ~ 7 kPa 之间都会爆炸,但若压力高于 7 kPa,则又不发生爆炸。而由图可以看出,若压力再高到一定程度还会爆炸。所以 500 ℃ **爆炸下限**(或**爆炸低限**)为 0.2 kPa,**爆炸上限**(或**爆炸高限**)为 7 kPa,压力再高又爆炸,则是**第三限**。其它温度也有类似情况,如图所示温度越高,则爆炸界限越宽而且上限对温度更为敏感,下限还受容器大小以及表面形状、表面性质等因素的影响,图 11.7.1 是在直径为 7.4 cm 的球形反应器中的实验结果,而且容器表面涂有一层氯化钾。

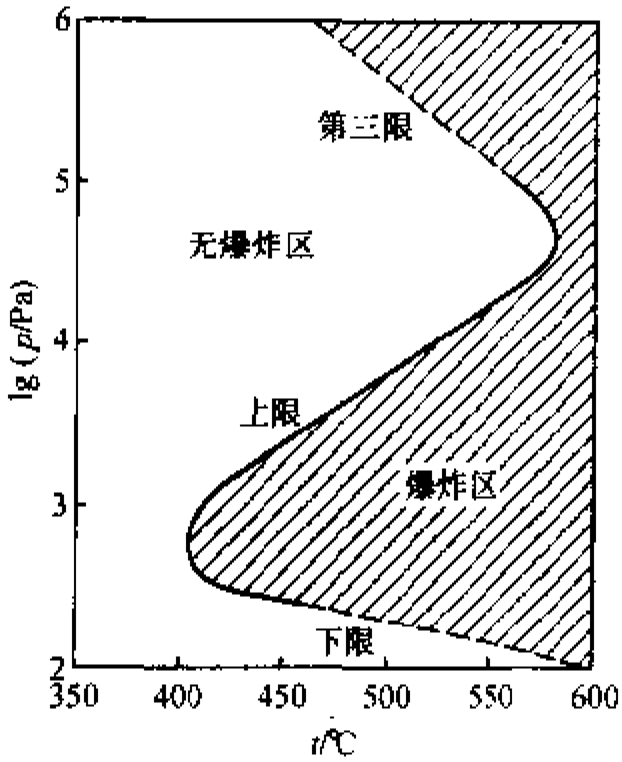


图 11.7.1　氢、氧(2:1)混合气体的爆炸界限

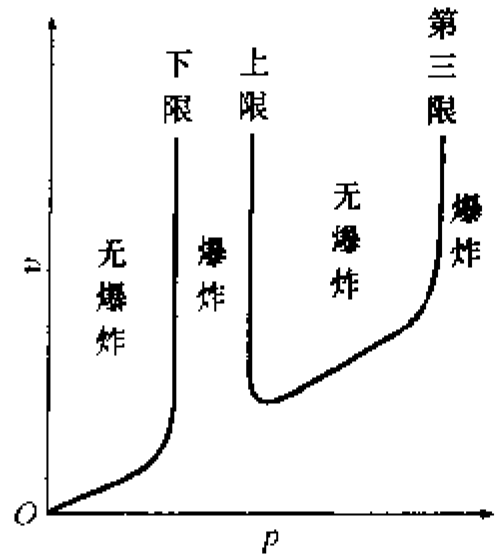


图 11.7.2　一定温度下反应速率与压力的关系(示出爆炸界限)

为了解释上述三个爆炸界限，可参看下面的机理：

① $H_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} 2HO\cdot$　　　　链的引发

② $HO\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + H\cdot$　(快)　　链的增长

③ $H\cdot + O_2 \xrightarrow{k_3} HO\cdot + \dot{\underset{\cdot}{O}}$　(慢)

④ $\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 \xrightarrow{k_4} HO\cdot + H\cdot$　(快)

③④ 链的分支

⑤ $H\cdot \xrightarrow{k_5}$ 器壁　　　　链的终止(低压)

⑥ $H\cdot + O_2 + M \xrightarrow{k_6} HO_2\cdot + M$　　链的终止(高压)

引发步骤①每生成一个 HO·，很快经过②变成 H·。增长步骤②中传递物不增不减。但在分支步骤③中，传递物则由 1 个(H·)变为 2 个(即 HO·和 $\dot{\underset{\cdot}{O}}$)。③的活化能高为慢步骤，而分支步骤④很快，即一旦生成 $\dot{\underset{\cdot}{O}}$，则立即经④使传递物由 1 个($\dot{\underset{\cdot}{O}}$)变为 2 个(即 HO·和 H·)，于是又再生出 1 个 H·。有了 H·就能重新开始分支反应，两步后又再生出 H·。然而在低压下，H·也能扩散到器壁而销毁。所以究竟能否发生爆炸，关键是看③与⑤在争夺 H·中哪个占优势。当压力

很低时，H·在运动中与其它分子碰撞的机会很小，所以有利于 H·向器壁扩散，而且压力低，$[O_2]$很小，不利于③，故不发生爆炸。但增高压力则利于③而不利于⑤，故压力增大到一定的程度，③占优势则发生爆炸，这就是爆炸下限。下限与表面销毁有关，故受容器大小和表面性质的影响。

⑥中的 M 为任一气体分子（如 H_2 或 O_2 等），M 能带走反应中过剩能量以利于生成较不活泼的 $HO_2\cdot$，它能扩散到器壁而变成 H_2O_2 和 O_2，故⑥也能销毁 H·。因而，当压力继续增高，对⑤虽不利，而对于③和⑥却都有利，但⑥为三级，③为二级，所以在争夺 H·中，压力增高更有利于⑥，因而压力高到一定程度，⑥占优势又不能爆炸，这就是爆炸上限。⑥不需活化能而③的活化能较高，故升高温度对③有利，因此升温有利于爆炸，即升温则上限的压力可以更高一些。

压力再增高，$HO_2\cdot$就会在未扩散到器壁以前，又发生如下反应而生成 $HO\cdot$：

$$HO_2\cdot + H_2 \longrightarrow H_2O + HO\cdot$$

于是又能发生爆炸，这就是爆炸的第三限①。

爆炸界限也可用稳态法解释并进行估算。当然不能认为在爆炸界限以内传递物仍处于稳态，但如图 11.7.2 所示，爆炸界限以外，反应速率与一般反应一样，是平稳的，因而有理由近似地认为传递物 R·处于稳态，即

$$\begin{aligned} d[R\cdot]/dt = {} & (2-0)k_1 + (1-1)k_2[HO\cdot][H_2] + (4-2)k_3[H\cdot][O_2] \\ & + (0-1)k_5[H\cdot] + (0-1)k_6[H\cdot][O_2][M] = 0 \end{aligned}$$

式中右边第一项表示反应①为零级（因 H_2 和 O_2 在器壁作用下生成 $HO\cdot$，故反应速率只与器壁的表面性质有关，与气相浓度无关）；各项括号中的差值，表示反应前后 R·的物质的量的变化；反应③和④为连串反应，其总速率可用慢步骤③的速率表示。上式化简后为

$$2k_1 + 2k_3[H\cdot][O_2] - k_5[H\cdot] - k_6[H\cdot][O_2][M] = 0$$

所以

$$[H\cdot] = \frac{2k_1}{k_5 + k_6[O_2][M] - 2k_3[O_2]}$$

爆炸界限以外上式成立，$[H\cdot]$为一有限值，反应平稳进行。当分母趋于零，$[H\cdot]$趋于无限大，表示稳态被破坏，同时表明达到爆炸界限。低压下分母中 $k_6[O_2][M]$可忽略，压力增高时，$[O_2]$增加，当压力增到 $k_5 - 2k_3[O_2] = 0$，可估算出下限；高压下 k_5 可忽略，当压力增到 $k_6[O_2][M] - 2k_3[O_2] = 0$，可估算出上限。

以上讨论了温度和压力对爆炸反应的影响。下面再介绍一下气体组成的影

① 也有人认为产生第三限的原因是热爆炸。

响。例如对氢、氧混合气体，氢的体积分数在 4% ~ 94% 范围内，点火都可能发生爆炸，若氢在 4% 以下，或 94% 以上就不会爆炸。所以 4% 为爆炸下限，94% 为爆炸上限。氢与空气混合，则下限为 4.1%，上限为 74%。其它可燃气体在空气中，也都有一个爆炸下限和上限。表 11.7.1 中列出一些可燃气体在空气中的爆炸界限。

表 11.7.1　某些可燃气体在空气中的爆炸界限

可燃气体	可燃气体在空气中的体积分数/%	
	爆炸下限	爆炸上限
H_2	4	74
NH_3	16	27
CS_2	1.25	44
CO	12.5	74
CH_4	5.3	14
C_3H_8	2.4	9.5
C_5H_{12}	1.6	7.8
C_2H_4	3.0	29
C_2H_2	2.5	80
C_6H_6	1.4	6.7
C_2H_5OH	4.3	19
$(C_2H_5)_2O$	1.9	48

§11.8　气体反应的碰撞理论

在 §11.4 曾介绍了阿伦尼乌斯方程，并简单说明活化能的意义。在反应速率理论中将对阿伦尼乌斯方程中的指前因子 A 和活化能 E_a 给以定量的解释。本书对反应速率理论只简单介绍气体反应的碰撞理论（本节）及过渡状态理论（下节）。各种反应速率理论均以基元反应为对象。

1. 气体反应的碰撞理论

以异类双分子基元反应　$A+B \longrightarrow$ 产物　为例。

碰撞理论认为：气体分子 A 和 B 必须通过碰撞，而且只有碰撞动能大于或等于某**临界能**（或**阈能**）ε_c 的**活化碰撞**才能发生反应。因此，求出单位时间单位体积中 A、B 分子间的碰撞数，以及活化碰撞数占上述碰撞数的分数，即可导出反应速率方程。

单位时间单位体积内分子 A 与 B 的碰撞次数称为**碰撞数**，以符号 Z_{AB} 表示，

单位为 $m^{-3}\cdot s^{-1}$。假设A与B为硬球，半径各为 r_A 与 r_B，并设B不动，求一个以相对速率为 u_{AB} 的硬球A，碰撞静止B的**碰撞频率** $Z_{A\to B}$，其单位为 s^{-1}。为此，可设想一个以 (r_A+r_B) 为半径的圆，这个圆的面积 $\sigma=\pi(r_A+r_B)^2$ 称为**碰撞截面**。当这个以A的中心为圆心的碰撞截面，沿A前进的方向运动时，单位时间内在空间要扫过一个圆柱形的体积 $\pi(r_A+r_B)^2u_{AB}$。凡中心在此圆柱体内的B球，都能与A相撞，如图11.8.1所示。

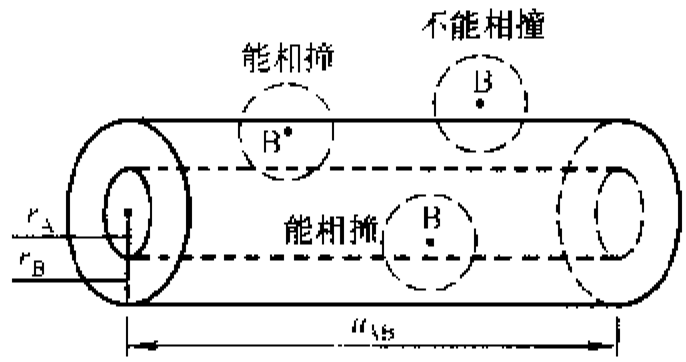


图11.8.1 单位时间碰撞截面 $\pi(r_A+r_B)^2$ 在空间扫过的体积（外圆柱体）

因此，一个A分子单位时间能碰到B分子的次数，即碰撞频率 $Z_{A\to B}$，应等于此圆柱体的体积与气体分子B的分子浓度 C_B [1] 的乘积，即

$$Z_{A\to B}=\pi(r_A+r_B)^2u_{AB}C_B \tag{11.8.1}$$

若A的分子浓度为 C_A，则单位时间单位体积内分子A与分子B的碰撞总数为

$$Z_{AB}=\pi(r_A+r_B)^2u_{AB}C_AC_B \tag{11.8.2}$$

由分子运动论可知，气体分子A与B的平均相对速率为

$$u_{AB}=\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \tag{11.8.3}$$

式中：k_B 为玻耳兹曼常数；μ 为这两个分子的折合质量，即

$$\mu=\frac{m_Am_B}{m_A+m_B} \tag{11.8.4}$$

m_A 和 m_B 分别为分子A和B的质量。

将式(11.8.3)代入式(11.8.2)，整理后得碰撞数

$$Z_{AB}=(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_BT}{\mu}\right)^{1/2}C_AC_B \tag{11.8.5}$$

碰撞的一对分子称为**相撞分子对**(简称**分子对**)。相撞分子对的运动可以分解为两项：一项是分子对整体的运动，一项是两分子相对于其共同质心的运动。

[1] B的分子浓度定义为B的分子个数 N_B 除以体积 V，$C_B=N_B/V$，单位为 m^{-3}，即分子浓度等于单位体积内的分子个数。

分子对作为整体的质心运动对反应毫不相干，只有相对于质心运动的平动能，才能克服两分子间的斥力以及旧键的引力转化为势能，从而翻越反应的能峰。所谓**碰撞动能** ε，就是指这种相对于质心运动的平动能，即沿 A、B 分子连心线互相接近的平动能。

由分子运动论可知，相撞分子对的碰撞动能 $\varepsilon \geqslant \varepsilon_c$ 的活化碰撞数占碰撞数的分数，即为活化碰撞分数：

$$q = e^{-E_c/RT} \tag{11.8.6}$$

式中 $E_c = L\varepsilon_c$，L 为阿伏加德罗常数。E_c 为摩尔临界能，常简称临界能。

因此，用单位时间单位体积反应掉的反应物的分子个数表示的速率方程为

$$-\frac{dC_A}{dt} = Z_{AB}e^{-E_c/RT} \tag{11.8.7}$$

将式(11.8.5)代入上式，得

$$-\frac{dC_A}{dt} = (r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} e^{-E_c/RT} C_A C_B \tag{11.8.8}$$

对于同类双分子反应 A + A ⟶ 产物，有

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16 r_A^2\left(\frac{\pi k_B T}{m_A}\right)^{1/2} e^{-E_c/RT} C_A^2 \tag{11.8.9}$$

式(11.8.8)及式(11.8.9)即是按碰撞理论导出的双分子基元反应的速率方程。可以看出，适用于基元反应的质量作用定律是碰撞理论的自然结果。

*2. 碰撞理论与阿伦尼乌斯方程的比较

阿伦尼乌斯方程与实验基本符合，所以常将理论得出的速率常数表达式与阿伦尼乌斯方程进行比较，这样一方面可以检验理论的正确性，另一方面还可以解释阿伦尼乌斯方程中 E_a 和 A 的物理意义。为了便于比较，须将碰撞理论得到的方程化为与阿伦尼乌斯方程相似的形式。

仍以异类双分子反应 A + B ⟶ 产物 为例。将 $C_A = Lc_A$，$C_B = Lc_B$ 代入式(11.8.8)，得

$$-\frac{dc_A}{dt} = L(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} e^{-E_c/RT} c_A c_B \tag{11.8.10}$$

令

$$z_{AB} = Z_{AB}/Lc_A c_B = Z_{AB}L/C_A C_B \tag{11.8.11}$$

称为**碰撞频率因子**，单位为 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。

对异类双分子反应，有

$$z_{AB} = L(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \tag{11.8.12}$$

由 $-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B$ 及式(11.8.10)、(11.8.12)可知

$$k = z_{AB}e^{-E_c/RT} \tag{11.8.13}$$

对比阿伦尼乌斯方程式(11.4.4b)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

可见两式形式完全相似。下面分别对比临界能 E_c 和活化能 E_a，碰撞频率因子 z_{AB}和指前因子 A。

将式(11.8.12)代入式(11.8.13)，有

$$k = L(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2}e^{-E_c/RT} \tag{11.8.14}$$

此式与式(11.4.5)即 $k = AT^B e^{-E/RT}$ 相同，$B = 1/2$。

将式(11.8.14)两边取对数后再对 T 取导数，得

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{2}\times\frac{1}{T} + \frac{E_c}{RT^2} = \frac{(1/2)RT + E_c}{RT^2} \tag{11.8.15}$$

对比阿伦尼乌斯活化能 E_a 的定义式(11.4.2)

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

可得

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT \tag{11.8.16}$$

临界能 E_c 与 T 无关，故 E_a 应与 T 有关。但大多数反应在温度不太高时 $E_c \gg \frac{1}{2}RT$，故 $\frac{1}{2}RT$ 项可忽略，上式化为 $E_a \approx E_c$。所以一般可认为 E_a 与 T 无关。事实也是如此，多数反应的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，在温度不太宽的范围内，可得一直线。只在温度很高时才逐渐偏离直线，这时按式(11.8.14)，如将 $\ln(k/\sqrt{T})$ 对 $1/T$ 作图，一般仍可保持直线关系。

然而，按式(11.8.11)由理论计算的碰撞频率因子 z_{AB}和按实验测定数据求得的指前因子 A，两者并不相等，而且相差甚大。表 11.8.1 列出一些气相反应的指前因子、碰撞频率因子加以对比。表中还给出了活化能及概率因子或方位因子 P 的数据。

$$P = A / z_{AB} \tag{11.8.17}$$

表 11.8.1　某些气相反应的指前因子、碰撞频率因子、活化能和概率因子

反　应	A 或 z_{AB}/$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$		E_a/$kJ \cdot mol^{-1}$	$P = \frac{A}{z_{AB}}$
	A	z_{AB}		
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	1.0×10^{10}	6.3×10^{10}	103.0	0.16
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	2.0×10^{9}	4.0×10^{10}	111.0	5×10^{-2}
$2ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	6.3×10^{7}	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	1.24×10^{6}	7.3×10^{11}	180	1.7×10^{-6}

由表中所列数据可知，多数反应的指前因子小于碰撞频率因子，即 $P<1$。这可能是由于上述的简单碰撞理论，将反应只看成是硬球碰撞，没有考虑分子的结构，单纯地认为只要碰撞能量高于临界能就能发生反应。实际上分子并不是无结构的硬球，碰撞部位不同，其效果可能不同。化学反应往往是特定的化学键的重新组合，显然碰撞若不是发生在这样的特定部位上，尤其当这样特定部位被其它原子团掩蔽时，即使碰撞能量高过临界能，也可能不会立即发生反应。因为分子间和分子内部的能量传递也要有一个过程，而在此过程中假若又发生了其它反应，或者正好又与另一个低能分子碰撞而丧失了过剩能量等等，所有这些原因都可能使碰撞成为无效，而使概率因子小于 1。

综上所述，可看到简单碰撞理论由于没有考虑分子的结构，过于简化，使得它的计算结果产生较大的误差，而且一般情况下概率因子是难以计算的。然而，正是因为它的简化，使它对于基元反应的具体反应过程的描述，更加直观易懂，并且突出了反应过程须经分子碰撞和需要足够能量以克服能峰的主要特点，因而能定量地解释基元反应的质量作用定律，以及阿伦尼乌斯方程中的 A 和 E_a。尽管处理方法是近似的，但对于了解基元反应的过程细节是有帮助的。当然它对结构简单的分子的估算，有时也有一定的准确性。

§11.9　势能面与过渡状态理论

碰撞理论只告诉我们碰撞动能大于临界能才能起反应，并未告诉碰撞动能怎样转化为反应分子内部的势能，怎样达到化学键新旧交替的活化状态，以及怎样翻越反应能峰等等细节。三原子系统的势能面对这些问题则能给出清晰的图像，并提出过渡状态的概念。将化学平衡与过渡状态的概念相结合，则形成过渡状态理论，使反应速率理论又前进了一步。

1. 势能面

现在研究一下,原子 A 与双原子分子 B—C 沿 B—C 联线方向碰撞,生成分子 A—B 和原子 C 的过程。这个过程可认为具有如下几个阶段:

A + B—C	$\longrightarrow$	A···B···C	$\longrightarrow$	[A···B···C]* $\longrightarrow$
A 和 BC 迎面运动		A 与 BC 相碰撞 B—C 键拉长而减弱		A 与 B 更近,将成键而未成, B—C 键更拉长,将断而未断 (形成活化络合物)

A···B···C $\longrightarrow$	A—B + C
A—B 成键 AB 与 C 将离开	AB 与 C 离开

上述五个阶段,实质是随 A、B、C 间距离的改变,碰撞动能逐渐变为原子间的势能、反应后多余的势能又逐渐变为动能的过程。在上述过程中,若假设 ABC 在一条直线上,则势能只是 A、B 间距离 r_{AB} 及 B、C 间距离 r_{BC} 的函数,即势能 $E = f(r_{AB}, r_{BC})$。若以图形表示,则可用 x 轴表示 r_{BC},y 轴表示 r_{AB},用垂直于 xy 平面的 z 轴表示势能 E。在 xy 平面上的任一点,代表一定的 r_{BC}、r_{AB},即原子 A、B、C 间一定的相对位置,当然都有一定的 E 值与之对应。所有的 E 值汇成一个曲面,叫做**势能面**。量子力学能对具体的系统,计算出它们的势能数值,这里,只示意地以图 11.9.1 为例加以说明。图上的各条曲线,代表不同高度的平面与势能面交线在平面上的投影,称为**等势能线**。曲线上的数字代表势能。数字越大,则势能越高

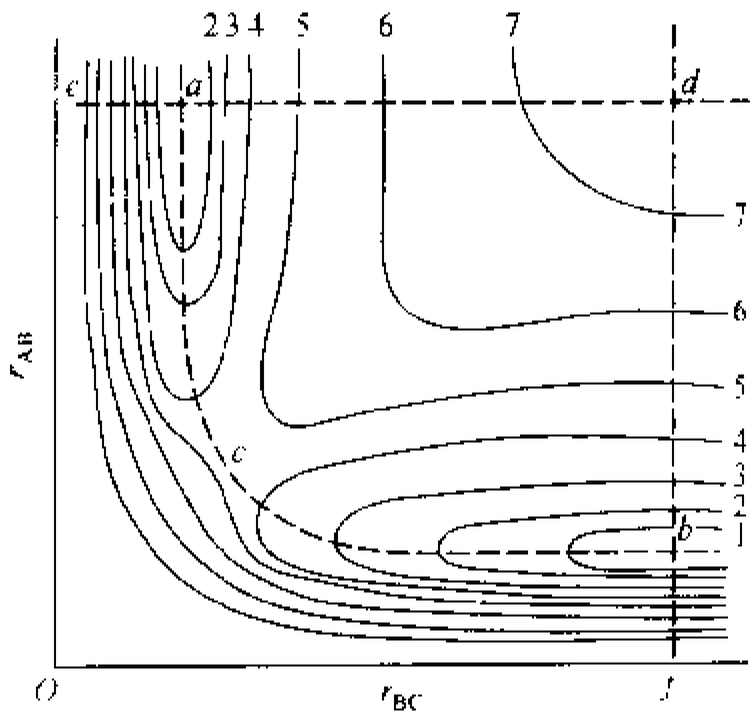


图 11.9.1 等势能线

图 11.9.1 上，d 点 r_{AB}、r_{BC} 较大，代表原子 A、B、C 间距离较远，三者都处于自由原子状态，势能较高，因而 d 点相当于一个山顶；由 d 向 a 移动，表示 r_{AB} 一定，而且 A 与 B 间保持较远的距离，所以 A 对 B、C 的作用可以忽略，这时 r_{BC} 渐小，即原子 B 与 C 逐渐靠近，由于它们的未配对电子的吸引，势能也随着 r_{BC} 减小而逐渐减少，到 a 点势能最低，说明这时 BC 形成了稳定分子，a 点相应的 r_{BC} 表示这个稳定分子的键长。由 a 再向 e 移动，表示稳定分子 BC 的核间距缩短，由于斥力迅速增大，势能激增。同理，由 d 向 b 表示自由原子 A、B、C 中，只是 A 与 B 渐靠近，势能渐小，到 b 形成稳定的 AB 分子，势能最低，再继续靠近势能又激增。平行于 da（或 db），但 r_{AB} 较小（或 r_{BC} 较小）的情况都是类似的，所以势能面上有 ac 和 bc 两条相连的较深的山谷，沿着虚线 acb 势能最低，所以是两条山谷的谷底，谷底两侧都是较高的山坡。两条山谷的谷底也是斜坡式的，越靠近 c 越高，c 处为最高点。a 到 d 等势能线较稀表示山坡缓和，a 到 e 等势能线很密表示山坡陡峭。整个势能面很像一个马鞍，马鞍的靠背在原点方向，c 点叫做**马鞍点**。势能面的立体示意图见图 11.9.2。

2. 反应途径

下面用势能面来说明上述基元反应的五个反应阶段。

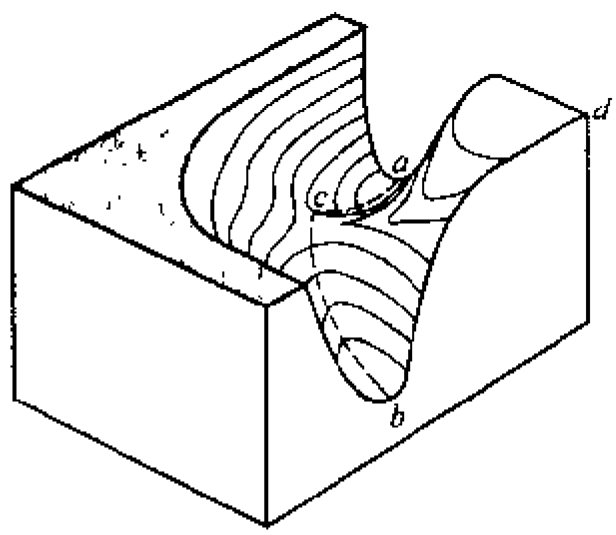


图 11.9.2 势能面的立体示意图

如上所述，图 11.9.1 中 a 点表示反应物原子 A 和稳定分子 BC。若沿 ac 前进，则 r_{AB} 渐小，最初 r_{BC} 不变（即 BC 键不变，仍然保持稳定分子状态），说明原子 A 与分子 BC 迎面运动，由于它们之间的斥力，所以越靠近，则势能越增大。由等势能线的数字渐大，也可看出势能的增加。在即将到达 c 点前，虚线渐向右弯，说明随着 A、B 间的靠近，原有的 B—C 键逐渐拉长（即 r_{BC} 变大），同时势能继续上升。到 c 点，B—C 键拉长即将断裂，A—B 键却刚刚开始形成。A···B···C 三原子结合在一起，但结合较弱，这个状态叫做**过渡状态**或**活化络合物**（因它具有类似络合物的构型），通常以[A···B···C]$^{\neq}$ 或 $X^{\neq}$ 表示。形成活化络合物后，反应若继续沿 acb 虚线前进，则 B···C 键继续拉长而断裂，A···B 键继续缩短而加强，由于系统渐趋稳定而势能逐步变小（减少的势能转化为产物分子的动能），到 b 点生成稳定分子 AB 和原子 C，完成了反应的全过程。这个全过程也叫做基元反应本身的"详细机理"。

由上述对基元反应的"详细机理"的简介可以看出：整个**反应途径**是沿着势能最低的虚线 acb 进行的，就是说一个反应必须得到足够的势能，才能达到马鞍

点，因而才能起反应生成产物。一般讲这个势能就来自于反应分子 BC 和原子 A 的迎面相对运动的平动能(即碰撞动能)。如果原有的平动能不够大，沿 ac 线前进转化的势能不足以达到 c 点，则系统将沿原途径回到 a 点。这就是单纯的弹性碰撞。只有原来具备足够多碰撞动能的反应物，才有可能转化成足够的势能，登上马鞍点翻越能峰生成产物。这里活化能的物理概念，就更明显而具体化了。如果将上述反应途径，即虚线 acb 示意地"搬直"投影到一个平面上，就得到如图 11.9.3 的能峰示意图。显然，当始态与马鞍点都处于基态时，它们之间的势能差即为**活化能**(严格的讲为 0 K 时的活化能)。上面讲到的反应途径 acb 为势能最小的途径，也是可能性最大的途径。

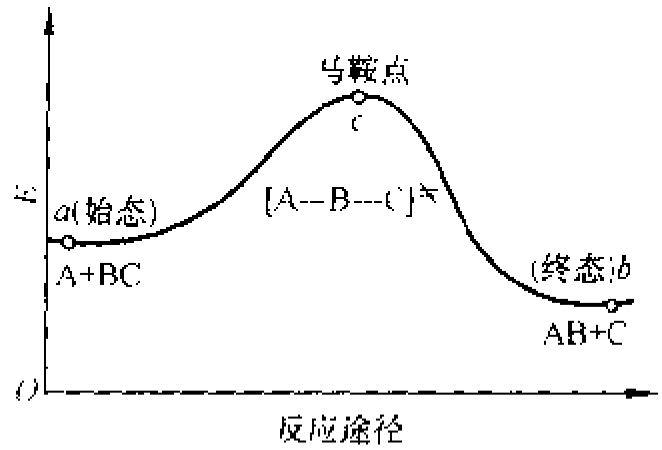


图 11.9.3 反应能峰示意图

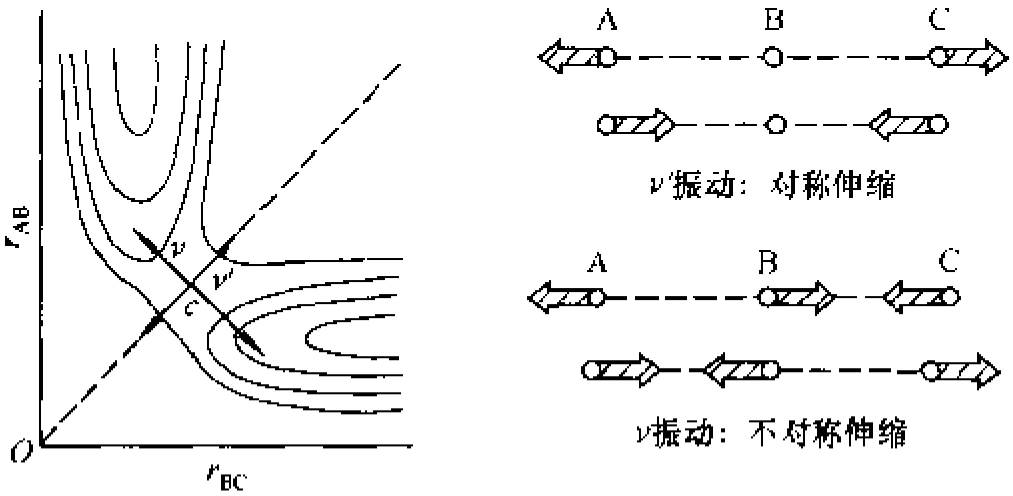
3. 活化络合物

过渡状态理论的基础是关于活化络合物或过渡状态的概念，顾名思义它是介于反应物与产物之间的**过渡状态**，在这个状态下，原子间距离较正常化学键要大得多。例如，在 $D + H_2 \rightarrow [D\cdots H\cdots H]^{\neq} \rightarrow DH + H$ 的反应中，活化络合物$[D\cdots H\cdots H]^{\neq}$的两个核间距约 0.093nm，而正常 H_2 的核间距约为 0.074nm。这说明活化络合物的"键"比正常键要弱得多，但它仍旧像正常分子一样能进行平动、转动和有限制的振动。例如，在对称形势能面的马鞍点 c 上，活化络合物若在平分 xy 轴方向以频率 ν 进行振动(见图 11.9.4)，则相当于在一条直线上的 ABC 三原子进行两两原子间同时拉伸或同时缩短的振动(即对称伸缩)，这种振动由于能量的限制是不会分解的。但是，若在与此垂直方向，即在反应途径方向以频率 ν 进行振动(即不对称伸缩)，则立即分解为原始的反应分子 A + BC 或分解为产物 AB + C。这是活化络合物的重要特征。

4. 艾林方程

在活化络合物概念的基础上，**过渡状态理论**认为："反应物分子要变成产物，总要经过足够能量的碰撞先形成高势能的活化络合物；活化络合物可能分解为原始反应物，并迅速达到平衡，也可能分解为产物；活化络合物以单位时间 ν 次的频率分解为产物，此速率即为该基元反应的速率。"以公式表示，即

$$A + B \underset{\text{快速平衡}}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} X^{\neq} \xrightarrow[\text{慢}]{k_1} \text{产物}$$



(a)　　(b)

图 11.9.4　活化络合物的振动方式

此式说明反应物 A 和 B 与活化络合物 $X^{\neq}$ 间存在快速平衡，与此相对比，后一步 $X^{\neq}$ 分解为产物为慢步骤，因此，总速率为此慢步骤的速率，即

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_1 c_{\neq} \tag{11.9.1a}$$

式中 $c_{\neq}$ 为活化络合物 $X^{\neq}$ 的浓度。$X^{\neq}$ 沿反应途径方向每振动一次，则有一个 $X^{\neq}$ 分子分解，若 $X^{\neq}$ 在反应途径方向上的振动频率为 ν，即单位时间振动 ν 次，则

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = \nu c_{\neq} \tag{11.9.1b}$$

即

$$k_1 = \nu \text{[1]} \tag{11.9.2}$$

因反应物 A、B 与活化络合物 $X^{\neq}$ 间存在着快速平衡，以浓度表示的化学平衡常数为

$$K_c = c_{\neq}/c_A c_B \tag{11.9.3a}$$

得

$$c_{\neq} = K_c c_A c_B \tag{11.9.3b}$$

将式(11.9.3b)代入式(11.9.1b)有

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = \nu c_{\neq} = \nu K_c c_A c_B = k c_A c_B$$

$$k = \nu K_c \tag{11.9.4}$$

---

① 有时由于一些复杂原因，偶尔会使得沿反应途径方向的某次振动不能分解为产物，故更精确些，式(11.9.2)应写作

$$k_1 = \kappa\nu$$

式中 κ 称为传递系数。一般 κ 在 0.5～1 之间，多数情况下 κ≈1。

理想气体化学反应平衡常数表示式(9.10.13)应用于活化络合平衡：

$$K_c=\frac{q_{\ddagger}^{*}}{q_{\mathrm{A}}^{*}q_{\mathrm{B}}^{*}}L\mathrm{e}^{-\Delta_r\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.9.5}$$

因 $\Delta_r\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}T=\Delta_r U_{0,\mathrm{m}}/RT$，$\Delta_r U_{0,\mathrm{m}}$为 0 K 时摩尔反应热力学能变，也就是反应前后基态能量之差，为简便起见，以 E_0 代表。

将式(11.9.5)代入式(11.9.4)，得

$$k=\nu K_c=\nu\frac{q_{\ddagger}^{*}}{q_{\mathrm{A}}^{*}q_{\mathrm{B}}^{*}}L\mathrm{e}^{-E_0/RT} \tag{11.9.6}$$

由活化络合物的配分函数 $q_{\ddagger}^{*}$中分出沿反应途径振动的配分函数 $f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}$，则

$$q_{\ddagger}^{*}=f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}q_{\ddagger}^{*\prime} \tag{11.9.7}$$

$q_{\ddagger}^{*\prime}$为分离出 $f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}$后的剩余部分。

$f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}$为一个振动自由度的配分函数，此振动自由度可视为一维简谐振子，按式(9.5.22)为

$$f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}=(1-\mathrm{e}^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T})^{-1}$$

因为 $X^{\ddagger}$ 沿反应途径的振动将分解为产物，所以沿反应途径振动的“键”比正常键弱得多，即 ν 很小，$h\nu\ll k_{\mathrm{B}}T$，这时 $\mathrm{e}^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T}\approx 1-h\nu/k_{\mathrm{B}}T$，则

$$f_{\mathrm{v},\ddagger}^{*}=\frac{1}{1-(1-h\nu/k_{\mathrm{B}}T)}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h\nu} \tag{11.9.8}$$

将式(11.9.7)、(11.9.8)代入式(11.9.6)，最后得

$$k=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\cdot\frac{q_{\ddagger}^{*\prime}}{q_{\mathrm{A}}^{*}q_{\mathrm{B}}^{*}}L\mathrm{e}^{-E_0/RT} \tag{11.9.9}$$

此式可简化为

$$k=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}K_c^{\ddagger} \tag{11.9.10}$$

式中

$$K_c^{\ddagger}=\frac{q_{\ddagger}^{*\prime}}{q_{\mathrm{A}}^{*}q_{\mathrm{B}}^{*}}L\mathrm{e}^{-E_0/RT} \tag{11.9.11}$$

$K_c^{\ddagger}$ 不同于一般的平衡常数，而是将失去一个沿反应途径方向振动自由度的 $X^{\ddagger}$ 仍看做正常分子而得出的平衡常数，有时称为准平衡常数。

式(11.9.9)或式(11.9.10)为由过渡状态理论计算双分子反应速率常数的基本方程，有时称为艾林(Eyring H)方程。式中 E_0 如上所述为活化络合物 $X^{\ddagger}$

与反应物基态能量之差,也可认为是 0 K 时反应的活化能。原则上只要知道了有关分子的结构,就可以按上式计算速率常数 k,而不必作动力学测定。所以,过渡状态理论有时称为**绝对反应速率理论**。在实际应用中,测定反应物分子的结构一般不太困难,但是活化络合物却很不稳定(寿命$\leqslant 10^{-14}$s),目前还不能像稳定分子那样由光谱测定其结构参数,只能用与相似的稳定分子类比的方法,假设一个可能的结构,然后进行计算。这样计算的结果,虽然不能令人满意,但在多数情况下,比简单碰撞理论的计算值更接近于实验数据。

5. 艾林方程的热力学表示式

过渡状态理论在讨论双分子反应

$$A + B \underset{\text{快速平衡}}{\rightleftharpoons} X^{\neq} \xrightarrow[\text{慢}]{} \text{产物}$$

反应速率 $$-dc_A/dt = kc_Ac_B$$

时,用统计热力学方法,得出式(11.9.10)

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq}$$

其中 $K_c^{\neq}$ 为已分离出沿反应途径方向振动自由度后的平衡常数。然而,为了引用热力学方法进行近似处理,仍可借用类似前面推导标准平衡常数的方法。

$$K_c^{\neq} = c_{\neq}/c_A c_B$$

$$K_c^{\neq\ominus} = \frac{c_{\neq}/c^{\ominus}}{(c_A/c^{\ominus})(c_B/c^{\ominus})} \tag{11.9.12}$$

则 $$K_c^{\neq} = K_c^{\neq\ominus}/c^{\ominus} \tag{11.9.13}$$

标准平衡常数 $K_c^{\neq\ominus}$ 与标准活化吉布斯函数 $\Delta^{\neq}G^{\ominus}$、标准活化焓 $\Delta^{\neq}H^{\ominus}$ 和标准活化熵 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}$之间的关系为

$$-RT\ln K_c^{\neq\ominus} = \Delta^{\neq}G^{\ominus} = \Delta^{\neq}H^{\ominus} - T\Delta^{\neq}S^{\ominus}$$

即 $$K_c^{\neq\ominus} = e^{-\Delta^{\neq}G^{\ominus}/RT} = e^{\Delta^{\neq}S^{\ominus}/R}e^{-\Delta^{\neq}H^{\ominus}/RT} \tag{11.9.14}$$

将式(11.9.13)、(11.9.14)代入式(11.9.10)得

$$k = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^{-\Delta^{\neq}G/RT} = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^{\Delta^{\neq}S^{\ominus}/R} e^{-\Delta^{\neq}H^{\ominus}/RT} \tag{11.9.15}$$

此即双分子反应的艾林方程热力学表示式。艾林方程亦可用于单分子或三分子反应,以及溶液反应,但形式与式(11.9.15)稍有差别。

对于双分子气相反应可以证明

$$E_a = \Delta^{\ne} H^{\ominus} + 2RT \tag{11.9.16}$$

将上式代入式(11.9.15)得

$$k = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^2 e^{\Delta^{\ne} S^{\ominus}/R} e^{-E_a/RT} \tag{11.9.17}$$

将上式与阿伦尼乌斯方程及式(11.8.18)对比，可知阿伦尼乌斯方程的指前因子 A、碰撞理论的频率因子 z_{AB}、概率因子 P 以及活化熵 $\Delta^{\ne} S^{\ominus}$ 间有如下关系：

$$A = P z_{AB} = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^2 e^{\Delta^{\ne} S^{\ominus}/R} \tag{11.9.18}$$

一般说来，上式中 $(k_B T/hc^{\ominus})e^2$ 的数量级与 z_{AB} 大体相当，因此，$e^{\Delta^{\ne} S^{\ominus}/R}$ 相当于概率因子 P。如果 A 与 B 生成 $X^{\ne}$ 时 $\Delta^{\ne} S^{\ominus} = 0$，则 $P = 1$。但实际上 A 与 B 生成 $X^{\ne}$ 时往往要损失平动和转动自由度，增加振动自由度，由于平动对熵的贡献较大，而振动的贡献较小，因此，$\Delta^{\ne} S^{\ominus} < 0$。而且反应分子 A 与 B 结构愈复杂，$X^{\ne}$ 分子愈规整，则熵减少得愈多，即 P 愈小于 1。从另一角度看，$X^{\ne}$ 分子愈规整，则在形成 $X^{\ne}$ 时对碰撞方位的要求就愈苛刻，因而 P 就愈小于 1。

应该注意，有些复杂分子间的反应，由于活化熵的影响，其概率因子的数量级甚至可达 10^{-9}，这时尽管活化能很小，但反应速率却很慢。因而在这种情况下，若不考虑活化熵的影响，而单凭活化能大小来判别速率的快慢，就可能得出错误的结论。

简单碰撞理论对概率因子是无能为力的，而按过渡状态理论，活化熵在原则上可由分子结构数据求得，这显然是一个明显的进步。但应看到由分子结构计算，目前仍停留在简单分子的水平上，对稍复杂的分子则存在相当大的猜测成分。而且往往是倒过来先由实验测得 A 和 E_a，再由式(11.9.18)求算 $\Delta^{\ne} S^{\ominus}$，从而推测活化络合物 $X^{\ne}$ 的结构。

§11.10 溶液中反应

溶液中的溶质分子，也如同气体分子一样，须经碰撞接近才能发生反应。然而溶质分子是在溶剂分子的包围之中，它必须穿过这种包围进行扩散，才能与另一溶质分子接触而发生反应。因此，研究溶液中溶质分子间的反应，必须考虑反应组分（溶质）与溶剂间的相互作用，以及它们在溶剂中扩散所产生的影响。下面按反应组分与溶剂间有无明显的相互作用，分别进行讨论。

1. 溶剂对反应组分无明显相互作用的情况

(1) 笼蔽效应(又称笼效应)　液体分子间平均距离比气体的近得多,液体中溶质分子实际上都被周围溶剂分子所包围,就好像关在周围分子构成的溶剂笼中。笼中的分子不能像气体分子那样自由地运动,只能不停地在笼中振动,不断地与周围分子碰撞。如果某一个分子具有足够的能量,或正在向某方向振动时,恰好该方向的周围分子让开,这个分子就要冲破溶剂笼扩散出去,但是它立刻就又陷入另一个笼中。分子由于这种笼中运动所产生的效应,称为**笼蔽效应**。据估计分子在一个笼中的停留时间约为 $10^{-12} \sim 10^{-8}$s,这期间约发生 $10^2 \sim 10^4$ 次碰撞。

若两个溶质分子扩散到同一个笼中互相接触,则称为**遭遇**。两个溶质分子只有遭遇才能反应。扩散与反应为两个串联的步骤,即

$$A+B \xrightarrow{扩散} \{A\cdots B\} \xrightarrow{反应} 产物$$

式中 $\{A\cdots B\}$ 表示反应物 A 和 B 扩散到一起而形成的**遭遇对**。如果反应的活化能很小,反应速率很快,则为**扩散控制**;反之,若反应活化能大,反应速率慢,则为**反应控制或活化控制**。扩散速率与温度的关系也符合阿伦尼乌斯方程,但扩散活化能,即分子冲破溶剂笼所需的能量,一般要比反应活化能小得多,因此,活化控制的反应对温度比较敏感,而扩散控制的反应对温度就不那么敏感。

(2) 扩散控制的反应　一些快速反应,如自由基复合反应或酸碱中和反应,多为扩散控制的反应。扩散控制的反应其总速率等于扩散速率,扩散速率可按扩散定律计算。

扩散定律:溶液中每一个溶质分子向任一方向运动的概率都是相等的,但浓度高处单位体积中的分子数比浓度低处多,所以扩散方向总是由高浓度向低浓度。如图 11.10.1 所示,若距离 x 处物质 B 的浓度为 c_B,浓度梯度为 dc_B/dx,则按**菲克**(Fick)**扩散第一定律**:在一定温度下,单位时间扩散过截面积 A_s 的物质 B 的物质的量 dn_B/dt,比例于截面积 A_s 和浓度梯度 dc_B/dx 的乘积,即

$$\frac{dn_B}{dt} = -DA_s\frac{dc_B}{dx} \qquad (11.10.1)$$

因为扩散是向着 x 增大的方向,同时也是向着 c_B 减小的方向,所以浓度梯度 dc_B/dx 为负值,为保持扩散为正值,故上式右边加负号。式中比例常数 D 为**扩散系数**,单位为 $m^2 \cdot s^{-1}$。对于球形粒子,D 可按下式计算:

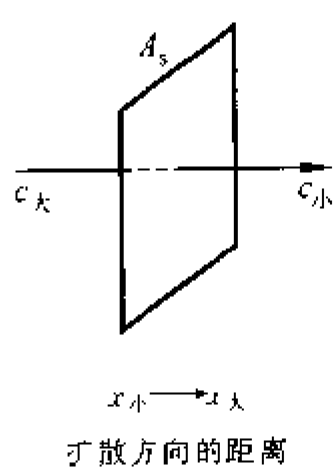


图 11.10.1　扩散定律

$$D=\frac{RT}{6L\pi\eta r} \qquad (11.10.2)$$

上式称为**爱因斯坦(Einstein)－斯托克斯(Stokes)方程**。式中 L 为阿伏加德罗常数，η 为粘度，r 为球形粒子的半径。

若两种半径为 r_A 及 r_B，扩散系数为 D_A 及 D_B 的球形分子发生扩散控制的溶液反应。再假设一种分子不动，另一种分子向它扩散，在 $r_{AB} = r_A + r_B$ 处，如果扩散分子的浓度 $c = 0$，逐渐向外浓度逐渐增大，形成一个球形对称的浓度梯度，则可以根据扩散定律推导出该二级反应的速率常数 k 为

$$k = 4\pi L(D_A + D_B)r_{AB}f \qquad (11.10.3)$$

式中 f 为静电因子，量纲为一。当反应物电荷相反互相吸引，则反应加速；当反应物电荷相同互相排斥，则反应减慢；若无静电影响，则 $f = 1$。

若反应分子 A 与 B 可用相同半径的球表示，且无静电影响，由式(11.10.3)及式(11.10.2)可得扩散控制的二级反应速率常数：

$$k = 8RT/3\eta$$

25 ℃ 水的 $\eta = 8.95\times10^{-4}\,\mathrm{Pa\cdot s}$，可求得水溶液中扩散控制的二级反应的速率常数 $k = 7.4\times10^{9}\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$。

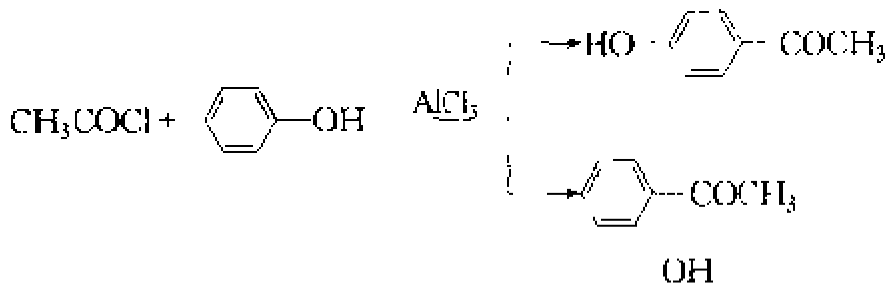
(3) 活化控制的反应　若反应活化能较大，反应速率较慢，相对来说扩散较快，则为**活化控制**。在溶剂对反应组分无明显作用的情况下，活化控制的溶液反应速率与气相反应相似。这是因为：① 溶剂无明显作用，故对活化能影响不大；② 与气体分子的碰撞相比较，由于笼蔽效应的存在，溶液中溶质分子扩散到同一个笼中要慢得多，但是两个反应分子一旦遭遇到一起，它们在笼中的重复碰撞则快得多。因此，笼蔽效应的总结果，对碰撞只起到分批的作用，使溶质分子的碰撞一批一批地进行，而对碰撞总数则影响不大。所以，溶液中的一些二级反应(可能是双分子反应)的速率，与按气体碰撞理论的计算值相当接近。溶液中的某些一级反应，如 N_2O_5、Cl_2O 或 CH_2I_2 的分解和蒎烯的异构化反应的速率，也与气相反应速率很相近。如表 11.10.1 所示，N_2O_5 在气相或不同溶剂中的分解速率几乎都相等。

表 11.10.1　N_2O_5 在不同溶剂中分解的速率常数、指前因子及活化能(25℃)

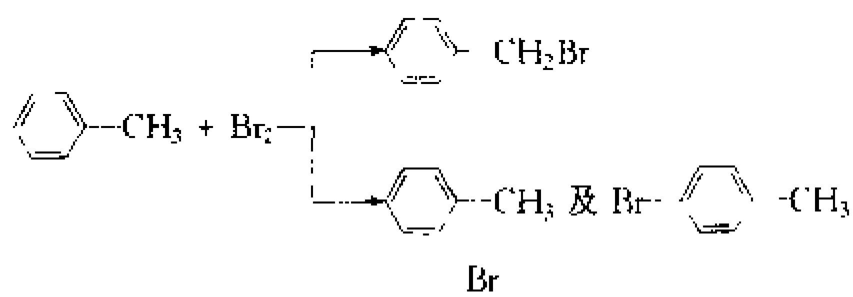
溶　剂	$k/10^{-5}\,\mathrm{s^{-1}}$	$\lg(A/\mathrm{s^{-1}})$	$E/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
(气相)	3.38	13.6	103.3
四氯化碳	4.69	13.6	101.3
氯甲烷	3.72	13.6	102.5
氯乙烷	4.79	13.6	102.1
硝基甲烷	3.13	13.5	102.5
溴	4.27	13.3	100.4

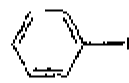
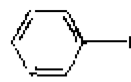
*2. 溶剂对反应组分产生明显作用的情况——溶剂对反应速率的影响

在许多情况下，溶剂对反应物确有相互作用，因而往往对反应速率产生显著的影响。比较突出的例子是 C_6H_5CHO 在溶液中的溴化反应，在 CCl_4 中进行比在 $CHCl_3$ 或 CS_2 中进行快 1000 倍。而且对于平行反应，有时，一定的溶剂只加速其中一种反应，例如：



若溶剂为硝基苯，则只加速第一个反应，即产物主要为对位的；若溶剂为 CS_2 则只加速第二个反应，即产物主要为邻位的。又如，溴与甲苯作用：



若溶剂为 CS_2，则主要产物为 —CH_2Br（占 85.2%）；若溶剂为硝基苯，则邻位及对位溴代甲苯占 98%，而 —CH_2Br 却只占 2%。由此可见，选择适当的溶剂，有时不但能加速反应，而且能加速主反应抑制副反应，这对于降低原料消耗，减轻分离操作的负担是有重要意义的。

溶剂对反应速率影响的原因比较复杂，下面只简略地作一些定性的介绍以备选择适当溶剂时参考。

溶液中的反应有很多为离子反应，溶剂的介电常数大，则会减弱异号离子间的引力，因此，介电常数大的溶剂常不利于异号离子间的化合反应，而有利于解离为阴阳离子的反应。

高介电常数的物质，多为极性大的物质。所以，一般是溶剂的极性越大，则越有利于产生离子的反应；若活化络合物或产物的极性比反应物的大，则极性溶剂往往能促进反应的进行；反之，若活化络合物或产物的极性比反应物的小，则极性溶剂往往能抑制反应的进行。

另一方面，极性物质常能使离子溶剂化，而溶剂化往往能显著地改变反应速率。例如，加入少量的水，介电常数不会有很大的改变，但对有些反应，加少量的

水却能大大促进反应的进行，就是由于水的溶剂化作用。一般说来，若在某溶剂中，活化络合物的溶剂化比反应物的大，则该溶剂能降低反应的活化能而加速反应的进行，反之，若活化络合物的溶剂化不如反应物的大，则要升高活化能而不利于反应。

3．离子强度对反应速率的影响

溶液中的离子强度会对离子反应产生一定的影响。加入电解质将改变离子强度，因而改变离子反应的速率，这叫做**原盐效应**。对于稀溶液可以导出速率常数与离子强度间的定量关系。

假设离子 A^{z_A} 和离子 B^{z_B} 间发生化学反应，活化络合物为 $[(AB)^{z_A+z_B}]^{\ne}$，即

$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftharpoons [(AB)^{z_A+z_B}]^{\ne} \longrightarrow 产物$$

式中 z_A、z_B 和 z_A+z_B 分别为 A、B 和 $AB^{\ne}$ 的离子电荷数。按过渡状态理论：

$$-\frac{dc_A}{dt} = \nu c_{\ne} = kc_Ac_B$$

$$k = \nu\frac{c_{\ne}}{c_Ac_B}$$

因 $AB^{\ne}$ 与 A 和 B 间存在快速平衡，且因离子间存在相互作用为非理想溶液，故应该用活度 a_B 或活度系数 γ_B 表示平衡常数 $K^{\ne}$，即

$$K^{\ne} = \frac{a_{\ne}}{a_Aa_B} = \frac{c_{\ne}}{c_Ac_B}\cdot\frac{\gamma_{\ne}}{\gamma_A\gamma_B}$$

将此代入上式得

$$k = \nu K^{\ne}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{\ne}} \tag{11.10.4}$$

按德拜－休克尔极限公式：

$$\lg\gamma = -Az^2\sqrt{I}$$

式(11.10.4)两边取对数后，将上式代入，则

$$\lg k = \lg(\nu K^{\ne}) + \lg\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{\ne}} = \lg(\nu K^{\ne}) - [z_A^2 + z_B^2 - (z_A+z_B)^2]A\sqrt{I}$$

得
$$\lg k = \lg(\nu K^{\ne}) + 2z_Az_BA\sqrt{I} \tag{11.10.5}$$

因 $\lg(\nu K^{\ne})$ 为一常数，可见，$\lg k-\sqrt{I}$ 应为直线关系。

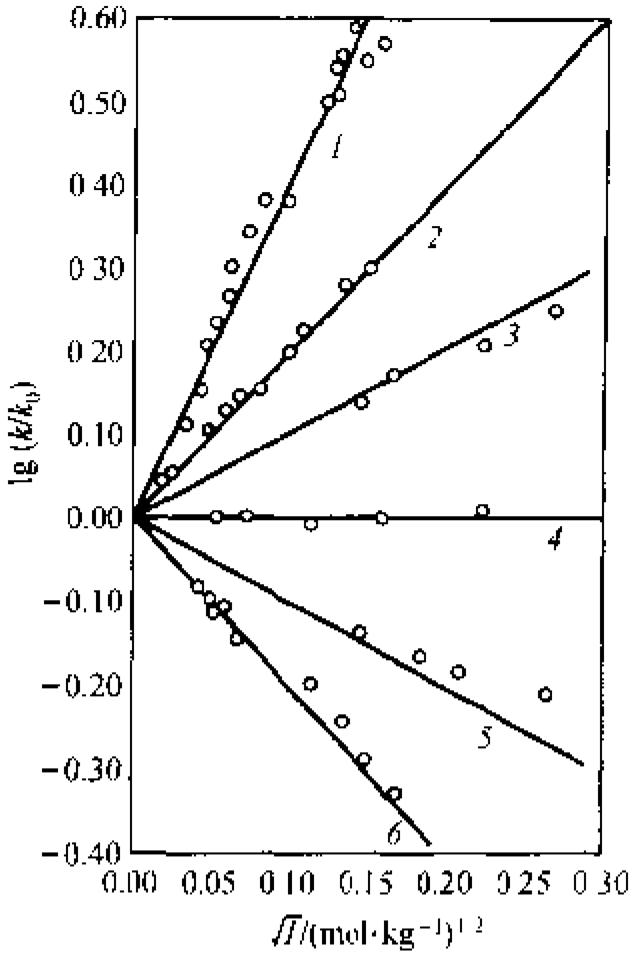


图 11.10.2　速率常数与离子强度的关系

○为实验点，直线为按式(11.10.5)的计算值，k_0 为 $I=0$ 时的 k 值。数字代表的反应如下：

1. $2[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + HgBr_2$
2. $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$
3. $[NO_2NCOOC_2H_5]^- + OH^- \longrightarrow N_2O + CO_3^{2-} + C_2H_5OH$
4. $C_{12}H_{22}O_{11}$(蔗糖)$+ H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6$(葡萄糖)$+ C_6H_{12}O_6$(果糖)
5. $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \longrightarrow 2H_2O + Br_2$
6. $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} + Br^-$

由式(11.10.5)可以看出：z_A、z_B 同号，$z_Az_B>0$，反应速率随离子强度增加而增强；z_A、z_B 异号，$z_Az_B<0$，反应速率随离子强度增加而减小；当一个反应物不带电荷，$z_Az_B=0$，反应速率与离子强度无关。图 11.10.2 的结果证明了这一结论。

§11.11　多相反应

前面讨论的气相反应和溶液反应都是均相反应，均相反应是化学动力学的基础。但是在化工过程中，也常遇到多相反应，或称非均相反应，即反应物处于

不同的相中。例如,煤的燃烧或水气与碳作用制取 CO,反应物分别处于气相和固相,是气-固相反应;水与碳化钙作用制取乙炔则是液-固相反应;用水吸收氧化氮是气-液相反应;用硫酸处理石油产品是液-液相反应;陶瓷的烧结是固-固相反应。

多相反应大多数是在相的界面上进行。但也有少数多相反应主要发生在不同的相中,例如,以硫酸为催化剂,用浓硝酸水溶液对苯进行硝化反应,为液-液相反应,此反应在两个液相中都能进行,酸相中的速率为有机相的几倍。

多相反应既然大多数在相的界面上进行,所以反应物向界面扩散是必不可少的步骤,即使反应发生于不同的相中,反应物也必须向相的界面扩散,以便进入另一相中发生反应。因此,必须向相的界面扩散,这是多相反应的一个重要特征。由此也自然引出另一个特征,即相界面大小和性质是影响多相反应的一个重要因素。界面越大,或分散度越大,则越有利于多相反应。

在多相反应中,反应物要向界面扩散,以便进行反应,产物由于浓度梯度的存在,也要由界面向外扩散。因此,扩散与反应是多相反应中互相串联的步骤。过程的总速率,由互相串联的几个步骤中最慢的一步所控制。有目的地改变影响不同步骤的因素,可以判别不同条件下的控制步骤。

*例 11.11.1 固体 MgO 溶解在盐酸溶液中为液-固相反应,即

$$MgO(固)+2HCl(水溶液) \rightarrow MgCl_2(水溶液)+H_2O$$

(1) 试导出盐酸向 MgO 表面的扩散速率方程;

(2) 假设 MgO 表面上的反应进行得很快,表面上盐酸浓度接近平衡浓度,即近于零,求此溶解过程的速率方程。

解:(1) 求扩散速率 设 HCl 在溶液主体及表面的浓度分别为 c_b 及 c_s,由于搅拌,溶液主体浓度均匀一致。但固体表面有一层静止液膜搅拌达不到,所以在这一层液膜中形成一个浓度梯度,盐酸必须靠扩散,才能通过液膜达到固体表面。

如图 11.11.1 所示。若液膜厚度为 δ,在搅拌速度一定时,δ 为一常数。按式(11.10.1)扩散速率

$$\frac{dn_B}{dt}=-DA_s\frac{dc_B}{dx}$$

故
$$\frac{dn(HCl)}{dt}=-DA_s\frac{\Delta c(HCl)}{\delta}=\frac{DA_s}{\delta}(c_b-c_s)$$

注意 $\Delta c(HCl)=c_s-c_b$,故有上结果。

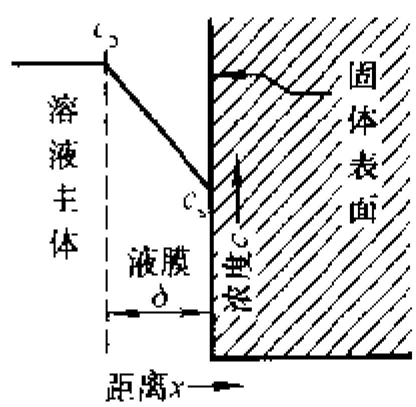


图 11.11.1 离表面不同距离处的浓度变化曲线

(2) 求溶解过程的速率方程 因为反应很快,$c_s\approx0$,过程总速率由较慢的扩散步骤控制,因此,总速率即为

$$-\left(\frac{dn(HCl)}{dt}\right)_{反应}=\left(\frac{dn(HCl)}{dt}\right)_{扩散}=\frac{DA_s}{\delta}c_b$$

式中：$\left(\frac{dn(HCl)}{dt}\right)_{扩散}$表示单位时间扩散过面积$A_s$的物质的量，所以为正值；$\left(\frac{dn(HCl)}{dt}\right)_{反应}$表示单位时间反应物变化的物质的量，为负值，所以前面加一负号才为正值；c_b为溶液主体浓度，可认为即溶液浓度，故可改写为c，若溶液体积为V，则$c=\frac{n(HCl)}{V}$。将上式两边皆除以V，则

$$-\frac{dc}{dt}=\frac{DA_s}{\delta V}c=kc$$

这就是此溶解过程的速率方程。若搅拌加快，液膜δ变薄，则溶解速率增大，在搅拌速率恒定，固体表面变化不大的条件下，此溶解速率符合一级反应的规律。

*例 11.11.2　某气－固相反应

$$A(g)+B(s)\longrightarrow C(g)$$

A在气体主体及固体表面的浓度分别为c_b及c_s，若表面浓度c_s不为零，且表面反应为一级反应，试推导总反应的速率方程。

解： A由气体主体（浓度为c_b）向表面（浓度为c_s）的扩散速率为

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{扩散}=\frac{-DA_s}{\delta}(c_s-c_b)=\frac{DA_s}{\delta}(c_b-c_s)$$

为了用A在气相的浓度c_A表示，所以上式两边各除以气体体积V，则得扩散速率

$$v_{扩散}=-\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{扩散}=\frac{DA_s}{\delta V}(c_b-c_s)=k_d(c_b-c_s)$$

因c_A随t而减少，所以$\frac{dc_A}{dt}$为负值，为保持$v_{扩散}$为正值，故$\frac{dc_A}{dt}$前面需加负号。式中$k_d=\frac{DA_s}{\delta V}$为扩散速率常数。

按题设条件，表面反应为一级反应，所以表面反应速率为

$$v_{反应}=-\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{反应}=k_sc_s \tag{a}$$

k_s为表面反应速率常数。c_s为A在界面上的浓度，不易测定，但可以利用稳态时各串联步骤的速率相等，即

$$v_{扩散}=v_{反应},$$

$$k_d(c_b-c_s)=k_sc_s$$

得

$$c_s=\frac{k_d}{k_d+k_s}c_b \tag{b}$$

将式(b)代入式(a)，并且用气体浓度c_A代替主体浓度c_b，则得

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{k_sk_d}{k_d+k_s}c_A \tag{c}$$

上式即该气－固相反应的速率方程，可见它符合一级反应规律。

当$k_s\ll k_d$，则式(c)化为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_s c_A \tag{d}$$

即当表面反应很慢，则总反应由表面反应控制

当 $k_s \gg k_d$，则式(c)化为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_d c_A \tag{e}$$

即当扩散速率很慢，则总反应由扩散步骤控制

§11.12 光 化 学

光化学研究的是在光的作用下进行的化学反应——光化反应，如绿色植物的光合作用、胶片的感光作用、染料的退色等等。通常，光化学所涉及光的波长在 100～1000 nm 之间，即紫外至近红外波段。

一些自发的化学反应可以发光，在光的作用下也可以发生化学反应。热反应的发生依靠热活化，热活化的能量来自热运动，分子的能量分布服从玻耳兹曼分布，故反应速率受温度影响很大。光化反应的发生依靠光活化，光活化的能量来自光子，取决于光的波长。由于光活化分子的数目比例于光的强度，故在足够强的光源下常温时就能达到热活化在高温时的反应速率，所以光化反应可在低温下进行。反应温度的降低，往往能有效地抑制副反应的发生，若再选用波长适当的光，则可进一步提高反应的选择性。

除了使某些自发的化学反应能进行外，光还可以使某些非自发的化学反应发生。植物在叶绿素存在下，CO_2 和 H_2O 发生光合作用生成碳水化合物和 O_2 就是一例。

1. 光化反应的初级过程、次级过程和淬灭

光化反应是从物质吸收光能开始的，这称为光化反应的**初级过程**。初级过程使电子激发，分子或原子由基态变至较高能量的激发态。若光子能量很高也可以使分子解离。例如：

$$Hg + h\nu \longrightarrow Hg^*$$

式中，h 为普朗克常量，ν 为光的频率，$h\nu$ 代表一个光子的能量；Hg^* 代表处于激发态的汞原子。

又如： $$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br\cdot$$

表示一个溴分子吸收了一个光子后解离成两个溴原子。

这两个反应均是初级过程。

初级过程的产物还要进行一系列的过程，称为**次级过程**。

激发态的分子或原子是很不稳定的，其寿命约 10^{-8}s 若不与其它粒子碰撞，它就会自动地回到基态而放出光子，称为**荧光**。荧光波长一般与入射光波长相同，偶尔也有例外。10^{-8}s 是很短的，所以切断光源，荧光立即停止。但有的被照射物质，在切断光源后仍能继续发光，有时甚至延续长达若干秒或更长时间，这种光称为**磷光**。

若激发态分子与其它分子碰撞，就会将过剩的能量传出，或使被碰分子(或原子)激发，或使相撞分子解离，或与相撞分子反应：

$$Hg^* + Tl \longrightarrow Hg + Tl^*$$

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + 2H\cdot$$

$$Hg^* + O_2 \longrightarrow HgO + \ddot{O}$$

当一个反应混合物放在光照之下，若反应物对光不敏感，则不发生反应。但可以引入能吸收光的分子或原子，使它变为激发态，然后再将能量传给反应物，使反应物活化。能起这样作用的物质叫**光敏物质**或**光敏剂**。

在 Hg^* 和 H_2 的反应中，Hg 蒸气是光敏剂。因为如以 $\lambda = 253.7$ nm 的光照射 H_2 并不能使之解离，而这一波长的光却能使 Hg 激发成 Hg^*，激发态的 Hg^* 则可以使 H_2 发生解离。

上述反应产物中的激发态分子、自由原子，还要发生次级过程。

如果激发态分子与其它分子，或与器壁碰撞发生无辐射的失活而回到基态，则称为**淬灭**。例如：

$$A^* + M \longrightarrow A + M$$

A^* 为激发态分子、M 为其它分子或器壁。淬灭使次级反应停止。

初级反应若产生自由原子或自由基，则次级反应将会发生链反应。

2. 光化学定律

(1) 光化学第一定律　格罗图斯(Grotthuss)等人提出光化学活化原则：只有被物质吸收的光，才能发生光化学变化。此即**光化学第一定律**。

分子基态与激发态能量是不连续的，受激分子从基态到激发态所需的能量要与光子的能量相匹配，因此并非任意波长的光都能被吸收。

(2) 光化学第二定律　**光化学第二定律即爱因斯坦光化当量定律**。该定律指出：在光化学初级过程中，系统每吸收一个光子，则活化一个分子(或原子)。

按照此定律，在光化学初级过程，要活化 1 mol 分子，需要 1 mol 的光子。1 个光子的能量为

$$\varepsilon = h\nu$$

式中，h 为普朗克常量，ν 为光的频率。因此 1 mol 光子的能量为

$$E = Lh\nu = Lhc/\lambda = 0.1196 \times (\lambda/m)^{-1}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} \qquad (11.12.1)$$

式中，L 为阿伏加德罗常数，λ 为光的波长。

光化当量定律是光子学说的自然结果。但应注意，这里只是说吸收一个光子能使一个分子活化，而没有说能使一个分子发生反应。这是因为在初级过程中一个分子活化后，在随后的次级过程中可能引起多个分子发生反应。例如光引发的链反应，一个分子活化产生自由基后，可能引起一连串的分子发生反应。另一方面，吸收一个光子而达到电子激发态的活化分子，如果在还没有反应以前就又放出光子而失活，那么这个被吸收过的光子就没有产生化学变化。因此，一个分子活化，不一定会使一个分子发生反应。也就是说，光化当量定律只能严格地适用于初级过程。

(3) 量子效率和量子产率 由于次级过程的存在，一个光子不一定使一个分子反应，故定义**量子效率**为

$$\varphi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}} \qquad (11.12.2)$$

某些气相光化学反应的量子效率见表 11.12.1。

表 11.12.1 某些气相光化学反应的量子效率

反 应	λ/nm	量子效率	备 注
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	210	0.25	随压力而变
$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	420	1	
$2HI = H_2 + I_2$	207 ~ 282	2	在较大的温度压力范围内保持常数
$2HBr = H_2 + Br_2$	207 ~ 253	2	
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	<600	2	在近 200 ℃（25 ℃时极小）
$3O_2 = 2O_3$	170 ~ 253	1 ~ 3	近于室温
$CO + Cl_2 = COCl_2$	400 ~ 436	$\approx 10^3$	随温度而降，也与反应物压力有关
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	400 ~ 436	$\approx 10^6$	随 p_{H_2} 及杂质而变

此外，还定义**量子产率**为

$$\varphi = \frac{\text{生成产物 B 的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{生成产物 B 的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}} \qquad (11.12.3)$$

对于不同的光化学反应，其量子效率和指定产物 B 的量子产率可能相同，也可能不同。本书中使用量子效率。

通常光化学反应的量子效率 $\varphi \neq 1$。量子效率 $\varphi < 1$ 是由于初级过程吸收

光子后产生的激发态分子,在未进一步反应前失活造成。而量子效率 $\varphi > 1$ 的光化学反应表明次级过程是链反应。

例如 HI 的光解反应机理为

$$HI + h\nu \longrightarrow H\cdot + I\cdot$$
$$H\cdot + HI \longrightarrow H_2 + I\cdot$$
$$2I\cdot + M \longrightarrow I_2 + M$$

1 mol HI 吸收 1 mol 光子后使 2 mol HI 反应,故量子效率 $\varphi = 2$。

又如 $H_2 + Cl_2 == 2HCl$ 的反应机理为

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$$
$$2Cl\cdot + M \longrightarrow Cl_2 + M$$

由光引发的此链反应的量子效率 $\varphi \approx 10^6$。

3. 光化反应的机理与速率方程

先给出由光化反应机理推导其速率方程的一般原则。

假设有光化反应 $A_2 \xrightarrow{h\nu} 2A$,其机理如下:

① $A_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} A_2^*$ (活化)初级过程

$$\left.\begin{array}{ll} ②\ A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A & (解离) \\ ③\ A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2 & (失活) \end{array}\right\} 次级过程$$

初级过程的速率仅取决于吸收光子的速率,即正比于吸收光的强度 I_a,对 A_2 为零级。

根据稳态法:

$$d[A_2^*]/dt = k_1 I_a - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][A_2] = 0$$

解得

$$[A_2^*] = \frac{k_1 I_a}{k_2 + k_3[A_2]}$$

最终产物 A 只由解离反应生成,因 k_2 是以 A_2^* 表示的速率常数,故

$$\frac{d[A]}{dt} = 2k_2[A_2^*]$$

将前式代入,得

$$\frac{d[A]}{dt}=\frac{2k_1k_2I_a}{k_2+k_3[A_2]}$$

吸收光的强度 I_a 表示单位时间、单位体积内吸收光子的物质的量,一个 A_2 吸收一个光子生成 2 个 A,故此反应的量子效率为

$$\varphi=\frac{1}{2I_a}\frac{d[A]}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_2+k_3[A_2]}$$

例 11.12.1 有人曾测得氯仿的光氯化反应

$$CHCl_3+Cl_2\xrightarrow{h\nu}CCl_4+HCl$$

的速率方程为 $$d[CCl_4]/dt=k[Cl_2]^{1/2}I_a^{1/2}$$

为解释此速率方程,曾提出如下机理:

① $Cl_2+h\nu\xrightarrow{k_1}2Cl\cdot$

② $Cl\cdot+CHCl_3\xrightarrow{k_2}Cl_3C\cdot+HCl$

③ $Cl_3C\cdot+Cl_2\xrightarrow{k_3}CCl_4+Cl\cdot$

④ $2Cl_3C\cdot+Cl_2\xrightarrow{k_4}2CCl_4$

试按此机理推导机理速率方程,从而证明它与上述经验速率方程一致。

解: 由稳态法:

$$d[Cl\cdot]/dt=k_1I_a-k_2[Cl\cdot][CHCl_3]+k_3[Cl_3C\cdot][Cl_2]=0$$

$$d[Cl_3C\cdot]/dt=k_2[Cl\cdot][CHCl_3]-k_3[Cl_3C\cdot][Cl_2]-k_4[Cl_3C\cdot]^2[Cl_2]=0$$

k_4 是以 $Cl_3C\cdot$ 或 CCl_4 表示的。两式相加:

$$k_1I_a-k_4[Cl_3C\cdot]^2[Cl_2]=0$$

即 $$[Cl_3C\cdot]=\{k_1I_a/k_4[Cl_2]\}^{1/2}$$

将此式代入产物 CCl_4 的生成速率方程式:

$$\begin{aligned}d[CCl_4]/dt&=k_3[Cl_3C\cdot][Cl_2]+k_4[Cl_3C\cdot]^2[Cl_2]\\&=k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}I_a^{1/2}[Cl_2]^{1/2}+k_1I_a\\&=kI_a^{1/2}[Cl_2]^{1/2}+k_1I_a\end{aligned}$$

式中 $k=k_3(k_1/k_4)^{1/2}$。若 k_1 很小,上式右边第二项可以忽略,则简化为

$$d[CCl_4]/dt=kI_a^{1/2}[Cl_2]^{1/2}$$

与经验速率方程一致。

4. 温度对光化反应速率的影响

温度对光化反应的影响与热反应大不相同。热反应的温度系数较大,温度

升高 10 ℃,反应速率约增加为 2~4 倍。而同样温升,光化反应速率却增加甚小,大多数光化反应的温度系数接近于 1。个别如草酸钾与碘的反应,其温度系数也竟然接近于热反应,但这只是少数例外。甚至,在某些光化反应中,如苯的氯化,温度升高反应速率反而下降。

为了解释光化反应的温度系数,有必要研究初级与次级过程的温度系数。初级光吸收过程应当是与温度无关的过程,次级过程因为具有热反应的特征,所以它的温度系数应与一般反应无异。但是多数光化学次级过程,含有原子、自由基以及它们与分子之间的相互作用,所以活化能很小或为零,因为温度系数取决于活化能 E_a 的大小,所以,可以肯定地说:即使次级过程,其温度系数也比一般分子间作用的热反应要小。因此总的结果是整个反应的温度系数很小,这是通常的情况。

但在光化反应中,偶尔也出现较大的温度系数。一般的说,这表明有一个或几个中间步骤具有较高的活化能。也可能是,反应系列的某些步骤处于平衡,而且表示平衡常数 K 与 T 关系的等容方程式中含有一个较大的正反应热。例如,假设所测得的速率常数 k 为

$$k = k_1 K$$

取对数后微分:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T}$$

右边第一项为 E_a/RT^2,E_a 为 k_1 步骤的活化能,第二项为 $\Delta U/RT^2$,ΔU 为"平衡常数为 K 的反应"的反应热。

所以
$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} + \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E_a + \Delta U}{RT^2}$$

由上式可以看出,即使 E_a 小,而大的正 ΔU 仍可使反应速率常数随温度增加较大,故温度系数较大。但另一方面,若 ΔU 为负,而且数值大于 E_a,则 $E_a + \Delta U$ 为负,所以温度升高,反应速率常数减小,故温度系数小于 1。这就很好地解释了苯的光氯化反应,以及某些类似反应的温度系数小于 1 的原因。

5. 光化平衡

设反应
$$\mathrm{A + B \xrightarrow{光} C + D}$$

是在吸收光能的条件下进行的。而产物若对光不敏感,则它将按热反应又回复到反应物,即

$$\mathrm{C + D \xrightarrow{热} A + B}$$

因此，当正逆反应速率相等时，则达到平衡：

$$A + B \underset{热}{\overset{光}{\rightleftharpoons}} C + D$$

若正逆反应都对光敏感，则要达到另一种类型的平衡：

$$A + B \underset{光}{\overset{光}{\rightleftharpoons}} C + D$$

这两种平衡都是光化平衡。前者的例子为蒽的二聚：

$$\underset{(蒽)}{2C_{14}H_{10}} \underset{热}{\overset{光}{\rightleftharpoons}} \underset{(双蒽)}{C_{28}H_{20}}$$

后者的例子有

$$2SO_3 \underset{光}{\overset{光}{\rightleftharpoons}} 2SO_2 + O_2$$

光化平衡常数与纯热反应的平衡常数不同，它只在一定光强下为一常数，光强改变它也随之而变。

例如，在前一例子中，开始时，将蒽溶解在惰性溶剂（如苯）中，用紫外光照射，若蒽的浓度很小，量子效率就很低，被吸收的光大部分以荧光的形式放出；若浓度增加，量子效率也随之增加；浓度增到一定的极限，荧光差不多就消失了。这是因为浓度低时，吸收光而活化的蒽分子，几乎是在溶剂分子的包围中，很难与其它蒽分子碰撞而发生二聚反应，所以活化分子的过剩能量大部分又以荧光形式放出。随着浓度的增加，活化的蒽分子碰撞其它蒽分子的机会增加，所以量子效率增加，荧光减弱以至消失。

当蒽(A)的浓度增加到没有荧光发生时，正向反应双蒽(A_2)的生成速率就与被吸收的光强 I_a 成正比，即双蒽的生成速率 $= k_1 I_a$

双蒽的分解反应为单分子热反应，所以逆向反应双蒽的分解速率与双蒽的浓度 c_{A_2} 成正比，即双蒽的分解速率 $= k_{-1} c_{A_2}$。

达到平衡，则二者速率相等，即

$$k_1 I_a = k_{-1} c_{A_2}$$

故

$$c_{A_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} I_a$$

上式说明，反应达平衡时，双蒽的浓度与吸收光强 I_a 成正比，I_a 一定，则双蒽浓度为一常数（即光化平衡常数），与蒽的浓度无关。若光移开，则光化平衡立即破坏，而转入正常的热平衡状态

对于后一例子，即 SO_3 的光化分解，热平衡计算表明：常压下，若想使 SO_3 有 30% 的分解，必须加热到 630 ℃，而光化反应在 45 ℃ 时，SO_3 就能分解 35%，而且热平衡常数随温度变化明显，但是光化平衡常数在 I_a 一定时，曾发现在 60～800 ℃ 间是与温度无关的。这些事实说明，通常的平衡概念对光化平衡是不适用的。

*6. 激光化学

近年来在扩大激光波长范围、发展激光辐射频率的可调、可控和稳定性方面进展很大。这样就为系统地进行激光化学研究创造了必要的条件。在激光的作用下，选择性地进行光化反应，研究得最多、最有成效的是用激光分离同位素。

例如，天然氢主要含 H 和 D 两种同位素，所以一般甲醇中的氢也是这两种同位素，即 CH_3OH 和 CD_3OD。CH_3OH 中 OH 基的一个振动吸收带的波数在 3681 cm^{-1}（或 3.681×10^5 m^{-1}）附近，而 CD_3OD 中的同一个吸收带在 2724 cm^{-1}附近。所以当用输出为 3644 cm^{-1} 的 HF 气体激光器为光源来激发 CH_3OH 的 OH 吸收带时，CD_3OD 的同一吸收带不受影响。由于 CH_3OH 共振吸收一个光子得到 7.0×10^{-20} J 的能量，此能量大于甲醇与溴反应所需的能量 4.3×10^{-20} J，所以，该光化反应在室温下能迅速进行，即

$$CH_3OH + h\nu \longrightarrow CH_3OH^*$$

$$CH_3OH^* + Br_2 \longrightarrow 2HBr + HCHO$$

CD_3OD 不能吸收这个频率的光子，所以不反应。于是 CD_3OD 便留下来得到富集。据报导，用总功率为 100 W 的连续 HF 激光照射 CH_3OH、CD_3OD 和 Br_2 的混合物 60 s 后，经进一步处理，可使 CD_3OD 含量从 50%增加到 95%以上。

§11.13 催化作用的通性

1. 引言

存在少量就能显著地加快化学反应的速率，而本身并不损耗的物质称为催化剂。

催化剂是通过参加化学反应来加快反应速率的，但是反应的结果，本身却能够复原。催化剂的这种作用称为**催化作用**。有时，某些反应的产物也具有加速反应的作用，则称为**自动催化作用**。通常的化学反应，都是开始时反应速率最

大,以后逐渐变慢,而自动催化反应,却随产物的增加而加快,以后由于反应物太少,才逐渐慢下来。例如,在有硫酸时,高锰酸钾和草酸的反应,产物 $MnSO_4$ 即起到自动催化作用。

催化反应可分为单相催化和多相催化。催化剂与反应物都在一个相里为单相催化,或称均相催化。例如,酯的水解,加入酸或碱则反应速率加快,就是单相催化。若催化剂在反应系统中自成一相,则为多相催化,或称非均相催化。例如,用固体催化剂来加速液相或气相反应,就是多相催化。多相催化中,尤以气-固相催化应用最广。例如,用铁催化剂将氢与氮合成氨,或用铂催化剂将氨氧化制硝酸,就是气-固相催化反应。

催化作用是很普遍的现象,不但有意加入的催化剂可改变反应的速率,有时一些偶然的杂质、尘埃、甚至容器的表面等,也可能产生催化作用。例如 200 ℃下,在玻璃容器中进行的溴对乙烯的气相加成反应,起初曾认为是单纯的气体反应,后来发现该反应若在较小的玻璃容器中进行,则反应速率加快;若再加入一些小玻璃管或玻璃球,则加速更为显著;若将容器内壁涂上石蜡,反应就几乎停止。这说明该反应是在玻璃表面的催化作用下进行的。

在近代的化工生产中,多数化学反应是催化反应。催化作用已成为许多化学反应得以工业化的重要手段之一。许多基本化学工业的形成与发展,都与催化的研究成果密切相关。

2. 催化剂的基本特征

(1) 催化剂参与催化反应,但反应终了时,催化剂的化学性质和数量都不变。

例如,过去用铅室法生产硫酸,其中 SO_2 被 O_2 氧化是一个慢过程:

① $$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

当用 NO 作为催化剂时,可以适当速率发生反应。其机理为

② $$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

③ $$NO_2 + SO_2 \longrightarrow NO + SO_3$$

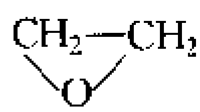
催化剂 NO 参与了反应,但反应终了时又生成 NO,其化学性质和数量不变。②+2③=①

(2) 催化剂只能缩短达到平衡的时间,而不能改变平衡状态。任何自发的化学反应都有一定的推动力,在恒温恒压下,该反应的推动力就是化学亲和势 $A = -\Delta G$。催化剂既然在反应前后没有变化,所以从热力学上看,催化剂的存在与否不会改变反应系统的始末状态,当然不会改变 ΔG。所以,催化剂只能使 $\Delta G<0$ 的反应加速进行,直到 $\Delta G=0$,即反应达到平衡为止。但是它不能改变平衡状态,不能使已达平衡的反应继续进行,以致超过平衡转化率。

这一特征还告诉我们，催化剂不能改变平衡常数 K，而 $K = k_1/k_{-1}$，所以，能加速正反应速率 k_1 的催化剂，也必定能加速逆反应速率 k_{-1}。这就是说加速氨分解为 N_2 和 H_2 的催化剂，也必定是 N_2 和 H_2 合成氨的催化剂。加氢反应的优良催化剂必定也是脱氢反应的优良催化剂。这一条规律为寻找催化剂的实验提供很大的方便，例如，合成氨反应需要高压，因此，我们可以在常压下用氨的分解实验来寻找合成氨的催化剂。

(3) 催化剂不改变反应系统的始、末状态，当然也不会改变反应热。这一特点可以方便地用来在较低温度下测定反应热。许多非催化反应常需在高温下进行量热测定，在有适当催化剂时，则可在接近常温下进行测定，这显然比高温下测定要容易得多。

(4) 催化剂对反应的加速作用具有选择性。例如，250 ℃ 时乙烯与空气中的氧，可能进行如下三个平行反应：

① $CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow$  $\qquad K_1^{\ominus} = 1.6\times 10^{6}$

② $CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO \qquad K_2^{\ominus} = 6.3\times 10^{18}$

③ $CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad K_3^{\ominus} = 4.0\times 10^{130}$

从热力学上看，三个反应的 $K^{\ominus}$ 都很大，都是自发反应，不过从 $K^{\ominus}$ 的数值可知，三个反应的热力学推动力，以反应③为最大，②次之，①更次之。但是，若用银催化剂，则只选择性地加速反应①而主要得到环氧乙烷。若用钯催化剂，则只选择性地加速反应②而主要得到乙醛。

同样，对于连串反应，选用适当的催化剂，可使反应停留在某步或某几步上，而得到所希望的产品。

可见催化剂的选择性在实际应用上是很可贵的，它是决定化学反应在动力学上竞争的重要手段。工业上常用下式来定义选择性：

$$选择性 = \frac{转化为目标产品的原料量}{原料总的转化量}\times 100\%$$

对于合成氨来说，因无副反应，已转化的原料都生成了氨，所以选择性为 100%。

3. 催化反应的一般机理及速率常数

为什么加入催化剂，反应速率会加快呢？这主要是因为催化剂与反应物生成不稳定的中间化合物，改变了反应途径，降低了表观活化能，或增大了表观指前因子。因为活化能在阿伦尼乌斯方程的指数项上，所以活化能的降低对反应的加速尤为显著。

假设催化剂 K 能加速反应 $A + B \longrightarrow AB$，若其机理为

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AK$$

$$AK + B \xrightarrow{k_2} AB + K$$

若这里的对行反应能很快达到平衡，则

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{c_{AK}}{c_A c_K}$$

故
$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A$$

总反应速率为

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 c_{AK} c_B$$

将前式代入此式，得

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A c_B = k c_A c_B$$

所以
$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K$$

4. 催化反应的活化能

将上式中各基元反应的速率常数用阿伦尼乌斯方程表示 $k_i = A_i e^{-E_i/RT}$，则得

$$k = A_2 \frac{A_1}{A_{-1}} c_K e^{-(E_1 - E_{-1} + E_2)/RT} = A c_K e^{-E/RT}$$

式中 $A = A_1 A_2 / A_{-1}$ 为表观指前因子。由上式可以看出总反应的表观活化能 E 与各基元反应活化能 E_i 的关系为

$$E = E_1 - E_{-1} + E_2$$

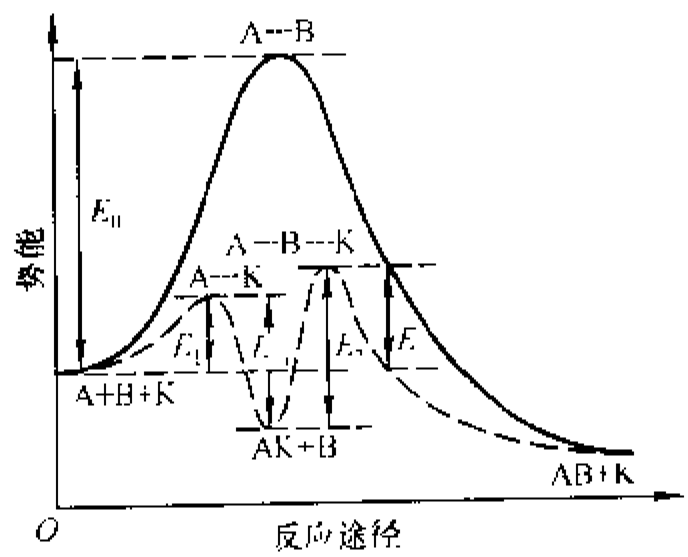


图 11.13.1 活化能与反应途径示意图

上述机理可用能峰示意图表示，如图 11.13.1 所示。图中，非催化反应要克服一个高的能峰，活化能为 E_0。在催化剂 K 参与下，反应途径改变，只需翻越两个小的能峰，这两个小能峰总的表观活化能 E 为 E_1、E_{-1} 与 E_2 的代数和。因此，只

要催化反应的表观活化能 E 小于非催化反应的活化能 E_0，则在指前因子变化不大的情况下，反应速率显然是要增加的。

由这个机理并结合图 11.13.1 可以推想，催化剂应易于与反应物作用，即 E_1 要小；但二者的中间化合物 AK 不应太稳定，即 AK 的能量不应太低，否则下一步反应的活化能 E_2 就要增大，而不利于反应到底。因此，那些不易与反应物作用，或虽能作用但将生成稳定中间化合物的物质，不能成为催化剂。

催化反应的机理是复杂而多样的，上述机理只是示意地说明催化剂改变反应途径，降低活化能，从而加速反应的道理。

有趣的事实是，有时在活化能相差不大的情况下，催化反应的速率却有很大的差别。例如甲酸的分解反应：

$$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2$$

在不同催化剂表面上，其反应速率相差很大，如表 11.13.1 所示。

表 11.13.1 甲酸在不同表面上的分解速率

表 面	活化能/$kJ \cdot mol^{-1}$	相对速率
玻璃	102	1
金	98	40
银	130	40
铂	92	2 000
铑	104	10 000

甲酸在玻璃或铑上的活化能几乎相等，而反应速率相差 10 000 倍。这可能是由于铑的单位表面上的活性中心大大超过玻璃，而使两者的表观指前因子相差悬殊所造成的。

§11.14 单相催化反应

单相催化即均相催化，包括气相催化和液相催化。按催化剂种类，液相催化又分为酸碱催化、络合催化、酶催化等。

*1. 气相催化

气相催化常见的催化剂有 NO、H_2O 等。如上所述，NO 能催化 SO_2 或 CO 的氧化反应。水气也能催化 CO 等的氧化反应。少量碘蒸气可促进一些醛、醚等的热分解。多数气相催化反应具有链反应机理。例如，没有催化剂时乙醛热分解的机理为

$$CH_3CHO \longrightarrow H_3C\cdot + H\cdot + CO$$

$$H_3C\cdot(\text{或}\ H\cdot) + CH_3CHO \longrightarrow CH_4(\text{或}\ H_2) + H_3C\cdot + CO$$

在碘的催化下，其机理可能是

$$I_2 \rightleftharpoons 2I\cdot$$

$$I\cdot + CH_3CHO \longrightarrow HI + H_3C\cdot + CO$$

$$H_3C\cdot + I_2 \longrightarrow CH_3I + I\cdot$$

$$H_3C\cdot + HI \longrightarrow CH_4 + I\cdot$$

$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

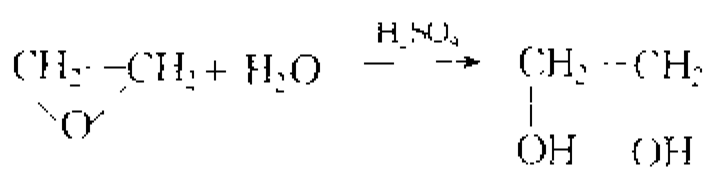
反应中碘分子分解为碘原子，引发链反应，而反应终了时又重新生成碘分子。加入少量碘，反应速率可增大数千倍。这是由于改变了反应途径，使表观活化能由 210 $kJ\cdot mol^{-1}$（非催化）降为 136 $kJ\cdot mol^{-1}$。活化能的降低，是因为断裂 I—I 键（153 $kJ\cdot mol^{-1}$）比断裂 C—C 键（335 $kJ\cdot mol^{-1}$）或 C—H 键（420 $kJ\cdot mol^{-1}$）容易得多。

*2. 酸碱催化

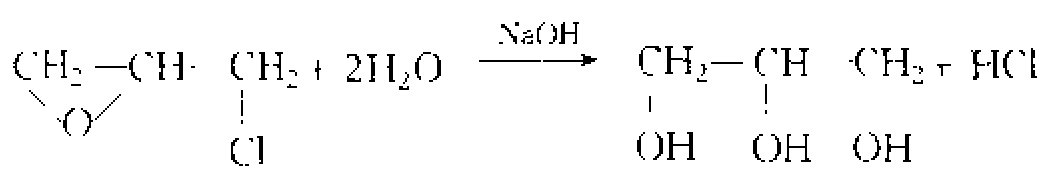
液相催化中最常见的是酸碱催化，它在化工中的应用是很广泛的，例如，在硫酸或磷酸的催化下，乙烯水合为乙醇：

$$CH_2{=\!=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OH$$

在硫酸的催化下，环氧乙烷水解为乙二醇：



在碱的催化下，环氧氯丙烷水解为甘油：



许多离子型的有机反应，常可采用酸碱催化。酸碱催化的主要特征就是质子的转移。酸催化的一般机理是，反应物 S 接受质子 H^+ 首先形成质子化物 SH^+，然后不稳定的 SH^+ 再与反应物 R 反应放出 H^+ 而生成产物。

$$S + H^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} SH^+$$

$$SH^+ + R \xrightarrow{k} 产物 + H^+$$

根据平衡态近似法，反应速率为

$$v = k[SH^+][R] = kK_c[S][H^+][R] \tag{11.14.1}$$

通常平衡常数 K_c 很小，$[H^+]$恒定，视$[R]$的大小，反应速率表现为准一级或准二级反应。

例如，在 H^+ 的催化下，甲醇与醋酸的酯化反应机理为

$$CH_3—O—H + H^+ \longrightarrow CH_3—\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{+}{O}}—H \text{（质子化物）}$$

$$CH_3—\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{+}{O}}—H + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O + H^+$$

质子 H^+ 核外无电子，在反应中它很容易接近极性分子 CH_3OH 的负极（氧）形成中间物 $CH_3OH_2^+$，由于此中间物较正常分子多了一个质子，所以打乱了化学键的正常状态，而处于不稳定的状态，因此很容易与另一反应物反应而生成产物，同时放出一个质子。

碱催化的一般机理是，首先碱接受反应物的质子，然后生成产物，碱复原。

不仅一般酸碱有催化作用，而且凡是能给出或接受质子的物质，都有这种催化作用。这里凡是能给出质子的物质称为广义的酸，凡是能接受质子的称为广义的碱。广义酸或碱可以是中性分子，也可以是离子。

游离的质子不能在溶液中存在，溶剂本身能接受质子，就是广义碱。例如：

$$\begin{aligned}
酸(\text{I}) + 碱(\text{II}) &\rightleftharpoons 碱(\text{I}) &+ 酸(\text{II})\\
CH_3COOH + H_2O &\rightleftharpoons CH_3COO^- &+ H_3O^+\\
NH_4^+ + H_2O &\rightleftharpoons NH_3 &+ H_3O^+\\
H_2O + H_2O &\rightleftharpoons OH^- &+ H_3O^+
\end{aligned}$$

水在酸溶液中为碱，在碱溶液中为酸。在广义酸的催化中，反应物是碱；在广义碱的催化中，反应物是酸。有些水溶液的反应，很可能是水的催化作用。

硝基胺的水解，可用碱 OH^- 作催化剂：

$$NH_2NO_2 + OH^- \longrightarrow NHNO_2^- + H_2O$$

$$NHNO_2^- \longrightarrow N_2O + OH^-$$

也可用广义碱，如 CH_3COO^- 作催化剂：

$$NH_2NO_2 + CH_3COO^- \longrightarrow NHNO_2^- + CH_3COOH$$

$$NHNO_2^- \longrightarrow N_2O + OH^-$$

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

既然酸碱催化的实质是质子的转移，所以，一些有质子转移的反应，如水合与脱水，酯化与水解，烷基化与脱烷基等反应，往往都可以采用酸碱催化。有些固体催化剂按机理也属于酸碱催化。

*3．络合催化

所谓络合催化，就是通过催化剂的络合作用使反应物活化而易于起反应。络合催化可以是单相催化，也可以是固体催化剂的多相催化，但一般多指在溶液中进行的液相催化。络合催化近几十年来发展十分迅速。

一般说来过渡金属有较强的络合能力。

以 $PdCl_2$ 为催化剂，将乙烯氧化制乙醛，是一个典型的络合催化的例子。这个方法自 1959 年工业化以来，一直是生产乙醛的一个较好的方法。这个过程可简单表示为

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

总反应

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

这就是说将乙烯通入溶有 $PdCl_2$ 和 $CuCl_2$ 的水溶液，则在 $PdCl_2$ 的催化下，C_2H_4 氧化为 CH_3CHO；被还原出来的 Pd，立即由 $CuCl_2$ 又重新氧化为 $PdCl_2$；还原出来的 CuCl 很容易被 O_2 氧化，又生成 $CuCl_2$。

这个过程的机理为一系列较复杂的络合反应，即

① $C_2H_4 + [PdCl_4]^{2-} \rightleftharpoons [C_2H_4PdCl_3]^- + Cl^-$

② $[C_2H_4PdCl_3]^- + H_2O \rightleftharpoons [C_2H_4PdCl_2(H_2O)] + Cl^-$

③ $[C_2H_4PdCl_2(H_2O)] + H_2O \rightleftharpoons [C_2H_4PdCl_2(OH)]^- + H_3O^+$

④ $[C_2H_4PdCl_2(OH)]^- \xrightarrow[\text{慢}]{} [HOC_2H_4PdCl_2]^-$

⑤ $[HOC_2H_4PdCl_2]^- \xrightarrow[\text{快}]{} CH_3CHO + Pd + HCl + Cl^-$

这是说 $PdCl_2$ 在有足够多的 Cl^- 的水溶液中，能形成络离子$[PdCl_4]^{2-}$，然后在溶液中进行一系列的配位体交换反应：先按反应①，用 C_2H_4 交换出一个 Cl^-；再按反应②，用 H_2O 交换出一个 Cl^-；然后按反应③，配位体中的 H_2O 放出一个质子。其次按反应④，在络离子中，被络合的 OH^- 向被络合的 C_2H_4 中的 C 进攻

(即亲核进攻),使络离子内部重排而形成很不稳定的中间络离子;最后按反应⑤络离子很快解体而生成产物 CH_3CHO。在上述的 OH^- 向 C_2H_4 中的 C 的进攻中,由于 C_2H_4 被 Pd 拉过去一些负电荷,而使 C 带正电,所以更有利于 OH^- 的亲核进攻。由此可以看出络合对于反应的活化作用。

根据上述机理,可以得出其速率方程为

$$\frac{-d[C_2H_4]}{dt}=k\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2[H^+]}$$

读者可对此方程进行推导。

在单相络合催化中,由于每一个络合物分子或离子都是一个活性中心,而且活性中心的性质都是相同的,只能进行一两个特定的反应,因此它具有高活性、高选择性的优点;也正因为在不太高的温度下就具有较高的活性,所以反应条件温和。目前单相络合催化在化工生产中的应用,越来越受到重视,已被广泛地用在加氢、脱氢、氧化、异构化、水合、羰基合成、聚合等反应。但单相催化的缺点是,催化剂与反应混合物的分离较困难。为此,提出了优良络合催化剂固体化的方向。相反地,为了提高催化效能,也在进行着固体催化剂单相化的研究。

4. 酶催化

酶是动植物和微生物产生的具有催化能力的蛋白质。生物体内的化学反应,几乎都是在酶的催化下进行的。通过酶可以合成和转化自然界大量有机物质。酶的活性极高,约为一般酸碱催化剂的 $10^8\sim10^{11}$ 倍。选泽性也极高,如尿素酶在溶液中只含千万分之一,就能催化尿素 $(NH_2)_2CO$ 的水解,但不能水解尿素的取代物,如甲脲 $(NH_2)(CH_3NH)CO$。其它如蛋白酶催化蛋白质水解为肽,脂肪酶催化脂肪水解为脂肪酸和甘油等。酶的催化功能非常专一,作用条件温和。酶催化已被利用在发酵、石油脱蜡、脱硫以及"三废"处理等方面。

酶有如此高的活性和选择性,是因为酶具有特殊的络合物结构排列,即有特定反应的适宜部位。目前,对一些酶的化学结构已有所了解。例如,已找出生物固氮酶的化学结构模型,并发现酶的催化与过渡金属的有机化合物有关。为了模拟生物酶来固定大气中的氮,人们已在实验室中找到一些过渡金属络合物,能在常温常压下,像生物固氮酶一样,将大气中的氮还原为氨。一般的合成氨需在高温高压下进行,而化学模拟生物酶却能在温和条件下合成氨,虽然离工业化还远,但却是一项重大的进展。我国在这方面也取得一些可喜的成绩。由于酶具有突出的优良催化性能,所以化学模拟生物酶是络合催化研究的一个活跃领域。

酶催化反应的机理比较复杂,其中有代表性的是米凯利斯(Michaelis)等提出的一个简单的机理。他们认为酶 E 与底物 S(即被催化的反应物)结合先形成

一个中间络合物 ES，然后继续反应生成产物 P 而使酶复原：

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

反应速率为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \tag{11.14.2}$$

按稳态法，中间络合物 ES 的变化速率为零：

$$d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \tag{11.14.3}$$

以 $[E]_0$ 代表酶的总浓度，因 $[E]_0 = [E] + [ES]$，在整个反应过程中 $[E]_0$ 恒定。将

$$[E] = [E]_0 - [ES] \tag{11.14.4}$$

代入式(11.14.3)，整理得

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [S]} \tag{11.14.5}$$

再将式(11.14.5)代入式(11.14.2)，最后得

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \tag{11.14.6}$$

式中

$$K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1 \tag{11.14.7}$$

称为**米凯利斯常数**。当 $k_{-1} \gg k_2$ 时，K_M 则为 ES 的解离常数。

可以看出，底物的浓度 $[S]$ 相同时，酶催化反应速率与加入的酶的浓度 $[E]_0$ 成正比。当酶的浓度 $[E]_0$ 不变时，反应速率随底物的浓度 $[S]$ 增加而增大，在 $[S] \ll K_M$ 时，v 与 $[S]$ 成正比：

$$v = k_2[E]_0[S]/K_M$$

在 $[S] \gg K_M$ 时，反应速率达到极大值：

$$v_{max} = k_2[E]_0$$

反应速率与底物浓度之间的关系如图 11.14.1 所示。

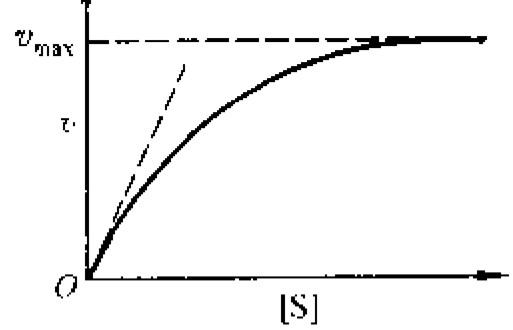


图 11.14.1 酶催化速率 v 与 $[S]$ 关系的典型曲线

将式(11.14.6)取倒数：

$$\frac{1}{v}=\frac{1}{k_2[E]_0}+\frac{K_M}{k_2[E]_0[S]} \tag{11.14.8}$$

作 $1/v-1/[S]$ 图，应得一直线，由直线的截距及斜率即可求得 v_{max} 及 K_M。

实验常采用初始速率的数据。底物的初始浓度为 $[S]_0$，令 $[S]_0 \gg [E]_0$，则 $[S]\approx[S]_0$，代入式(11.14.6)，这时的初始速率为

$$v_0=\frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M+[S]_0}$$

测定 $[E]_0$ 相同、底物初始浓度 $[S]_0$ 不同时的不同初始速率 v_0，作 $v_0-[S]_0$ 图，与图 11.14.1 相同。

§11.15 多相催化反应

多相催化或非均相催化，主要是用固体催化剂催化气相反应或催化液相反应。这里主要讨论气－固相催化反应。

1. 催化剂表面上的吸附

(1) 分子在金属表面上的吸附状态 固体催化剂催化气相反应是在固体表面上进行的。首先是固体表面上的活性中心吸附反应物气体分子，这种吸附属于化学吸附。化学吸附来源于化学键力，它能使被吸附分子的价键力发生变化，或引起分子的变形，因而能改变反应途径，降低活化能，从而产生催化作用。所以，化学吸附是多相催化的基础。

现以氢在金属上的化学吸附为例，说明分子在催化剂表面上的吸附状态。目前已完全确定：氢分子在化学吸附作用的同时，要发生解离，即

$$H_2+2M \longrightarrow 2HM$$

式中 M 代表表面金属原子。饱和烃也属于这种类型，例如甲烷在金属上吸附时：

$$CH_4+2M \longrightarrow CH_3M+HM$$

这种化学吸附称为**解离化学吸附**。但是，具有 π 电子或孤对电子的分子，在化学吸附时并不解离。例如，单烯烃在化学吸附时，可认为其分子轨道重新杂化，即碳原子由 sp^2 变为 sp^3，于是产生两个自由价，然后这两个自由价再与金属表面上的自由价相结合。例如，对于乙烯可认为：

$$\begin{array}{l} CH_2{=}CH_2 + 2M \longrightarrow \begin{array}{cc} CH_2 & \!\!\!—CH_2 \\ | & | \\ M & M \end{array} \end{array}$$

对于一氧化碳：

$$CO + 2M \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ | \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ M\quad M \end{array}$$

这种吸附称为**缔合化学吸附**。而且，看来许多金属的表面上具有空轨道，能接受电子，例如，硫化氢被化学吸附时，可写作

$$H_2S + M \longrightarrow \begin{array}{c} HSM \\ \downarrow \\ M \end{array}$$

所以它是催化剂的烈性毒物。

（2）吸附的势能曲线　图 11.15.1 为氢在镍上吸附时的势能曲线。纵坐标表示势能的高低，水平线表示势能为零，需供给能量才能达到此水平线以上，降到水平线以下则需放出能量。图中曲线 P 表示物理吸附。氢分子距镍表面甚远时，势能为零，当它逐渐接近镍表面，则因分子与表面间存在吸引力，所以越靠近表面，势能越下降。当达到平衡位置时，曲线 P 达到极小，这时的纵坐标 ΔH_p 即为物理吸附的吸附热。过极小点再继续接近表面，则因二者间表现为斥力，所

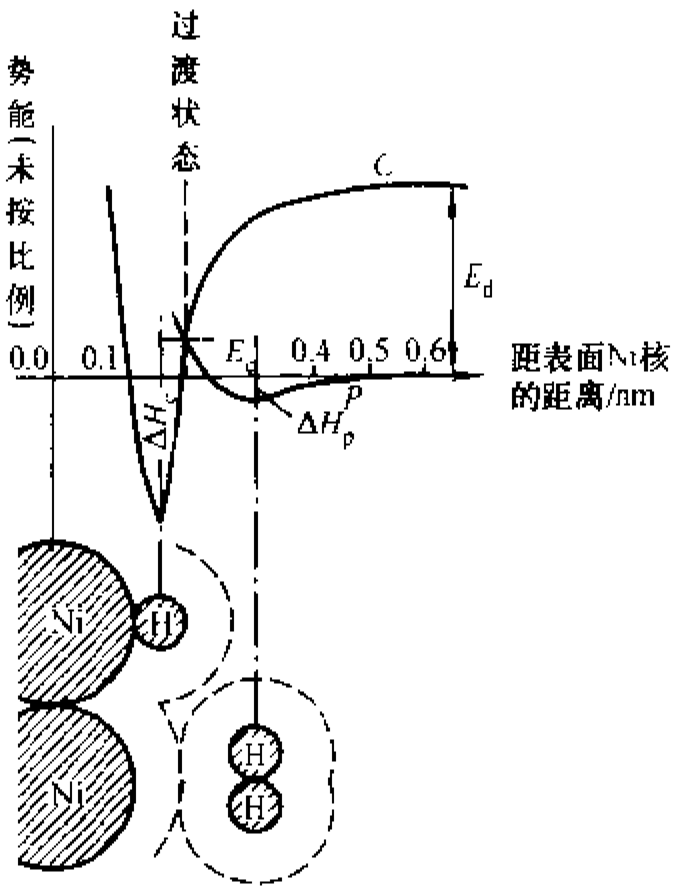


图 11.15.1　氢在镍上吸附的势能曲线及吸附状态示意图

以势能逐渐升高。在此极小点时，氢分子核距表面镍核的距离约为

$$r_{Ni}+r_{Ni,vdW}+r_H+r_{H,vdW}=(0.125+0.08+0.035+0.08)\mathrm{nm}$$
$$=0.32\ \mathrm{nm}$$

其中 r_{vdW} 表示范德华距离。

曲线 C 为化学吸附的势能曲线。它表示如下的过程：

$$2Ni+2H\longrightarrow 2NiH$$

图中 E_d 为 H_2 分子的离解能(434 kJ·mol^{-1})。化学吸附的平衡位置相当于曲线 C 的极小点，在此点 Ni 与 H 的核间距约为

$$r_H+r_{Ni}=(0.125+0.035)\ \mathrm{nm}=0.16\ \mathrm{nm}$$

此极小点在水平线以下的数值 ΔH_c 为化学吸附热(在低覆盖率时约为 125 kJ·mol^{-1})，它的绝对值比物理吸附热大得多。将两个被化学吸附的 H 原子由极小点拉开时，由于 H 与 Ni 间存在着强大的化学键力，所以势能沿曲线 C 急剧上升，一直到很远时达到 E_d 的高度，变成两个自由原子 H。

两曲线的交点为由物理吸附到化学吸附的过渡状态。它说明 H_2 分子进行化学吸附时，并不需要预先解离，即不需要具备 E_d 那么高的能量，只要沿物理吸附曲线 P 上升，吸收能量 E_c 后，就能发生化学吸附。所以 E_c 为化学吸附活化能，而物理吸附却不需要活化能，因此物理吸附低温时即能发生，而化学吸附却需要较高的温度。图 11.15.2 为由物理吸附过渡到化学吸附的示意图。

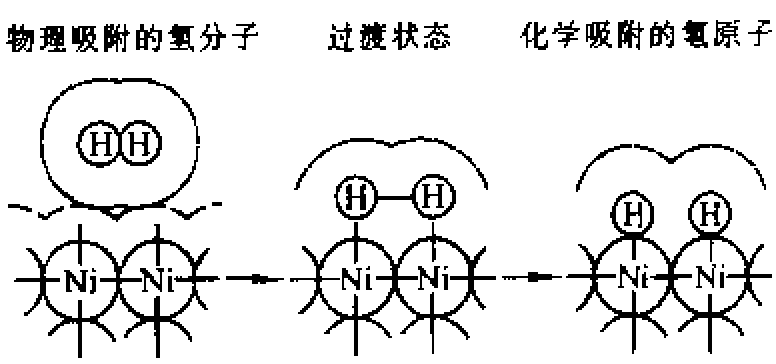


图 11.15.2 H_2 分子在 Ni 表面上的化学吸附过程

2. 多相催化反应的步骤

多相催化反应是在固体催化剂的表面上进行的，即反应物分子必须能化学吸附在催化剂表面上，然后才能在表面上发生反应。反应后的产物是吸附在表面上的，要使反应继续在表面上发生，则产物必须能从表面上不断地解吸下来。同时由于催化剂颗粒是多孔的，所以催化剂的大量表面是催化剂微孔内的表面。

因此，气体分子要在催化剂表面上起反应，必须经过如下的七个步骤：

(1) 反应物由气体主体向催化剂的外表面扩散(外扩散)；

(2) 反应物由外表面向内表面扩散(内扩散)；

(3) 反应物吸附在表面上；

(4) 反应物在表面上进行化学反应，生成产物；

(5) 产物从表面上解吸；

(6) 产物从内表面向外表面扩散(内扩散)；

(7) 产物从外表面向气体主体扩散(外扩散)。

在稳态下，上述七个串联步骤的速率是相等的，速率的大小受其中阻力最大的慢步骤所控制。若能设法减少慢步骤的阻力，就能加快整个过程的速率。为了简化计算，总是假设其中一个步骤为控制步骤，其它步骤都很快，能够随时保持平衡。若为扩散控制，则吸附、反应和解吸(这三个过程称为表面过程)都被认为能随时保持平衡。若为表面过程控制，则认为扩散能很快达到平衡，即催化剂表面附近的气体浓度与气体主体相同。一般若气流速度大、催化剂颗粒小、孔径大、反应温度低、催化剂活性小，则扩散速率大于表面过程的速率，所以受**表面过程控制**，或称为**动力学控制**。例如，以氧化锌为催化剂的乙苯脱氢制苯乙烯的反应，即为表面过程控制的反应。若反应在高温、高压下进行，催化剂活性很高，催化剂颗粒小、孔径大，但气流速度较低，则表面过程和内扩散都较快，而外扩散较慢，这时反应为**外扩散控制**。例如，在 230 ℃，7.6 MPa 下的丙烯聚合反应，750～900 ℃时氨氧化反应，当采用适当催化剂时，均为外扩散控制。

进行化学动力学的实验研究时，应排除扩散影响。在一定条件下，若增加气流速度能使反应加快，则说明反应受外扩散控制，应继续增加流速，直到反应不受流速影响为止。在一定条件下，若减小催化剂粒度，反应速率增大，则为**内扩散控制**。这时，应继续减小粒度，直到反应速率不受影响为止。这说明操作条件改变，同一反应的控制步骤有可能改变。

3. 表面反应控制的气－固相催化反应动力学

在上述七个步骤中，若表面反应是最慢的一步，则过程为表面反应控制。相对地扩散与吸附都很快，可认为表面上气体分压与主体中气体分压相等，而且随反应的进行，能迅速维持吸附平衡状态。因此，可按朗缪尔吸附平衡来计算反应速率。

(1) 只有一种反应物的表面反应　若反应 A→B 的机理为

吸附：	$A+S \rightleftharpoons A\cdot S$	(快)
表面反应：	$A\cdot S \longrightarrow B\cdot S$	(慢)
解吸：	$B\cdot S \rightleftharpoons B+S$	(快)

式中,S 表示催化剂表面上的活性中心,A·S、B·S 表示吸附在活性中心上的 A、B 分子。因过程为表面反应控制,所以,过程总的速率等于最慢的表面反应速率。按表面质量作用定律,表面单分子反应的速率,应正比于该分子 A 对表面的覆盖分数 θ_A,即

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_s\theta_A \tag{11.15.1}$$

吸附平衡时,若产物吸附极弱,将朗缪尔方程

$$\theta_A=\frac{b_Ap_A}{1+b_Ap_A}$$

代入,得

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_s\theta_A=\frac{k_sb_Ap_A}{1+b_Ap_A} \tag{11.15.2}$$

下面分几种情况讨论:

① 若反应物的吸附很弱,即在同样的 p_A 下,θ_A 很小,按朗缪尔式必定 b_A 很小,即 $b_Ap_A\ll 1$,$\theta_A\approx b_Ap_A$,则上式可简化为

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_sb_Ap_A$$

为一级反应。许多表面反应符合一级反应,例如,磷化氢在玻璃、陶瓷、SiO_2 上的分解;甲酸蒸气在玻璃、铂、铑上的分解;HI 在铂上的分解;N_2O 在金上的分解等。

② 若反应物的吸附很强,即 b_A 很大,$b_Ap_A\gg 1$,$\theta_A\approx 1$,固体表面几乎全部被覆盖,所以由式(11.15.2)得

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_s\theta_A=k_s$$

反应速率为常数,与压力无关,故为零级反应。当固体表面全部被反应气体覆盖时,改变压力对于反应分子的表面浓度几乎没有影响,因此反应速率维持恒定。氨在钨表面上的解离,HI 在金丝上的解离都是零级反应。

③ 反应物的吸附介于强弱之间,则式(11.15.2)可近似地写作

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=kp_A^n \qquad (0<n<1)$$

反应级数小于 1。例如 SbH_3 在锑表面上的解离反应,$n=0.6$。

上面说的是在通常压力下,弱吸附表现为一级反应,强吸附表现为零级反

应，中间吸附为分数级反应。另一方面，对同一个反应系统，在不同的压力范围也会表现为不同级数，即低压下表现为一级，高压下表现为零级，中等压力下表现为分数级

(2) 有两种反应物的表面反应 若反应 $A+B\rightarrow R$ 的机理为

吸附： $A+S \rightleftharpoons A\cdot S$ (快)

$B+S \rightleftharpoons B\cdot S$ (快)

表面反应： $A\cdot S + B\cdot S \longrightarrow R\cdot S$ (慢)

解吸： $R\cdot S \rightleftharpoons R+S$ (快)

此机理称为**朗缪尔－欣谢尔伍德**(Langmuir－Hinshelwood)**机理**。

因控制步骤为表面双分子反应，按表面质量作用定律，有

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_s\theta_A\theta_B$$

若产物吸附极弱，因为

$$\theta_A=\frac{b_Ap_A}{1+b_Ap_A+b_Bp_B}\qquad \theta_B=\frac{b_Bp_B}{1+b_Ap_A+b_Bp_B}\tag{11.15.3}$$

故

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_s\theta_A\theta_B=\frac{k_sb_Ab_Bp_Ap_B}{(1+b_Ap_A+b_Bp_B)^2}$$

$$=\frac{kp_Ap_B}{(1+b_Ap_A+b_Bp_B)^2}\tag{11.15.4}$$

式中 $k=k_sb_Ab_B$。由式(11.15.4)可知，若 A 和 B 的吸附都很弱，或 p_A 和 p_B 很小，则 θ_A 和 θ_B 都很小，$1+b_Ap_A+b_Bp_B\approx 1$。因此式(11.15.4)化简为

$$-\frac{dp_A}{dt}=kp_Ap_B$$

为二级反应。

上述式(11.15.2)和式(11.15.4)为由机理按表面质量作用定律推导出的速率方程，是机理速率方程。若此种方程与实验数据相符，则可表示机理的正确性。但如前所述，有时不同的机理可得到相同的速率方程，因此，要确证机理的正确与否，尚应有其它的实验根据。

*4. 温度对表面反应速率的影响

实验证明，阿伦尼乌斯方程也适用于表示多相催化反应的速率常数与温度的关系，即

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$$

式中，k 为表面催化反应的表观速率常数，即如式(11.15.4)所示的速率常数；E_a 为表面反应的表观活化能。同时化学平衡的范特霍夫方程对于吸附平衡也是适用的，于是有

$$\frac{\mathrm{d}\ln b}{\mathrm{d}T}=\frac{Q}{RT^2} \tag{11.15.5}$$

式中：b 为吸附平衡常数，Q 为吸附热。

例如，对于式(11.15.4)，$k=k_s b_A b_B$，k_s 为表面反应速率常数，b_A 和 b_B 为 A 和 B 的吸附平衡常数。将此式两边取对数，再对 T 取导数，得

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\ln k_s}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\ln b_A}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\ln b_B}{\mathrm{d}T}$$

将式(11.4.2)、(11.15.5)代入上式，则

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_s}{RT^2}+\frac{Q_A}{RT^2}+\frac{Q_B}{RT^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_s+Q_A+Q_B}{RT^2} \tag{11.15.6}$$

式中 E_s、Q_A 和 Q_B 分别为表面反应活化能、A 和 B 的吸附热。对比式(11.4.2)与式(11.15.6)，得

$$E_a=E_s+Q_A+Q_B \tag{11.15.7}$$

即此表面反应的表观活化能等于表面反应活化能与各反应物吸附热的代数和。注意吸附为放热过程，吸附热为负值。

*5. 活性中心理论

催化理论的研究是为了从微观上解释催化现象，以便指导其应用。目前已有多种理论，但都很不完善，往往是一个理论只能解释一种局部现象。然而各种理论都有一个共同点，即都在试图解释活性中心的性质。这里只对经常引用的泰勒(Taylor)的活性中心概念作一简单介绍。

早在 1883 年法拉第等人就曾指出，固体表面上的吸附是反应加速进行的原因。他们认为气体吸附或凝聚在固体表面上，浓度大为增加，所以反应速率加快了。但是这种单纯增加浓度的观点解释不了催化剂为什么有那么大的活性，更解释不了选择性和中毒现象。

以后泰勒等人提出了化学吸附和活性中心的概念。他们认为多相催化主要是由于化学吸附，而不是物理吸附。并认为催化剂表面只有一小部分能起催化作用，这部分叫做**活性中心**。反应物被化学吸附在活性中心上，引起分子的变形

和活化，因而反应得以加速。由于化学吸附带有化学键的性质，所以一种催化剂只能催化某些特定的反应，这就是选择性。由于活性中心是分散在固体表面上的一些活性的点，它只占总面积的一个很小的分数，所以，微量毒物就足以盖住全部活性中心，而使催化剂完全失效。这就很好地解释了中毒现象。泰勒认为活性中心是表面上微晶的角、棱等突起的位置，因为这种位置上的原子的价力不饱和性较大。催化剂使用过程中温度过高会由于微晶的熔结而丧失活性。但他没有注意到活性中心的几何排列与反应的关系，因而不能满意地解释选择性。

*§11.16　分子动态学

与非基元反应相比，基元反应是最简单的反应，反应物分子直接相互碰撞经过活化状态而得到产物。§11.8 的碰撞理论和 §11.9 的过渡状态理论从不同角度推导了计算基元反应速率常数的公式。

然而，反应物分子相互碰撞时可以具有不同的碰撞速度、碰撞角度，分子可处于不同的量子状态，而反应产物分子也可具有不同的运动速度及处于不同的量子状态，所以，基元反应也还是很复杂的。对于每种参加反应的分子都详尽到分子状态的反应，称为**态－态反应**。完全从分子水平上研究基元反应的领域称为**分子动态学**，又称分子反应动力学。

态－态反应的速率常数称为微观反应速率常数。在通常反应器中进行的反应总要包括所有可能的分子状态的反应，所以反应器中测得的宏观反应速率常数是各种可能微观反应速率常数的统计平均的结果。

交叉分子束技术能产生一定速度的分子束，并使之与另一指定速度和指定角度的分子束发生单次碰撞反应，并且能测出产物分子的运动速度和角度，再结合激光、光谱等技术，甚至能选择某一定内部能量状态的分子使之反应，也能检出产物的分子状态。由于分子动态学完全深入到分子水平来研究化学反应的反应速率，这就更易于接触到反应的实质问题。

对 $A + BC \longrightarrow AB + C$ 型的化学反应，通过量子力学的处理，可以解得核间距 r_{AB}、r_{BC} 随时间变化的态－态反应的轨迹。

图 11.16.1 给出了在势能面上态－态反应的轨迹，c 为马鞍点。图(a)与图(b)中马鞍点的位置不同。图中轨迹 *1* 和轨迹 *3* 从反应物区（势能面右下方）出发越过势垒后到达产物区（势能面左上方），均为成功的反应。另外两条轨迹 *2* 和 *4* 从反应物区出发，未能越过势垒而折返回来，均为没有完成的反应。轨迹呈波浪形，表示反应物或产物分子处于振动状态。

态－态反应的轨迹也可用核间距 r_{AB}、r_{BC} 随时间 t 变化的图形表示，图

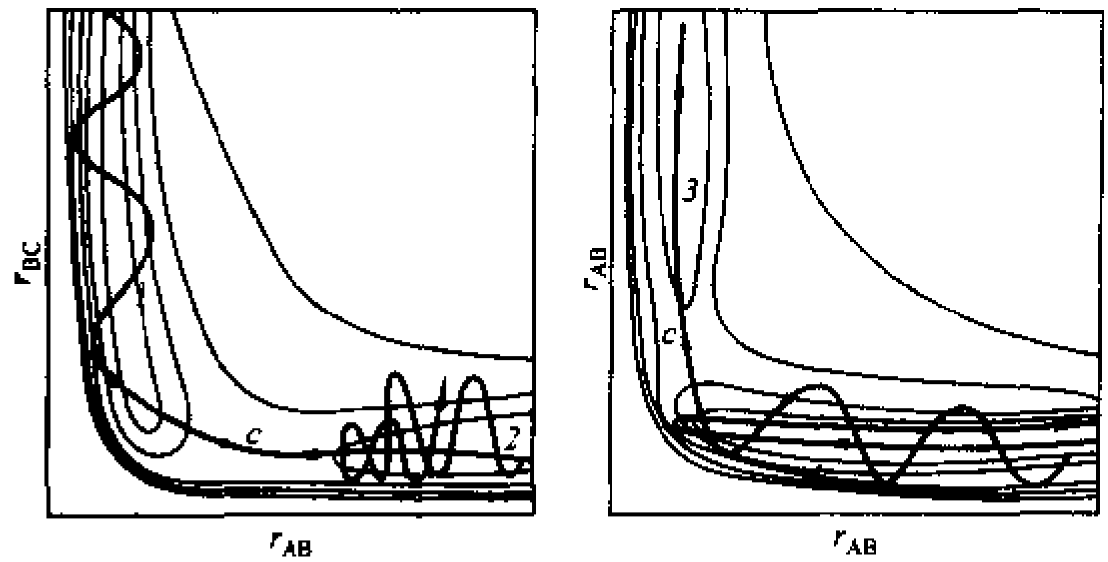


图 11.16.1 势能面上态-态反应轨迹

11.16.2 给出了一个成功的态-态反应。此图表明 A 原子逐渐接近(r_{AB}减小)处于振动态的 B—C 分子(r_{BC}呈波浪型),反应进行很迅速,随着原子 C 的离去(r_{BC}加大),新生成的分子 AB 振动(r_{AB}的波浪线)逐渐趋于稳定。

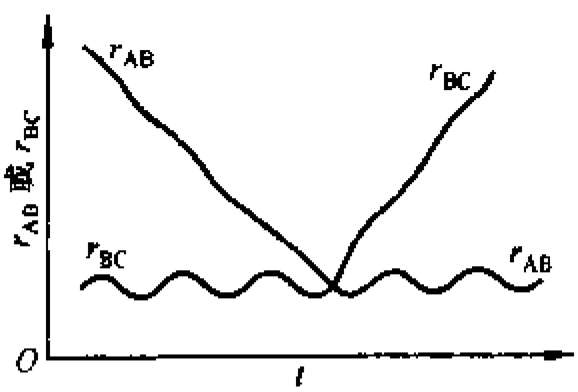


图 11.16.2 A + BC ⟶ AB + C 反应核间距对时间曲线

习 题

11.1 反应 $SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ 为一级气相反应,320℃ 时 $k = 2.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$,问在 320℃ 加热 90 min SO_2Cl_2 的分解分数为若干?

答:11.20%

11.2 某一级反应 A ⟶ B 的半衰期为 10 min。求 1 h 后剩余 A 的分数。

答:1.56%

11.3 某一级反应,反应进行 10 min 后,反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间?

答:19.4 min

11.4　25℃时，酸催化蔗糖转化反应

$$\underset{(蔗糖)}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{(葡萄糖)}{C_6H_{12}O_6} + \underset{(果糖)}{C_6H_{12}O_6}$$

的动力学数据如下(蔗糖初始浓度 c_0 为 1.0023 $mol\cdot dm^{-3}$，时刻 t 的浓度为 c)：

t/min	0	30	60	90	130	180
(c_0-c)/$mol\cdot dm^{-3}$	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

试用作图法证明此反应为一级反应，求算速率常数及半衰期；问蔗糖转化 95%需时若干？

答：$k=3.49\times10^{-3}\ min^{-1}$；$t_{1/2}=199$ min；$t=859$ min

11.5　N－氯代乙酰苯胺 $C_6H_5N(Cl)COCH_3$(A)异构化为乙酰对氯苯胺 $ClC_6H_4NHCOCH_3$(B)为一级反应。反应进程由加 KI 溶液，并用标准硫代硫酸钠溶液滴定游离碘来测定。KI 只与 A 反应。数据如下：

t/h	0	1	2	3	4	6	8
$V(Na_2S_2O_3,aq)$/cm^3	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

计算速率常数，以 s^{-1}表示之。$c(S_2O_3^{2-})=0.1\ mol\cdot dm^{-3}$。

答：$8.7\times10^{-5}\ s^{-1}$

11.6　对于一级反应，试证明转化率达到 87.5%所需时间为转化率达到 50%所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为若干倍？

答：7 倍

11.7　偶氮甲烷分解反应

$$CH_3NNCH_3(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + N_2(g)$$

为一级反应。287℃时，一密闭恒容容器中 CH_3NNCH_3 初始压力为 21.332 kPa，1000 s 后总压为 22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$。

答：$k=6.79\times10^{-5}\ s^{-1}$；$t_{1/2}=1.02\times10^4$ s

11.8　硝基乙酸在酸性溶液中的分解反应

$$(NO_2)CH_2COOH \longrightarrow CH_3NO_2 + CO_2(g)$$

为一级反应。25℃，101.3 kPa 下，于不同时间测定放出的 $CO_2(g)$体积如下：

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
V/cm^3	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

反应不是从 $t=0$ 开始的。求速率常数。

答：0.107 min^{-1}

11.9　某一级反应 A ⟶ 产物，初始速率为 $1\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot min^{-1}$，1 h 后速率为 $0.25\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot min^{-1}$。求 k，$t_{1/2}$和初始浓度 $c_{A,0}$。

答：$k=0.0231\ min^{-1}$；$t_{1/2}=30$ min；$c_{A,0}=0.0433\ mol\cdot dm^{-3}$

11.10　现在的天然铀矿中 ^{238}U : ^{235}U = 139.0 : 1。已知 ^{238}U 的蜕变反应的速率常数为

$1.520\times10^{-10}\ \mathrm{a}^{-1}$，^{235}U 的蜕变反应的速率常数为 $9.72\times10^{-10}\ \mathrm{a}^{-1}$。问在 20 亿年($2\times10^9$ a)前，^{238}U：^{235}U 等于多少？(a 是时间单位年的符号。)

答：27∶1

11.11　某二级反应 $A+B\longrightarrow C$，初始速率为 $5\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$，反应物的初始浓度皆为 $0.2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求 k。

答：$1.25\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$

11.12　781 K 时，下列反应的速率常数 $k(\mathrm{HI})=80.2\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$，求 $k(\mathrm{H_2})$。

$$H_2(g)+I_2(g)\longrightarrow 2HI(g)$$

答：$40.1\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$

11.13　某二级反应 $A+B\longrightarrow C$，两种反应物的初始浓度皆为 $1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，经 10 min 后反应掉 25%，求 k。

答：$0.0333\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$

11.14　在 OH^- 离子的作用下，硝基苯甲酸乙酯的水解反应

$$NO_2C_6H_4COOC_2H_5+H_2O\longrightarrow NO_2C_6H_4COOH+C_2H_5OH$$

在 15℃ 时的动力学数据如下，两反应物的初始浓度皆为 $0.05\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，计算此二级反应的速率常数。

t/s	120	180	240	330	530	600
酯水解的转化率/%	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

答：$8.0\times10^{-2}\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$

11.15　某气相反应 $2A(g)\longrightarrow A_2(g)$ 为二级反应，在恒温恒容下的总压 p 数据如下。求 k_A。

t/s	0	100	200	400	∞
p/kPa	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665

答：$1.17\times10^{-7}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$

***11.16**　稀溶液的电导比例于离子浓度，因而产生离子的反应可通过电导测定来确定反应的进程。叔戊基碘在乙醇水溶液中的水解反应

$$t-C_5H_{11}I+H_2O\longrightarrow t-C_5H_{11}OH+H^++I^-$$

为一级反应。现此反应在电导池中进行，由于反应不断产生 H^+ 和 I^-，因而溶液电导 G 不断地随时间 t 而增大。

若 G_0，G 和 G_∞ 分别为 $t=0$，t 和 ∞ 时的电导，c_0 和 c 分别为 $t=0$ 和 t 时 $t-C_5H_{11}I$ 的浓度。试证：

(1) $c_0\propto(G_\infty-G_0)$，$c_0-c\propto(G-G_0)$

(2) $\ln\dfrac{G_\infty-G_0}{G_\infty-G}=kt$

***11.17**　25℃ 时，上述反应在 80% 乙醇水溶液中进行，$t-C_5H_{11}I$ 的初始质量摩尔浓度约为 $0.02\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，各不同时间的电导数据如下。求速率常数 k。

t/min	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	∞
G/S	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

答：0.095 min^{-1}

11.18 溶液反应

$$S_2O_8^{2-}+2Mo(CN)_8^{4-}\longrightarrow 2SO_4^{2-}+2Mo(CN)_8^{3-}$$

的速率方程为

$$-\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt}=k[S_2O_8^{2-}][Mo(CN)_8^{4-}]$$

20℃，反应开始时只有两反应物，其初始浓度依次为 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$，0.02 $mol\cdot dm^{-3}$，反应 26 h 后，测得 $[Mo(CN)_8^{4-}]=0.01562$ $mol\cdot dm^{-3}$，求 k。

答：1.08 $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$

*11.19 N_2O_5 在 CCl_4 溶液中分解放出氧气 O_2，反应方程见例 11.2.1。40℃时，不同时间测得氧气体积如下：

t/s	600	1200	1800	2400	3000	∞
V/cm^3	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75

试用微分法（等面积法）验证此反应为一级反应，并计算速率常数。

答：3.3×10^{-4} s^{-1}

11.20 双光气分解反应 $ClCOOCCl_3(g)\longrightarrow 2COCl_2(g)$ 可以进行完全，将反应物置于密闭恒容的容器中，保持 280℃，于不同时间测得总压 p 如下：

t/s	0	500	800	1300	1800
p/kPa	2.000	2.520	2.760	3.066	3.306

求反应级数和双光气 A 的消耗速率常数。

答：$n=1$；$k_A=5.9\times10^{-4}$ s^{-1}

11.21 反应 $2NOCl(g)\longrightarrow 2NO(g)+Cl_2(g)$ 在 200℃ 下的动力学数据如下：

t/s	0	200	300	500
[NOCl]/$mol\cdot dm^{-3}$	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121

反应开始只含有 NOCl，并认为反应能进行到底，求反应级数和速率常数。

答：$n=2$；$k=0.065$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

11.22 NO 与 H_2 进行如下反应：

$$2NO(g)+2H_2(g)\longrightarrow N_2(g)+2H_2O(g)$$

在一定温度下，某密闭器中等摩尔比的 NO 与 H_2 混合物在不同初压下的半衰期如下：

p_0/kPa	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
$t_{1/2}$/min	95	102	140	176	224

求反应的总级数 n。

答:2.5

11.23　在500℃及初压为101.325 kPa时,某碳氢化合物的气相热分解反应的半衰期为2 s。若初压降为10.133 kPa,则半衰期增为20 s。求速率常数。

答:4.93 $MPa^{-1}\cdot s^{-1}$

11.24　950 K时,反应 $4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$ 的动力学数据如下(p 为总压):

t/min	0	40	80
p/kPa	13.33	20.00	22.22

反应开始时只有 PH_3。求反应级数和速率常数。

答:$n=1$;$k=0.0275\ min^{-1}$

11.25　在一定条件下,反应 $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$ 符合速率方程的一般形式,即

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k[H_2]^{n_1}[Br_2]^{n_2}[HBr]^{n_3}$$

在某温度下,当 $[H_2]=[Br_2]=0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ 及 $[HBr]=2\ mol\cdot dm^{-3}$ 时,反应速率为 v,其它不同浓度时的速率如下所示,求反应分级数 n_1, n_2, n_3。

$[H_2]/mol\cdot dm^{-3}$	$[Br_2]/mol\cdot dm^{-3}$	$[HBr]/mol\cdot dm^{-3}$	反应速率
0.1	0.1	2	v
0.1	0.4	2	$8v$
0.2	0.4	2	$16v$
0.1	0.2	3	$1.88v$

答:$n_1=1$;$n_2=1.5$;$n_3=-1$

11.26　对于 $\frac{1}{2}$ 级反应 A ⟶ 产物,试证明:

(1) $c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = \frac{k}{2}t$

(2) $t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)c_{A,0}^{1/2}$

11.27　某溶液中反应 A+B ⟶ C,开始时反应物A与B的物质的量相等,没有产物C。1 h后A的转化率为75%,问2 h后A尚有若干未反应?假设:

(1) 对A为1级、对B为0级;

(2) 对A、B皆为1级。

答:(1) 6.25%;(2) 14.3%

11.28　反应 A+2B ⟶ D 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$,25 ℃时 $k=2\times10^{-4}\ dm^3\cdot mol^{-1}$

$\cdot s^{-1}$

(1) 若初始浓度 $c_{A,0}=0.02\ mol\cdot dm^{-3}$，$c_{B,0}=0.04\ mol\cdot dm^{-3}$，求 $t_{1/2}$；

(2) 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入 5 dm^3 的密闭容器中，已知 25℃ 时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10 kPa 和 2 kPa，问 25℃ 时 0.5 molA 转化为产物需多长时间？

答：(1) 1.25×10^5 s；(2) 1.54×10^8 s

11.29 反应 $C_2H_6(g)\longrightarrow C_2H_4(g)+H_2(g)$ 在开始阶段约为 3/2 级反应。910 K 时速率常数为 1.13 $dm^{3/2}\cdot mol^{-1/2}\cdot s^{-1}$。若乙烷初始压力为(1) 13.332 kPa，(2) 39.996 kPa，求初始速率 $v_0=-\frac{d[C_2H_6]}{dt}$。

答：(1) $8.35\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$

(2) $4.34\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$

11.30 65℃ 时 N_2O_5 气相分解的速率常数为 0.292 min^{-1}，活化能为 103.3 $kJ\cdot mol^{-1}$，求 80℃ 时的 k 及 $t_{1/2}$。

答：$k=1.39\ min^{-1}$；$t_{1/2}=0.498$ min

11.31 在乙醇溶液中进行如下反应：

$$C_2H_5I+OH^-\longrightarrow C_2H_5OH+I^-$$

实验测得不同温度下的 k 如下。求该反应的活化能。

t/℃	15.83	32.02	59.75	90.61
$k/10^{-3}\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	0.0503	0.368	6.71	119

答：91 $kJ\cdot mol^{-1}$

11.32 双光气分解反应 $ClCOOCCl_3(g)\longrightarrow 2COCl_2(g)$ 为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个 280℃ 的容器中，751 s 后测得系统压力为 2.710 kPa；经很长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305℃ 时重复实验，经 320 s 系统压力为 2.838 kPa；反应完了后系统压力为 3.554 kPa。求活化能。

答：169 $kJ\cdot mol^{-1}$

11.33 乙醛(A)蒸气的热分解反应如下：

$$CH_3CHO(g)\longrightarrow CH_4(g)+CO(g)$$

518℃ 下在一定容积中的压力变化有如下两组数据：

纯乙醛的初压 $p_{A,0}$/kPa	100 s 后系统总压 p/kPa
53.329	66.661
26.664	30.531

(1) 求反应级数，速率常数；

(2) 若活化能为 190.4 $kJ\cdot mol^{-1}$，问在什么温度下其速率常数为 518℃ 时的 2 倍？

答：(1) $n=2$，$k=6.3\times10^{-5}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}$

(2) $T=810$ K

11.34 反应 $A(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g) + C(g)$ 中，k_1 和 k_{-1} 在 25℃ 时分别为 $0.20\ s^{-1}$ 和 $3.9477 \times 10^{-3}\ MPa^{-1} \cdot s^{-1}$，在 35℃ 时二者皆增为 2 倍。试求：

(1) 25℃ 时的平衡常数；

(2) 正、逆反应的活化能；

(3) 反应热。

答：(1) $K_p^\ominus = 500$；(2) $E_a = 53\ kJ \cdot mol^{-1}$；(3) $Q = 0$

11.35 在 80% 的乙醇溶液中，$(CH_2)_6C\begin{smallmatrix} Cl \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ 的水解为一级反应，测得不同温度 t 下的 k 列于下表，求活化能 E_a 和指前因子 A。

t/℃	0	25	35	45
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.19×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

答：$E_a = 88\ kJ \cdot mol^{-1}$；$A = 8.2 \times 10^{11}\ s^{-1}$

11.36 在气相中，异丙烯基烯丙基醚(A)异构化为烯丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数 k 与热力学温度 T 的关系为

$$k = 5.4 \times 10^{11} s^{-1} \exp(122500\ J \cdot mol^{-1}/RT)$$

150℃ 时，由 101.325 kPa 的 A 开始，到 B 的分压达到 40.023 kPa，需多长时间？

答：1230 s

11.37 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20% 所需时间，在 40℃ 时为 15 min，60℃ 为 3 min。试计算此反应的活化能。

答：$69.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

11.38 反应 $A + 2B \longrightarrow D$ 的速率方程为

$$-dc_A/dt = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$$

(1) $c_{A,0} = 0.1\ mol \cdot dm^{-3}$，$c_{B,0} = 0.2\ mol \cdot dm^{-3}$；300 K 下反应 20 s 后 $c_A = 0.01\ mol \cdot dm^{-3}$，问继续反应 20 s 后 c_A = ?

(2) 初始浓度同上，恒温 400 K 下反应 20 s 后，$c_A = 0.003918\ mol \cdot dm^{-3}$，求活化能 E_a。

答：(1) $0.00526\ mol \cdot dm^{-3}$；(2) $10^4\ J \cdot mol^{-1}$

11.39 溶液中某光学活性卤化物的消旋作用如下：

$$R_1R_2R_3CX(右旋) \rightleftharpoons R_1R_2R_3CX(左旋)$$

在正、逆方向上皆为一级反应，且两速率常数相等。若原始反应物为纯的右旋物质，速率常数为 $1.9 \times 10^{-6}\ s^{-1}$，试求：

(1) 转化 10% 所需时间；

(2) 24 h 后的转化率。

答：(1) 980 min；(2) 14%

11.40 若 $A \underset{k}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 为对行一级反应，A 的初始浓度为 $c_{A,0}$；时间为 t 时，A 和 B 的浓度分别为 $c_{A,0}-c_B$ 和 c_B

(1) 试证：
$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0}-\dfrac{k_1+k_{-1}}{k_1}c_B}=(k_1+k_{-1})t$$

(2) 已知 k_1 为 $0.2\ s^{-1}$，k_{-1} 为 $0.01\ s^{-1}$，$c_{A,0}=0.4\ mol\cdot dm^{-3}$，求 100 s 后 A 的转化率。

答：(2) 95%

11.41 对行一级反应为 $A \rightleftharpoons B$。

(1) 达到 $c_A=\dfrac{c_{A,0}+c_{A,e}}{2}$ 所需时间为半衰期 $t_{1/2}$，试证：$t_{1/2}=\dfrac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$；

(2) 若初始速率为每分钟消耗 A0.2%，平衡时有 80% A 转化为 B，求 $t_{1/2}$

答：(2) 277 min

11.42 对于两平行反应：

$$A\begin{cases}\xrightarrow{k_1} B\\ \xrightarrow{k_2} C\end{cases}$$

若总反应的活化能为 E，试证明：

$$E=\frac{k_1E_1+k_2E_2}{k_1+k_2}$$

11.43 求具有下列机理的某气相反应的速率方程：

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad B+C \xrightarrow{k_2} D$$

B 为活泼物质，可运用稳态近似法。证明此反应在高压下为一级，低压下为二级。

答：$\dfrac{dc_D}{dt}=\dfrac{k_1k_2c_Ac_C}{k_{-1}+k_2c_C}$

11.44 若反应 $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 有如下机理，求各机理以 v_{AB} 表示的速率方程：

(1) $A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$(慢)，$B_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2B$(快速平衡，$K_2$ 很小)

$A+B \xrightarrow{k_3} AB$(快)(k_1 为以 c_A 变化表示的速率常数)

(2) $A_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} 2A$，$B_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2B$(皆为快速平衡，$K_1$、$K_2$ 很小)

$A+B \xrightarrow{k_3} AB$(慢)

(3) $A_2+B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$(慢)，$A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$(快)

答：(1) $v_{AB}=k_1c_{A_2}$；(2) $v_{AB}=kc_{A_2}^{1/2}c_{B_2}^{1/2}$，

其中 $k=K_1^{1/2}K_2^{1/2}k_3$；(3) $v_{AB}=2k_1c_{A_2}c_{B_2}$

11.45 气相反应 $H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的机理为

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl\cdot + M$$

$$Cl\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H\cdot$$

$$H\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl\cdot$$

$$2Cl\cdot + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M$$

试证：
$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{H_2} c_{Cl_2}^{1/2}。$$

11.46　若反应 $3HNO_2 \longrightarrow H_2O + 2NO + H^+ + NO_3^-$ 的机理如下，求以 $v[NO_3^-]$ 表示的速率方程。

$$2HNO_2 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} NO + NO_2 + H_2O \qquad \text{（快速平衡）}$$

$$2NO_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} N_2O_4 \qquad \text{（快速平衡）}$$

$$N_2O_4 + H_2O \xrightarrow{k_3} HNO_2 + H^+ + NO_3^- \qquad \text{（慢）}$$

答：$\dfrac{d[NO_3^-]}{dt} = k_3K_1^2K_2\dfrac{[HNO_2]^4}{[NO]^2[H_2O]}$

***11.47**　已知质量为 m 的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

求证同类分子间 A 对于 A 的平均相对速率 $\bar{u}_{AA} = \sqrt{2}\bar{v}$。

（提示：对于同类分子 A，先证 $\mu_{AA} = m/2$。）

***11.48**　利用上题结果试证同类分子 A 与 A 间的碰撞数为

$$Z_{AA} = 8r_A^2\left(\frac{\pi k_BT}{m_A}\right)^{1/2} C_A^2$$

（提示：对于异类分子是先求 $Z_{A\to B}$，再求 Z_{AB}，若按此法求 Z_{AA}，则在每两个 A 分子之间，甲碰乙与乙碰甲，计算中作为两次碰撞，实际为一次碰撞。）

***11.49**　利用上题结果试证：气体双分子反应 $2A \longrightarrow B$ 的速率方程（设概率因子 $P=1$）为

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2\left(\frac{\pi k_BT}{m_A}\right)^{1/2} n_A^2 e^{-E_c/RT}$$

11.50　乙醛气相热分解为二级反应。活化能为 190.4 $kJ\cdot mol^{-1}$，乙醛分子直径为 5×10^{-10} m。

(1) 试计算 101.325 kPa、800 K 下的分子碰撞数；

(2) 计算 800 K 时以乙醛浓度变化表示的速率常数 k。

答：(1) $2.9\times10^{34}\ m^{-3}\cdot s^{-1}$；(2) $0.253\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

***11.51**　若气体分子的平均速率为 $\bar{v}$，则一个 A 分子在单位时间内碰撞其它 A 分子的次数为

$$Z_{A-A}=\pi(2r_A)^2\sqrt{2}\bar{v}C_A$$

试证每一个分子在两次碰撞之间所走过的平均距离为

$$\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 C_A}$$

式中：$d=2r_A$；λ 称为**平均自由程**。

*11.52　试由 $k=(k_BT/h)K_c^{\neq}$ 及范特霍夫方程证明：

(1) $E_a=\Delta^{\neq}U^{\ominus}+RT$

(2) 对双分子气相反应 $E_a=\Delta^{\neq}H^{\ominus}+2RT$

*11.53　试由式(11.9.10)及上题结论证明双分子气相反应

$$k=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}e^2e^{\Delta^{\neq}S^{\ominus}/R}e^{-E_a/RT}\quad 即\quad A=e^2\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}e^{\Delta^{\neq}S^{\ominus}/R}$$

*11.54　在 500 K 附近，反应 $H\cdot+CH_4\longrightarrow H_2+\cdot CH_3$ 的指前因子 $A=10^{13}\ cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，求该反应的活化熵 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}$。

答：$-174.4\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

*11.55　试估算室温下，碘原子在己烷中进行原子复合反应的速率常数。已知 298 K 时己烷的粘度为 $3.26\times10^{-4}\ kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$。

答：$2.0\times10^{10}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$

11.56　计算每摩尔波长为 85 nm 的光子所具有的能量。

答：$1.41\times10^6\ J\cdot mol^{-1}$

11.57　在波长为 214 nm 的光照射下，发生下列反应：

$$HN_3+H_2O\xrightarrow{h\nu}N_2+NH_2OH$$

当吸收光的强度 $I_a=0.0559\ J\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$，照射 39.38 min 后，测得 $[N_2]=[NH_2OH]=24.1\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$。试求量子效率。

答：1.02

11.58　在 $H_2(g)+Cl_2(g)$ 的光化反应中，用 480 nm 的光照射，量子效率约为 1×10^6，试估算每吸收 1 J 辐射能将产生 HCl(g) 若干摩尔？

答：8.03 mol

*11.59　以 $PdCl_2$ 为催化剂，将乙烯氧化制乙醛的反应机理如 § 11.14 中络合催化部分所述。试由此机理推导该反应的速率方程：

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt}=k\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2[H^+]}$$

推导中可假定前三步为快速平衡，第四步为慢步骤。

11.60　计算 900℃ 时，在 Au 表面的催化下分解经 2.5 h 后 N_2O 的压力，已知 N_2O 的初压为 46.66 kPa。计算转化率达 95% 所需时间。已知该温度下 $k=2.16\times10^{-4}\ s^{-1}$。

答：$p=6.67\ kPa$；$t=231\ min$

11.61　25℃ 时，$SbH_3(g)$ 在 Sb 上分解的数据如下：

t/s	0	5	10	15	20	25
$p(SbH_3)$/kPa	101.33	74.07	51.57	33.13	14.15	9.42

试证明此数据符合速率方程 $-dp/dt = kp^{0.6}$,计算 k。

答:$0.387\ kPa^{0.4}\cdot s^{-1}$

11.62　1100 K 时 $NH_3(g)$在 W 上的分解数据如下:

NH_3的初压 p_0/kPa	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}$/min	7.6	3.7	1.7

试证此反应约为零级反应,求平均 k。

答:$2.32\ kPa\cdot s^{-1}$

11.63　若气体 A 与 B 同时在某固体表面上进行朗缪尔吸附,平衡时解吸速率与吸附速率相等,即

$$k_A\theta_A = k'_A p_A(1-\theta_A-\theta_B)$$

$$k_B\theta_B = k'_B p_B(1-\theta_A-\theta_B)$$

若以 $k'_A/k_A = b_A$,$k'_B/k_B = b_B$ 代入上二式,则

$$\theta_A = b_A p_A(1-\theta_A-\theta_B)$$

$$\theta_B = b_B p_B(1-\theta_A-\theta_B)$$

试证明:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A+b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1+b_A p_A+b_B p_B}$$

***11.64**　由上题可知,若有几种气体同时吸附在某固体表面上,当吸附平衡时,对第 i 种气体:

$$\theta_i = b_i p_i\left(1-\sum_{i=1}^{n}\theta_i\right)$$

$$\sum_{i=1}^{n}\theta_i = \sum_{i=1}^{n} b_i p_i - \sum_{i=1}^{n} b_i p_i \sum_{i=1}^{n}\theta_i$$

移项整理后得

$$\sum_{i=1}^{n}\theta_i\left(1+\sum_{i=1}^{n} b_i p_i\right) = \sum_{i=1}^{n} b_i p_i$$

或

$$\sum_{i=1}^{n}\theta_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} b_i p_i}{1+\sum_{i=1}^{n} b_i p_i}$$

试证明:

(1) $\theta_i = b_i p_i\left(1-\sum_i \theta_i\right) = \dfrac{b_i p_i}{1+\sum_i b_i p_i}$

(2) 若第 i 种气体的吸附很弱，即 $\theta_i \approx 0$，则 $b_i p_i$ 在 $\sum b_i p_i$ 中可忽略不计；

(3) 对反应 $A+B \longrightarrow R$，若 A、B 和 R 的吸附皆不能忽略，则按 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = k_s\theta_A\theta_B$，试证：

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = \frac{k p_A p_B}{(1+b_A p_A+b_B p_B+b_R p_R)^2}$$

(4) 若 A 为强吸附，B 和 R 为弱吸附，则

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k\frac{p_B}{p_A}$$

第十二章　胶 体 化 学

胶体化学是物理化学的一个重要分支。它所研究的领域是化学、物理学、材料科学、生物化学等诸学科的交叉与重叠，它已成为这些学科的重要基础理论。

胶体化学研究的主要对象是粒子直径 d 至少在某个方向上在 1～1000 nm 之间的分散系统。把一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的系统称为**分散系统**，被分散的物质称为**分散相**，而另一种呈连续分布的物质称为**分散介质**。分散系统的含义比胶体系统更广泛。根据分散相粒子的大小，分散系统可分为真溶液（$d<1$ nm）、胶体系统（1 nm $<d<$ 1000 nm）和粗分散系统（$d>$ 1000 nm）。分散相以分子形式溶于介质中形成的分散系统是均相系统，称为溶液。被分散的物质不溶于介质时形成的分散系统是多相系统。

胶体系统中的分散相可以是一种物质也可以是多种物质，可以是由许多原子或分子（通常 10^3～10^9）组成的粒子，也可以是一个大分子。胶体系统通常又可分为三类：

(1) 溶胶　这是一类高度分散的多相系统，分散相不能溶于分散介质中，故有很大的相界面，很高的界面能，因此是热力学不稳定系统。

(2) 高分子溶液　由于高分子是以分子形式溶于介质中的，分散相和分散介质之间没有相界面，因此它是均相的热力学稳定系统。

(3) 缔合胶体（有时也称为胶体电解质）　分散相是由表面活性剂缔合形成的胶束。通常以水作为分散介质，胶束中表面活性剂的亲油基团向里，亲水基团向外，分散相与分散介质之间有很好的亲和性，因此也是一类均相的热力学稳定系统。

胶体系统与小分子真溶液相比，具有很多特殊性。如真溶液透明，不发生光散射，溶质扩散速率快，溶质与溶剂均可通过半透膜，长期放置溶质与溶剂不会自动分离成两相，为热力学稳定系统。而胶体系统可透明或不透明，但均可发生光散射，胶体粒子扩散速率慢，不能透过半透膜，有较高的渗透压。

粗分散系统一般包括悬浮液、乳状液、泡沫和粉尘等。粗分散系统中分散相的粒子大于胶体粒子，也是高分散度的系统，有很大的界面，很高的界面能，因此粗分散系统也是热力学不稳定系统。由于粗分散系统的很多性质与胶体系统类似，故也属于胶体化学的范畴。胶体系统和粗分散系统之间并没有明显的界限。本章也对悬浮液、乳状液、泡沫、粉尘等粗分散系统的性质加以讨论。

按分散相和分散介质聚集状态的不同,溶胶和粗分散系统又可以分为八类,如表 12.0.1 所示

表 12.0.1 分散系统按聚集状态分类

分散介质	分散相	名称	实例
气	液 固	气溶胶	云,雾,喷雾 烟,粉尘
液	气 液 固	泡沫 乳状液 液溶胶或悬浮液	肥皂泡沫 牛奶,含水原油 金溶胶,油墨,泥浆
固	气 液 固	固溶胶	泡沫塑料 珍珠,蛋白石 有色玻璃,某些合金

本章主要介绍以液体作为分散介质的系统,重点是液溶胶(通常简称为溶胶),其次是乳状液、泡沫等. 传统上又将溶胶称为**憎液溶胶**,将高分子溶液称为**亲液溶胶**. 憎液、亲液是指分散相与分散介质之间亲和力的大小而言。溶胶中的分散相与分散介质之间的亲和力较弱,分散相与分散介质之间有相界面存在,为热力学不稳定系统。而高分子溶液中的分散相是以分子形式溶解的,分散相与分散介质之间的亲和力较强,没有相界面,是热力学稳定系统。近些年来,由于高分子化工的迅速发展,高分子溶液已从胶体化学中分离出来,形成了一门独立的学科 亲液溶胶一词也已被高分子溶液所取代 本章也对高分子溶液的性质作一些粗浅的介绍,以使大家对其有一些基本的了解.

§12.1 胶体系统的制备

从分散度的大小来看,胶体系统的分散度大于粗分散系统,而小于一般的真溶液 因此,胶体的制备,或者是将粗分散系统进一步分散,或者是使小分子或离子聚集. 制备过程可简单表示为:

$$\boxed{\text{粗分散系统}} \xrightarrow[\text{大变小}]{\text{分散法}} \boxed{\text{胶体系统}} \xleftarrow[\text{小变大}]{\text{聚集法}} \boxed{\text{分子分散系统}}$$

$$d > 1000\ \text{nm} \qquad 1000\ \text{nm} > d > 1\ \text{nm} \qquad d < 1\ \text{nm}$$

下面主要介绍溶胶的制备方法。

1. 分散法

利用机械设备,将粗分散的物料分散成为胶体 分散过程所消耗的机械功或电功,远大于系统的表面吉布斯函数变,大部分能量则以热的形式传导给环

境。分散法常采用下列设备和方法。

(1) 胶体磨 该设备主要部件是一高速转动的圆盘,旋转频率在 5000～10000 $r \cdot min^{-1}$。圆盘与外壳之间仅有微小的空隙,其距离一般可调节到 5 μm 左右,圆盘转动时物料在空隙中受到强烈的冲击与研磨。具体操作时又有干法与湿法之分,一般说来,湿法操作的粉碎程度更高。粉碎时常加人少量的表面活性剂,作为稳定剂,以防止分散相的微粒聚集成块。

(2) 气流粉碎机(又称喷射磨) 其主要部件是在粉碎室的边缘上,装有与周边成一定角度的两个高压喷嘴,分别将高压空气及物料以接近或超过音速的速度喷人粉碎室,这两股高速旋转的气流在粉碎室相遇,而形成涡流,由于粒子间的相互碰撞、摩擦及剪切作用而被粉碎。由于旋转的离心作用,较大的粒子被抛向周边而继续被粉碎,细小微粒则随气流走向中心,受到挡板的拦截而落人布袋之中。气流粉碎机是一种能够进行连续操作的高效率的粉碎设备,粉碎程度可达 1 μm 以下,这是任何其它干磨设备无法达到的。

(3) 电弧法 该法是将欲分散的金属作为电极,浸人水中,通人直流电,调节两电极间的距离,使其产生电弧。电弧的温度很高,而使电极表面的金属气化,金属蒸气遇冷却水而冷凝成胶体系统。在制备时,如果先加人少量的碱作为稳定剂,可得到较为稳定的水溶胶。此法实际上包括了分散与凝聚两个过程。

2. 凝聚法

与分散法相反,凝聚法是由分子(或原子、离子)的分散状态凝聚为胶体分散状态的一种方法。通常可分为两种。

(1) 物理凝聚法 将蒸气状态的物质或溶解状态的物质凝聚为胶体状态的方法。

① 蒸气凝聚法:罗金斯基(Roginskii)和沙尔尼科夫(Shal'nikov)用此法制得碱金属的有机溶胶。其方法是先在两管内分别装人苯与金属钠,将苯冷冻至凝固再抽成真空。在抽气条件下,分别加热苯和钠使之气化,两物质的蒸气在另一用液态空气冷却的容器的器壁上凝固。钠与苯不能形成固溶体,而是形成微小的晶体粒子,停止冷冻,温度升高,固体苯熔化而成液态,连同钠微粒形成钠的苯溶胶。可能是钠离子或钠的氧化物对该溶胶起到稳定剂的作用。

② 过饱和法:改变溶剂或用冷却的方法使溶质的溶解度降低,由于过饱和,溶质从溶剂中分离出来凝聚成溶胶。例如,取少量的硫溶于酒精后倾人水中,由于溶剂改变,硫在水中的溶解度变小而生成白色浑浊的硫溶胶。用此法可制得难溶于水的树脂、脂肪等水溶胶,也可制备难溶于有机溶剂的物质的有机溶胶。

最简单的冷却法制备溶胶的例子是用冰急骤冷却苯的饱和水溶液,或用液态空气冷却硫的酒精溶液,前者得到苯的水溶胶,后者是硫的醇溶胶。

(2) 化学凝聚法　利用生成不溶性物质的化学反应，控制析晶过程，使其停留在胶核尺度的阶段，而得到溶胶的方法，称为化学凝聚法。一般采用较大的过饱和浓度、较低的操作温度以利于晶核的大量形成而减缓晶体长大的速率，防止难溶性物质的聚沉，即可得到溶胶。

例如，在不断搅拌的条件下，将 $FeCl_3$ 稀溶液滴入沸腾的水中水解，即可生成棕红色、透明的 $Fe(OH)_3$ 溶胶：

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

过量的 $FeCl_3$ 同时又起到稳定剂的作用，$Fe(OH)_3$ 的微小晶体选择性地吸附 Fe^{3+}，可形成带正电荷的胶体粒子。

又如，在三氧化二砷的饱和水溶液中，缓慢地通入 H_2S 气体，即可生成淡黄色 As_2S_3 溶胶：

$$As_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_3$$

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

H_2S 溶于水解离产生的 HS^- 为其稳定剂，胶体粒子带负电荷。

3. 溶胶的净化

在溶胶制备过程中，常加入某些电解质以增加溶胶的稳定性。而反应产生过量的电解质或其它杂质，对溶胶的稳定性不利，则需将它们除去，此即为溶胶的净化。最常用的方法是**渗析法**。此法利用胶体粒子不能透过半透膜的特点，分离出溶胶中多余的电解质或其它杂质。一般可用羊皮纸、动物的膀胱膜、硝酸或醋酸纤维素等作为半透膜，将溶胶装于膜内，再放入流动的水中，经一定时间的渗透作用，即可达到净化的目的。为了加快渗透作用，可加大渗透面积、适当提高温度或加外电场。在外电场的作用下，可加速正、负离子定向运动速度，从而加快渗析速度，这种方法称为电渗析。

§12.2 胶体系统的光学性质

胶体系统的光学性质，是其高度的分散性和多相的不均匀性特点的反映。通过对光学性质的研究，不仅可以帮助我们理解胶体系统的一些光学现象，还可以帮助我们研究胶体粒子的大小、形状及其运动的规律。

1. 丁铎尔效应

在暗室里，将一束经聚集的光线投射到胶体系统上，在与入射光垂直的方向

上,可观察到一个发亮的光锥,如图 12.2.1 所示。此现象是英国物理学家丁铎尔(Tyndall)于 1869 年首先发现,故称为**丁铎尔效应**。

光束投射到分散系统上,可以发生光的吸收、反射、散射或透过。当入射光的频率与分子的固有频率相同时,则发生光的吸收;当光束与系统不发生任何相互作用时,则可透过;当入射光的波长小于分散粒子的尺寸时,则发生光的反射;若入射光的波长大于分散相粒子的尺寸时,则发生光的散射现象。可见光的波长在 400～760 nm 的范围,一般胶体粒子的尺寸为 1～1000 nm,当可见光束投射于胶体系统时,如胶体粒子的直径小于可见光波长,则发生光的散射现象。光是一种电磁波,其振动的频率高达 10^{15} Hz 的数量级,光的照射相当于外加电磁场作用于胶体粒子,使围绕分子或原子运动的电子产生被迫振动(如此之大的频率,质量又远大于电子的原子核则无法跟上振动),这样被光照射的微小晶体上的每个分子,便以一个次级光源的形式,向四面八方辐射出与入射光有相同频率的次级光波,由此可知,产生丁铎尔现象的实质是光的散射。丁铎尔效应又称为**乳光效应**,散射光的强度,可用瑞利公式计算。

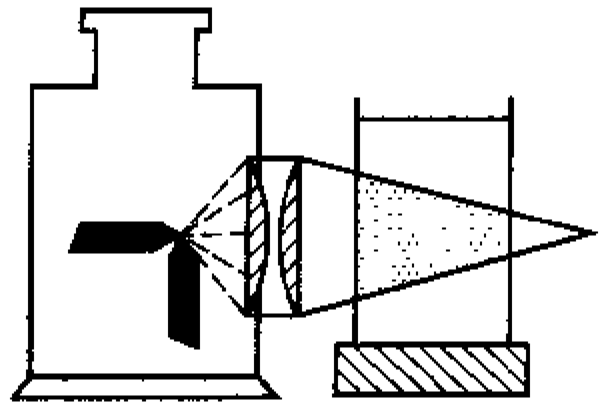


图 12.2.1 丁铎尔效应

2. 瑞利公式

1871 年,瑞利(Rayleigh)假设粒子的尺寸远小于入射光的波长,可把粒子视为点光源;粒子间的距离较远,可不考虑各个粒子散射光之间的相互干涉;粒子不导电。基于这些假设,应用经典的电磁波理论,首先导出了稀薄气溶胶散射光强度的计算式。后经其他学者推广到稀的液溶胶系统。当入射光为非偏振光时,单位体积液溶胶的散射光强度 I,可近似地由下列方程表示:

$$I = \frac{9\pi^2 V^2 C}{2\lambda^4 l^2}\left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 (1 + \cos^2\alpha) I_0 \qquad (12.2.1)$$

式中,I_0 及 λ 分别为入射光的强度及波长;V 为每个分散相粒子的体积;C 为数密度,即单位体积中的粒子数;n 及 n_0 分别为分散相及介质的折射率;α 为散射角,即观察的方向与入射光方向间的夹角;l 为观察者与散射中心的距离。若在与入射光垂直的方向上观察,即 $\alpha = 90°$,$\cos\alpha = 0$。由式(12.2.1)可知:

(1) 单位体积的散射光强度与每个粒子体积的平方成正比,一般真溶液溶质粒子的体积甚小,仅可产生极微弱的散射光;粗分散的悬浮液,粒子的尺寸大

多大于可见光的波长，则不能产生乳光效应；只有溶胶才具有明显的丁铎尔效应。故可依此来鉴别分散系统的种类。

(2) 散射光强度与入射光波长的4次方成反比，即波长愈短其散射光愈强。白光中的蓝、紫光波长最短，散射光最强；而红光的波长最长其散射作用最弱。因此，当用白光照射溶胶时，在与入射光垂直的方向上观察呈淡蓝色，而透过光则呈现橙红色。

(3) 分散相与介质的折射率相差愈大，散射光愈强。憎液溶胶分散相与介质之间有明显的相界面存在，其折射率相差较大，乳光效应很强。而高分子真溶液是均相系统，乳光甚弱，故可依此来区别高分子溶液与溶胶。

一般纯气体或纯液态物质，因 $n = n_0$，不应有光散射现象。但实验发现它们也能产生微弱的乳光效应，这主要是由于它们在局部范围内发生密度的涨落，使折射率产生相应的差异所致。例如万里晴空呈蔚蓝色，这主要是由于大气密度的涨落引起太阳光的散射作用所造成的。

(4) 散射光强度与粒子的数密度成正比。对于物质种类相同，仅粒子数密度不同的溶胶，若测量条件相同，两个溶胶的乳光强度之比应等于其数密度之比，即 $I_1/I_2 = C_1/C_2$，因此，若已知其中一个溶胶的数密度，即可求出另一溶胶的数密度。乳光强度又称为浊度，浊度计就是根据这一原理设计的。

3. 超显微镜与粒子大小的近似测定

高度分散的溶胶从外观上看是完全透明的，一般显微镜也不能看到胶体粒子的存在，这主要是因为一般显微镜是在入射光的反方向上观察，散射角 $\alpha = 180°$，这时的散射光受到透射光强烈的干扰，而且又是在光亮的背景上观察，这如同白天看星星，一无所见。根据丁铎尔效应设计出的超显微镜，可看到胶体粒子的存在及运动。显微镜的主要区别是强光源照射，在与入射光垂直的方向上及黑暗视野的条件下观察。这样可以看到一个个闪闪发亮、不断移动的光点，这恰似黑夜观天可见满天星斗闪烁。应当指出，在超显微镜下看到的并非粒子本身的大小，而是其散射光，而散射光的影像要比胶体粒子的投影大数倍之多。

虽然超显微镜看不到胶体粒子的形状与大小，但可用它来估算胶体粒子的平均大小。由缝隙的调节可以得到光束的高度及宽度，再结合样品的厚度，即可算出发生散射光的溶胶的体积。将溶胶稀释到在超显微镜下可直接地数出粒子的个数，即可得到粒子的数密度。

如果已知单位体积溶胶中分散相的质量，则可由数密度求得每个胶体粒子的质量 m。再假设粒子为圆球形，其半径为 r，分散相的密度为 ρ，则由

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \qquad (12.2.2a)$$

即可求得胶体粒子的半径 r：

$$r=\left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \tag{12.2.2b}$$

这里所说的粒子，实际上是指胶核。电子显微镜下可能观测到粒子的大小与形状，许多溶胶的电子显微镜照片表明，胶体粒子可以是大小不等、形状各异，而不一定皆为球形。

§12.3 胶体系统的动力性质

在超显微镜下可观察到胶体粒子也处于不停的、无规则的运动状态。因此，我们可以用分子运动论的观点，研究胶体粒子的无规则运动以及由此而产生的扩散、渗透等现象；也可以用分子运动论的观点，研究分散相粒子在重力场作用下，粒子的浓度随高度而变化的规律。

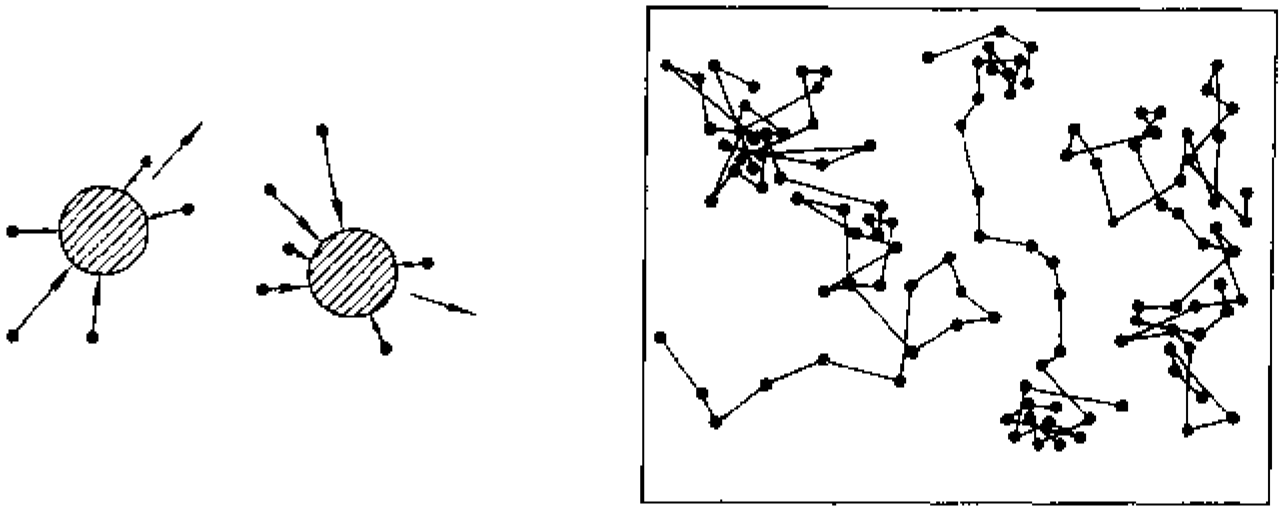
溶胶与稀溶液在某些方面有相似之处，例如溶胶也具有依数性现象，但由于胶体粒子要比一般分子大得多，浓度也比一般稀溶液小得多，因此，如沸点升高、凝固点下降等效应很弱而难以测定，而溶胶的渗透现象却比较明显。胶体粒子之所以能扩散、渗透以及长时间稳定地悬浮在分散介质中而不下沉，一个重要的原因就是粒子的布朗运动。

1. 布朗运动

1827 年，植物学家布朗(Brown)在显微镜下，看到了悬浮于水中的花粉粒子处于不停息的、无规则的运动状态。此后发现凡是线度小于 4 μm 的粒子，在分散介质中皆呈现这种运动。由于这种现象是布朗首先发现的，故称为**布朗运动**。

在分散系统中，分散介质的分子皆处于无规则的热运动状态，它们从四面八方连续不断地撞击分散相的粒子。对于粗分散的粒子来说，在某一瞬间可能被数以千万次的撞击，从统计的观点来看，各个方向上所受撞击的概率应当相等，合力为零，所以不能发生位移。即使是在某一方向上遭到较多次数的撞击，因其质量太大，难以发生位移，而无布朗运动。对于接近或达到胶体大小的粒子，与粗分散的粒子相比较，它们所受到的撞击次数要小得多。在各个方向上所遭受的撞击力，完全相互抵消的概率甚小。某一瞬间，粒子从某一方向得到冲量便可以发生位移，即布朗运动，如图 12.3.1(a)所示。图 12.3.1(b)是每隔相等的时间，在超显微镜下观察一个粒子运动的情况，它是空间运动在平面上的投影，可近似地描绘胶体粒子的无序运动。由此可见，布朗运动是分子热运动的必然结

果，是胶体粒子的热运动



(a) 胶粒受介质分子冲击示意图　　(b) 超显微镜下胶粒的布朗运动

图 12.3.1 布朗运动

1905 年左右，爱因斯坦用概率的概念和分子运动论的观点，创立了布朗运动的理论，推导出爱因斯坦－布朗平均位移公式：

$$\bar{x} = \left(\frac{RTt}{3L\pi r\eta} \right)^{1/2} \tag{12.3.1}$$

式中，$\bar{x}$ 为在 t 时间间隔内粒子的平均位移，r 为粒子的半径，η 为分散介质的粘度，T 为热力学温度，R 为摩尔气体常数，L 为阿伏加德罗常数。

斯威德伯格(Svedberg)用超显微镜，把直径分别为 54 nm 和 104 nm 的金溶胶摄影在感光胶片上，然后再测定不同的曝光时间间隔 t 时的位移平均值 $\bar{x}$，其实验测量值与理论计算值如表 12.3.1 所示。

表 12.3.1 爱因斯坦－布朗位移公式的验证

时间间隔 t/s	平均位移 $\bar{x}$/μm			
	d = 54 nm		d = 104 nm	
	测量值	计算值	测量值	计算值
1.48	3.1	3.2	1.4	1.7
2.96	4.5	4.4	2.3	2.4
4.44	5.3	5.4	2.9	2.9
5.92	6.4	6.2	3.6	3.4
7.40	7.0	6.9	4.0	3.8
8.80	7.8	7.6	4.5	4.2

表中数据表明，理论计算与实验测量的结果相当符合。它有力地证明了分子运动论完全可以用于胶体分散系统；也表明爱因斯坦－布朗平均位移公式的准确性，所以该公式用于分散相粒子的大小及阿伏加德罗常数的测定时，同样得

到令人满意的结果。

2．扩散

在有浓度梯度存在时，物质粒子因热运动（布朗运动）而发生宏观上的定向迁移现象，称为**扩散**。粒子扩散的定向推动力是浓度梯度。因为系统总是要向着均匀分布的方向变化。

胶体系统的扩散与溶液中溶质的扩散相似，也可用菲克第一定律来描述：

$$\frac{dn}{dt}=-DA_s\frac{dc}{dx}$$

该式表示单位时间通过某一截面的物质的量 dn/dt 与该处的浓度梯度 dc/dx 及面积大小 A_s 成正比，其比例系数 D 称为扩散系数，式中的负号是因为扩散方向与浓度梯度方向相反。扩散系数 D 的物理意义是：单位浓度梯度下，单位时间通过单位面积的物质的量。D 的单位为 $m^2\cdot s^{-1}$。

通常以扩散系数的大小来衡量扩散速率。表12.3.2给出了不同半径金溶胶的扩散系数 D，可以看出，粒子越小，扩散系数越大，粒子的扩散能力也越强。

表 12.3.2 18℃ 时金溶胶的扩散系数

粒子半径 r/nm	$D/10^{-9}\ m^2\cdot s^{-1}$
1	0.213
10	0.0213
100	0.00213

胶体粒子与真溶液相比，粒子要大得多，所以胶体粒子的扩散速率一般要比真溶液小约几百倍。对于球形粒子，扩散系数 D 可由爱因斯坦－斯托克斯方程计算：

$$D=\frac{RT}{6L\pi r\eta}$$

对于由单级分散（即粒子大小一定）的球形粒子组成的稀溶胶，将上式与式(12.3.1)相结合，可得

$$\bar{x}^2=\frac{RTt}{3L\pi r\eta}=\frac{RT}{6L\pi r\eta}\times 2t=2Dt \tag{12.3.2a}$$

所以
$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t} \tag{12.3.2b}$$

上式给出了一种测定扩散系数 D 的方法，即在一定时间间隔 t 内，观测出粒子的平均位移 $\bar{x}$，就可求出 D 值。

将式(11.10.2)写成 $r=RT/(6L\pi\eta D)$,代入式(12.2.2a),可得一个胶粒的质量:

$$m=\frac{4}{3}\pi r^3\rho=\frac{\rho}{162\pi^2}\left(\frac{RT}{L\eta D}\right)^3 \tag{12.3.3}$$

可见测出胶体粒子的扩散系数 D、介质的粘度 η,已知分散相粒子的密度 ρ,即可求得稀溶胶中一个球形粒子的质量。

胶体粒子的摩尔质量为

$$M=mL=\frac{\rho}{162(\pi L)^2}\left(\frac{RT}{\eta D}\right)^3 \tag{12.3.4}$$

应当注意的是:当胶体粒子为多级分散时,由式(11.10.2)计算出的半径及上式计算出的摩尔质量,分别为粒子的平均半径和平均摩尔质量;如果胶体粒子是非球形质点,则由 D 计算出的半径为表观半径;在粒子有溶剂化时,计算出的半径为溶剂化粒子的半径。

3. 沉降与沉降平衡

多相分散系统中的粒子,因受重力作用而下沉的过程,称为**沉降**[1]。分散相粒子所受作用力的情况,大致可分为两个方面:一方面是重力场的作用,它力图把粒子拉向容器底部,使之发生沉降;另一方面是因布朗运动所产生的扩散作用,当沉降作用使底部粒子的数密度高于上部时,由数密度差引起的扩散作用则使粒子趋于均匀分布。沉降与扩散是两个相反的作用。当粒子很小,受重力影响很小可忽略时,主要表现为扩散,如真溶液;当粒子较大,受重力影响占主导作用时,主要表现为沉降,如一些粗分散系统,像浑浊的泥水悬浮液等;当粒子的大小相当,受重力作用和扩散作用相近时,构成**沉降平衡**,粒子沿高度方向形成浓度梯度,如图 12.3.2 所示,粒子在底部的数密度较高,上部数密度较低。一些胶体系统在适当条件下会出现沉降平衡。

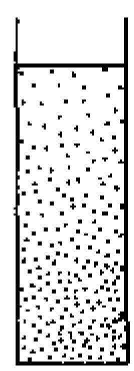


图 12.3.2 沉降平衡

对于微小粒子在重力场中的沉降平衡,贝林(Perrin)曾推导出平衡时粒子数密度随高度分布的分布定律:

$$\ln\frac{C_2}{C_1}=-\frac{Mg}{RT}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)(h_2-h_1) \tag{12.3.5}$$

式中,C_1 和 C_2 分别为在高度 h_1 和 h_2 处粒子的数密度;M 为粒子的摩尔质量;

[1] 以 ρ 和 ρ_0 分别代表分散相和分散介质的密度,当 $\rho>\rho_0$ 时,分散相粒子在重力作用下沉降;当 $\rho<\rho_0$ 时,分散相粒子在重力作用下上浮。对溶胶和悬浮液主要是沉降。

g 为重力加速度；ρ 及 ρ_0 分别为粒子及介质的密度。式(12.3.5)不受粒子形状的限制，但要求粒子大小相等。由于溶胶粒子的沉降与扩散速率皆很慢，因此要达到沉降平衡，往往需要很长时间。而在普通条件下，温度的波动即可引起溶胶的对流而妨碍沉降平衡的建立，所以实际上，很难看到高分散系统的沉降平衡。

式(12.3.5)也适用于在重力场作用下地球表面上大气分子的浓度随距地面高度变化的计算。因气体压力不大，可近似看作理想气体，若不考虑大气温度随高度的变化，则不同高度处 $p_2/p_1=C_2/C_1$。对于大气中的气体分子，因不存在着浮力，不必进行浮力校正，即 $1-(\rho_0/\rho)=1$，于是式(12.3.5)变为

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{Mg(h_2-h_1)}{RT} \tag{12.3.6}$$

式中 M 为气体的摩尔质量。对于空气中任一种气体则 p 为其分压力。如对于 O_2，可以算出在 25℃，高度每增加 5.473 km，其浓度或分压要降低一半。

从式(12.3.6)可以看出越接近地面，在空气中 CO_2、NO_2 等相对分子质量较大的气体含量越高。

§12.4 溶胶系统的电学性质

溶胶是一个高度分散的非均相系统，分散相的固体粒子与分散介质之间存在着明显的相界面，实验发现：在外电场的作用下，固、液两相可发生相对运动；反过来，在外力的作用下，迫使固、液两相进行相对运动时，又可产生电势差。溶胶这种与电势差有关的相对运动称为**电动现象**。

溶胶电动现象的存在，说明溶胶粒子表面带有电荷，溶胶带电是溶胶能够稳定存在相当长时间的一个重要原因。溶胶之所以会带电，主要有以下原因：① 固体表面可以从溶液中有选择性地吸附某种离子而带电。固体若为离子晶体，它服从**法扬斯－帕尼思**(Fajans－Pancth)**规则**，即离子晶体表面对溶液中能与晶格上电荷符号相反的离子生成难溶或电离度很小的化合物的那些离子，具有优先吸附作用。若吸附正离子，晶体表面带正电荷；反之，则带负电荷。② 固体表面上的某些分子、原子，在溶液中发生电离，也可导致固体表面带电。例如蛋白质中的氨基酸分子，在 pH 低时氨基形成—NH_3^+ 而带正电；在 pH 高时羧基形成—COO^- 而带负电。

处在溶液中的带电固体表面，由于静电吸引力的作用，必然要吸引等电量的、与固体表面上带有相反电荷的离子(这种离子可简称为反离子或异电离子)环绕在固体粒子的周围，这样便在固、液两相之间形成了双电层。下面简单介绍

几个有代表性的关于双电层的理论，以及一些主要的电动现象。

1. 双电层理论

1879年，亥姆霍兹首先提出在固、液两相之间的界面上形成双电层的概念。他认为正、负离子整齐地排列于界面层的两侧，如图12.4.1所示。正、负电荷分布的情况就如同平行板电容器那样，故称为平板电容器模型。在平板电容器内电势直线下降，两层间的距离很小，与离子半径相当。在有外加电场作用时，带电质点和溶液中的反离子分别向相反电极移动，产生电动现象。平板双电层理论虽然似乎也能解释一些电动现象，对早期电动现象的研究起了一定的作用，但它却存在着许多问题，例如，它不能解释带电质点的表面电势 φ_0 与质点运动时固、液两相发生相对移动时边界处与液体内部的电势差——**ζ 电势**（又称**电动电势**）——的区别；也不能解释电解质对 ζ 电势的影响；而且后来的研究表明，与带电质点一起运动的水化层的厚度远较平板双电层的厚度大，这样滑动面的 ζ 电势就应为0，质点应不发生电动现象，这显然是与实际情况相矛盾的。

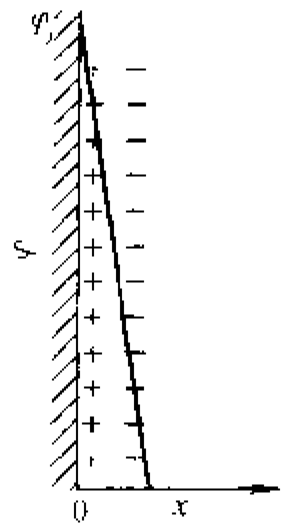


图12.4.1 亥姆霍兹双电层模型

1910年左右，古依（Gouy）和查普曼（Chapman）提出了**扩散双电层理论**，他们认为靠近质点表面的反离子是呈扩散状态分布在溶液中，而不是整齐排列在一个平面上的。这是因为反离子同时受到两个方向相反的作用：静电吸引力使其趋于靠近固体表面，而热运动又使其趋于均匀分布。这两种相反的作用达到平衡后，反离子呈扩散状态分布于溶液中，越靠近固体表面反离子浓度越高，随距离的增加，反离子浓度逐渐下降，形成一个反离子的扩散层，其模型如图12.4.2所示。

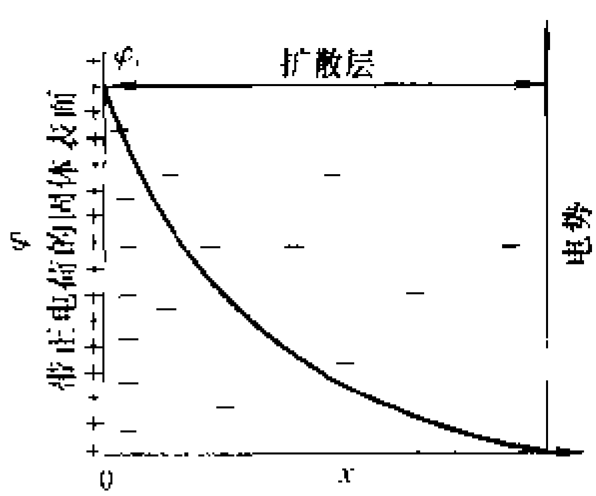


图12.4.2 古依-查普曼扩散双电层模型

古依和查普曼假设，在质点表面可看作无限大的平面，且表面电荷分布均匀，溶剂的介电常数到处相同的条件下，距表面一定距离 x 处的电势 φ 与表面电势为 φ_0 的关系可用**玻耳兹曼定律**来描述：

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x} \tag{12.4.1}$$

式中 κ 的倒数κ^{-1}具有双电层厚度的意义。该式表明扩散层中的电势随距表面距离的增加呈指数形式下降，而下降的快慢取决于 κ 的大小。当离开固体表面足够远时，溶液中正负离子所带电量大小相等、符号相反，过剩的反离子浓度为零，此处对应的电势也为零。古依－查普曼的扩散双电层理论正确地反映了反离子在扩散层中分布的情况及相应电势的变化，这些观点今天看来仍然是正确的。但他们把离子视为点电荷，没有考虑到反离子的吸附，也没有考虑离子的溶剂化，因而未能反映出在质点表面上固定层（即不流动层）的存在。

1924 年，斯特恩（Stern）对古依－查普曼的扩散双电层理论进行了修正，并提出一种更加接近实际的双电层模型。他认为离子是有一定大小的，而且离子与质点表面除了静电作用外，还有范德华吸引力。所以在靠近表面 1～2 个分子厚的区域内，反离子由于受到强烈的吸引，会牢固的结合在表面，形成一个紧密的吸附层，称为**固定吸附层或斯特恩层**；其余反离子扩散地分布在溶液中，构成双电层的扩散部分，如图 12.4.3 所示。在斯特恩层中，除反离子外，还有一些溶剂分子同时被吸附。反离子的电性中心所形成的假想面，称为**斯特恩面**。在斯特恩面内，电势变化与亥姆霍兹平板模型相似，电势呈直线下降，由表面的 φ_0 直线下降到斯特恩面的 φ_δ。φ_δ 称为斯特恩电势。在扩散层中，电势由 φ_δ 降至零，其变化情况与古依－查普曼的扩散双电层模型完全一致，可以用式(12.4.1)来描述，只需将式中的 φ_0 用 φ_δ 代替即可。所以说斯特恩模型是亥姆霍兹平板模型和古依－查普曼扩散双电层模型的结合。

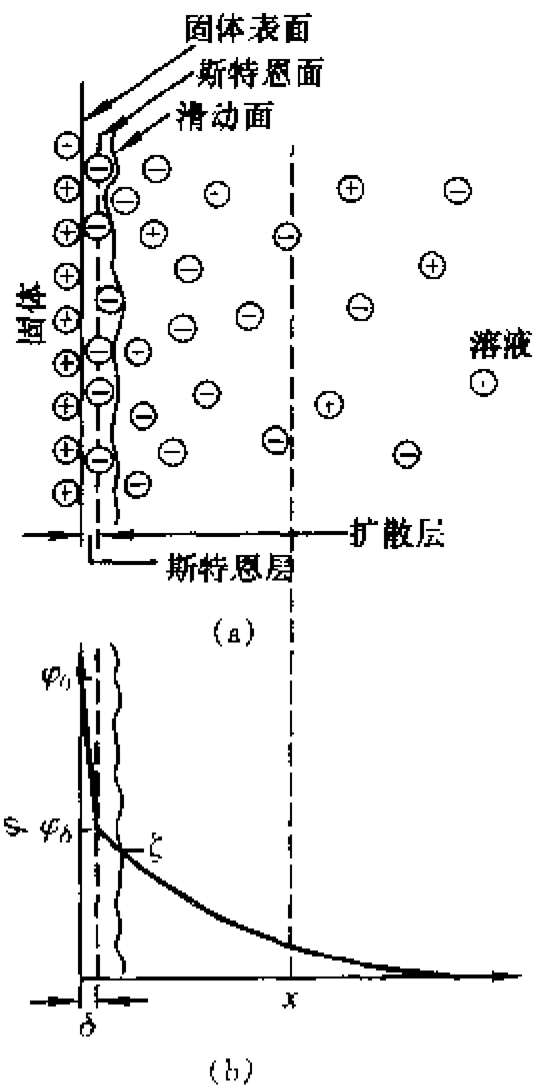


图 12.4.3 斯特恩双电层模型

当固、液两相发生相对移动时，紧密层中吸附在固体表面的反离子和溶剂分子与质点作为一个整体一起运动，其滑动面在斯特恩面稍靠外一些。滑动面与溶液本体之间的电势差，称为 ζ 电势。由图可以看出，ζ 电势与 φ_δ 电势在数值上相差甚小，但却具有不同的含义。应当指出，只有在固、液两相发生相对移动时，才能呈现出 ζ 电势。

ζ 电势的大小，反映了胶粒带电的程度。ζ 电势越高，表明胶粒带电越多，其滑动面与溶液本体之间的电势差越大，扩散层也越厚。当溶液中电解质浓度

增加时，介质中反离子的浓度加大，将压缩扩散层使其变薄，把更多的反离子挤进滑动面以内，使 ζ 电势在数值上变小，如图 12.4.4 所示。当电解质浓度足够大时(c_4)，可使 ζ 电势为零。此时相应的状态，称为等电态。处于等电态的胶体质点不带电，因此不会发生电动现象，电泳、电渗速度也必然为零，这时的溶胶非常容易聚沉。

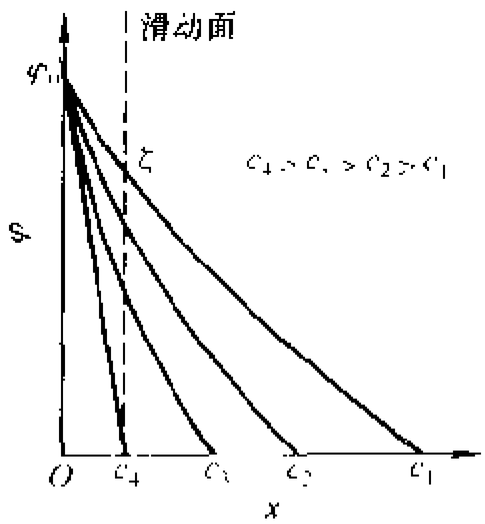


图 12.4.4　电解质浓度对 ζ 电势的影响

斯特恩模型给出了 ζ 电势明确的物理意义，很好地解释了溶胶的电动现象，并且可以定性地解释电解质浓度对溶胶稳定性的影响，使人们对双电层的结构有了更深入的认识。

2. 溶胶的电动现象

(1) 电泳　在外电场的作用下，胶体粒子在分散介质中定向移动的现象，称为**电泳**。中性粒子在外电场中不会发生定向移动，电泳现象说明胶体粒子是带电的。图 12.4.5 是一种测定电泳速度的实验装置。以 $Fe(OH)_3$ 溶胶为例，实验时先在 U 形管中装入适量的 NaCl 溶液(或 $Fe(OH)_3$ 溶胶的超离心滤液)，再通过支管从 NaCl 溶液的下面缓慢地压入棕红色的 $Fe(OH)_3$ 溶胶，使其与 NaCl 溶液之间有清楚的界面存在，通入直流电后可以观察到电泳管中阳极一端界面下降，阴极一端界面上升，$Fe(OH)_3$溶胶向阴极方向移动。这说明 $Fe(OH)_3$ 胶体粒子带正电。

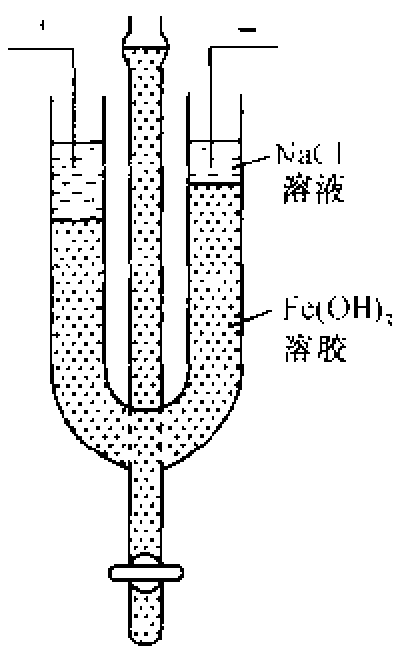


图 12.4.5　电泳装置

实验测出在一定时间内界面移动的距离，可求得粒子的电泳速度。由电泳速度可求出胶体粒子的 ζ 电势。对于球形质点，当粒子半径 r 较大，而双电层厚度 κ^{-1} 较小，即 $\kappa r \gg 1$ 时，质点表面可当作平面处理，此时可用**斯莫鲁科夫斯基**(Smoluchowski)**公式**来描述电泳速度与 ζ 电势的关系：

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \tag{12.4.2a}$$

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon E} \tag{12.4.2b}$$

式中，v 为电泳速度，单位为 $m \cdot s^{-1}$；E 为电场强度（或称电位梯度），单位为 $V \cdot m^{-1}$；u 为胶核的电迁移率，单位为 $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$，表示单位电场强度下的电泳速度；$\varepsilon$ 为介质的介电常数，单位为 $F \cdot m^{-1}$，$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$，$\varepsilon_r$ 为相对介电常数，ε_0 为真空介电常数；η 为介质的粘度，单位为 $Pa \cdot s$。

当球形粒子半径 r 较小，而双电层厚度 κ^{-1} 较大，即 $\kappa r \ll 1$ 时，可用休克尔公式来描述电迁移率 u 与 ζ 电势的关系：

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon \zeta}{1.5\eta} \tag{12.4.3}$$

在水溶液中，一般很难满足休克尔公式的条件，例如半径为 10 nm 的球形质点，在 1－1 价电解质水溶液中，要满足 $\kappa r < 0.1$ 的要求，电解质浓度需小于 $10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$，这在水溶液中是很难达到的，因此水溶液系统通常使用斯莫鲁科夫斯基公式；休克尔公式一般用于非水溶液，只有在非水溶液中，电解质浓度方可降至极低，使双电层厚度 κ^{-1} 较大，满足 $\kappa r \ll 1$ 的条件。

（2）电渗 若在多孔膜（或毛细管）的两端施加一定电压，液体将通过多孔膜而定向流动，这种现象称为**电渗**。实验装置如图 12.4.6 所示，图中 L_1 及 L_2 为导线管，其中装有与电极 E_1 及 E_2 相连的导线。实验时先在多孔塞 M 及毛细管 C 之间的循环管路中装满水（或其它溶液），再由 T 管吹入气体，使其在毛细管中形成一个小气泡。通电后，水（或其它溶液）将通过多孔塞而定向流动。这时可通过水平毛细管 C 中小气泡的移动，来观察循环流动的方向。若多孔塞的阻力远大于毛细管的阻力，还可通过测量在一定的时间间隔内小气泡移动的距离来计算电渗流的流速。流动的方向及流速的大小与多孔塞的材料及流体的性质有关。例如用玻璃毛细管时，水向阴极流动，表明流体带正电荷；若用氧化铝、碳酸钡等物质做成的多孔隔膜，水向阳极流动，则表明这时流体带负电荷。同电泳一样，外加电解质对电渗流速也有明显的影响，甚至能改变电渗流的方向。

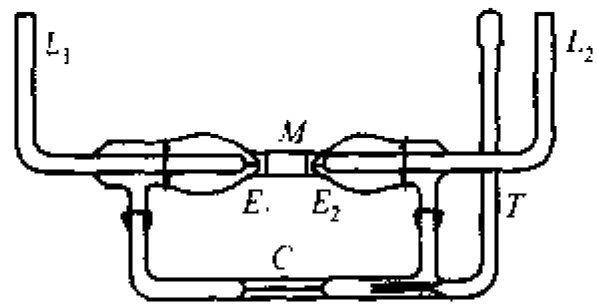


图 12.4.6 电渗测定装置

（3）流动电势 在外力的作用下，迫使液体通过多孔隔膜（或毛细管）定向流动，多孔隔膜两端所产生的电势差，称为**流动电势**。显然，此过程可视为电渗的逆过程，实验装置如图 12.4.7 所示。图中 V_1 及 V_2 为液槽；N_2 为加压气体；E_1 及 E_2 为紧靠多孔塞 M 上下两端的电极；P 为电势差计。

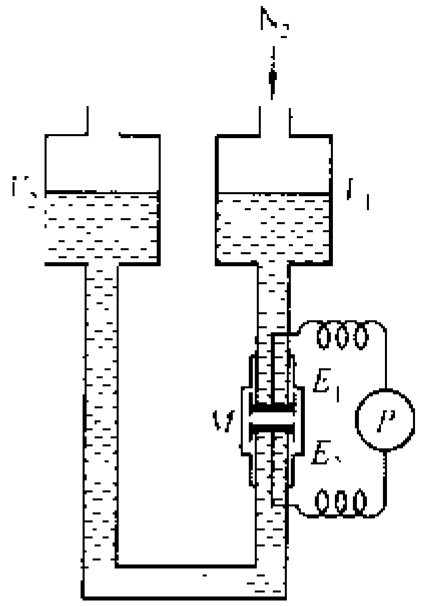


图 12.4.7 流动电势测量装置示意图

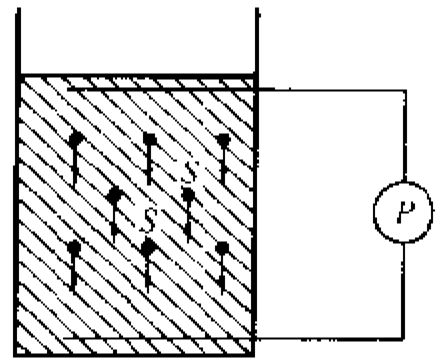


图 12.4.8 沉降电势测量装置示意图

(4) 沉降电势 分散相粒子在重力场或离心力场的作用下迅速移动时,在移动方向的两端所产生的电势差,称为**沉降电势**。显然,它是与电泳现象相反的过程,不再详述。实验方法如图 12.4.8 所示。

3. 溶胶的胶团结构

根据吸附及扩散双电层理论,可以想像出溶胶的胶团结构。由分子、原子或离子形成的固态微粒,称为**胶核**。胶核常具有晶体结构。过剩的反离子一部分分布在滑动面以内,另一部分呈扩散状态分布于介质之中。若分散介质为水,所有的反离子都应当是水化的。滑动面所包围的带电体,称为**胶体粒子**。整个扩散层及其所包围的胶体粒子,则构成电中性的**胶团**。

例如,在稀的 $AgNO_3$ 溶液中,缓慢地滴加少量的 KI 稀溶液,可得到 AgI 的正溶胶,过剩的 $AgNO_3$ 则起到稳定剂的作用。由 m 个 AgI 分子形成的固体微粒的表面上吸附 n 个 Ag^+,即形成带正电荷的 AgI 胶体粒子,其胶团结构式可以表示为

可滑动面

$$\underbrace{\overbrace{[\underbrace{(AgI)_m}_{\text{胶核}}\, nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+}}^{\text{胶体粒子}} \quad xNO_3^-}_{\text{胶团}}$$

若在稀的 KI 溶液中,滴加少量的 $AgNO_3$ 稀溶液,KI 过量。AgI 微粒表面将吸附 I^- 离子,胶核表面则带负电荷,K^+ 为反离子,生成 AgI 的负溶胶,这时胶团结构则应表示为

$$[(AgI)_m nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$$

在同一个溶胶中，每个固体微粒所含的分子个数 m 可以大小不等，其表面上所吸附的离子的个数 n 也不尽相等。在滑动面两侧，过剩的反离子所带的电量应与固体微粒表面所带的电量大小相等而符号相反。即$(n-x)+x=n$。KI 为稳定剂的 AgI 溶胶的胶团剖面图，如图 12.4.9 所示。图中的小圆圈表示 AgI 微粒；AgI 微粒连同其表面上的 I^- 则为胶核；第二个圆圈表示滑动面；最外边的圆圈则表示扩散层的范围，即整个胶团的大小。

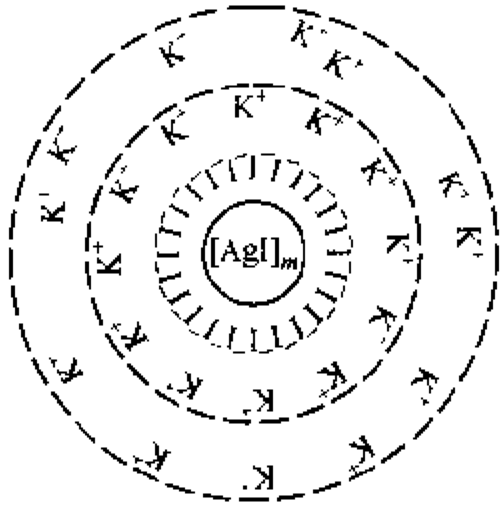


图 12.4.9 AgI 胶团剖面图

再如 SiO_2 溶胶，当 SiO_2 微粒与水接触时，可生成弱酸 H_2SiO_3，它的电离产物 SiO_3^{2-} 不是全扩散到溶液中去，而是有一部分仍固定在 SiO_2 微粒的表面上，形成带负电荷的胶核，H^+ 则成为反离子。反应过程可表示为

$$SiO_2+H_2O\longrightarrow H_2SiO_3\rightleftharpoons 2H^++SiO_3^{2-}$$

SiO_2 溶胶的胶团结构可表示为

$$\{[SiO_2]_m nSiO_3^{2-}\cdot 2(n-x)H^+\}^{2x-}\cdot 2xH^+$$

在书写上述胶团结构时，应注意电量平衡，即整个胶团中反离子(H^+)所带的正电荷数($2n$)应等于胶核表面上的电荷数，也就是说整个胶团应当是电中性的。

根据扩散双电层理论所书写的胶团结构，目前尚存在不同的看法，我们应把它视为胶团结构的近似描述。

§12.5 溶胶的稳定与聚沉

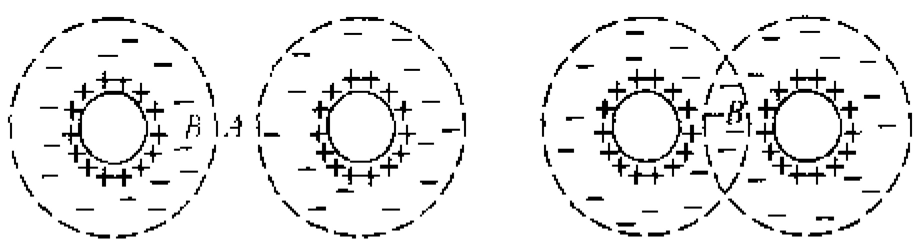
1. 溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论

溶胶是热力学不稳定系统，但有些溶胶却能在相当长的时间范围内稳定存在。例如法拉第所制成的红色金溶胶，静置数十年以后才聚沉。这里仅定性地介绍 DLVO 理论，来说明溶胶稳定的原因。

1941 年由杰里亚金(Derjaguin)和朗道(Landau)以及 1948 年由维韦(Verwey)和奥弗比克(Overbeek)分别提出了带电胶体粒子稳定的理论，简称为 DL-

VO理论 该理论认为：

(1) 胶团之间既存在着斥力势能，也存在着引力势能。分散在介质中的胶团，可视为表面带电的胶核及环绕其周围带有相反电荷的离子氛所组成。如图12.5.1所示，图中的虚线圈为胶核所带正电荷作用的范围，即胶团的大小。在胶团之外任一点A处，则不受正电荷的影响；在扩散层内任一点B处，因正电荷的作用未被完全抵消，仍表现出一定的正电性。因此，当两个胶团的扩散层未重叠时，见图12.5.1(a)，两者之间不产生任何斥力；当两个胶团的扩散层发生重叠时，见图12.5.1(b)，在重叠区内反离子的浓度增加，使两个胶团扩散层的对称性同时遭到破坏。这样既破坏了扩散层中反离子的平衡分布，也破坏了双电层的静电平衡。前一平衡的破坏使重叠区内过剩的反离子向未重叠区扩散，因而导致渗透性斥力的产生。后一平衡的破坏，则导致两胶团之间产生静电斥力。随着重叠区的加大，这两种斥力势能皆增加。



(a) (b)

图12.5.1 胶团相互作用示意图

一般分子或原子间的范德华引力与两者之间距离的6次方成反比，也就是说，随着距离的增加，分子或原子间的范德华力将迅速地消失，故称其为近程范德华力。溶胶中分散相微粒间的引力势能，从本质上来看，仍具有范德华引力的性质，但这种范德华引力作用的范围，要比一般分子的大千百倍之多，故称其为远程范德华力。而远程范德华力所产生的引力势能与粒子间距离的一次方或二次方成反比，也可能是其它更为复杂的关系。

(2) 溶胶的相对稳定性或聚沉取决于斥力势能或引力势能的相对大小。当粒子间的斥力势能在数值上大于引力势能，而且足以阻止由于布朗运动使粒子相互碰撞而粘结时，则溶胶处于相对稳定的状态；当粒子间的引力势能在数值上大于斥力势能时，粒子将互相靠拢而发生聚沉。调整斥力势能和吸力势能的相对大小，可以改变胶体系统的稳定性。

(3) 斥力势能、引力势能以及总势能都随着粒子间距离的变化而变化，但是，由于斥力势能及引力势能与距离关系的不同，因此必然会出现在某一距离范围内引力势能占优势；而在另一范围内斥力势能占优势的现象。

(4) 理论推导表明，加入电解质时，对引力势能影响不大，但对斥力势能的

影响却十分明显。所以电解质的加入会导致系统的总势能发生很大的变化。适当调整电解质的浓度,可以得到相对稳定的溶胶。

以上是 DLVO 理论的要点。为了进一步分析引力势能及斥力势能对溶胶稳定性的影响,可参看图 12.5.2 所示的势能曲线。

一对分散相微粒之间相互作用的总势能 E,可以用其斥力势能 E_R 及引力势能 E_A 之和来表示,即 $E = E_R + E_A$。

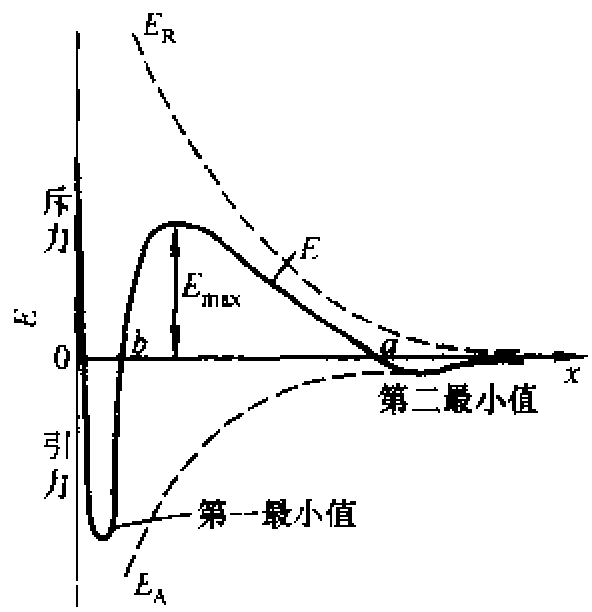


图 12.5.2 斥力势能、引力势能及总势能曲线图

图 12.5.2 中 x 代表粒子间的距离,虚线 E_A 和 E_R 分别为引力势能曲线和斥力势能曲线,实线为总势能曲线。距离较远时,E_A 和 E_R 皆趋于零;在较短距离时,E_A 曲线要比 E_R 曲线陡得多;当距离 x 趋于零时,E_R 和 E_A 分别趋于正无穷大和负无穷大;当两个粒子从远处逐渐接近时,首先起作用的是引力势能,即在 a 点以前 E_A 起主导作用;在 a 点与 b 点之间斥力势能 E_R 起主导作用,且使总势能曲线出现极大值 E_{max}。此后,引力势能 E_A 在数值上迅速增加,且形成第一最小值。若两粒子再进一步靠近,由于两带电胶核之间产生强大的静电斥力而使总势能急剧加大。

图中 E_{max}为胶体粒子间净的斥力势能的数值。它代表溶胶发生聚沉时必须克服的"势垒",当迎面相碰的一对胶体粒子所具有的平动能足以克服这一势垒,它们才能进一步靠拢而发生聚沉。如果势垒足够高,超过 15 kT(k 为玻耳兹曼常数),一般胶体粒子的热运动则无法克服它,而使溶胶处于相对稳定的状态;若这一势垒不存在或者很小,则溶胶易于发生聚沉。

在总的势能曲线上出现两个最小值。距离较近而又较深的称为第一最小值。它如同一个陷阱,落入此陷阱的粒子则形成结构紧密而又稳定的聚沉物,故称其为不可逆聚沉或永久性聚沉。距离较远而又很浅的最小值称为第二最小值,并非所有溶胶皆可出现第二最小值,若粒子的线度小于 10 nm,即使出现第二最小值也一定是很浅的。对于较大的粒子,特别是形状较不对称的粒子,第二最小值会明显地出现,其值一般仅几个 kT 的数量级,粒子落入此处可形成较疏松的沉积物,但不稳定,外界条件稍有变动,沉积物可重新分离而成溶胶。

除胶粒带电是溶胶稳定的主要因素之外,溶剂化作用也是使溶胶稳定的重要原因,若水为分散介质,构成胶团双电层结构的全部离子都应当是水化的,在分散相粒子的周围,形成一个具有一定弹性的水化外壳。因布朗运动使一对胶

团互相靠近时，水化外壳因受到挤压而变形，但每个胶团都力图恢复其原来的形状而又被弹开，由此可见，水化外壳的存在势必增加溶胶聚合的机械阻力，而有利于溶胶的稳定。最后，分散相粒子的布朗运动足够强时，就能够克服重力场的影响而不下沉，溶胶的这种性质，称为动力稳定。一般说来，分散相与分散介质的密度相差愈小，分散介质的粘度愈大，分散相的颗粒愈小，布朗运动愈强烈，溶胶的动力稳定就愈强。

综上所述，分散相粒子的带电、溶剂化作用及布朗运动是溶胶三个重要的稳定原因。可想而知，中和分散相粒子所带的电荷，降低溶剂化作用，皆可使溶胶聚沉。

2. 溶胶的聚沉

溶胶中的分散相微粒互相聚结，颗粒变大，进而发生沉淀的现象，称为**聚沉**。任何溶胶从本质上来看都是不稳定的，所谓的稳定只是暂时的，总是要发生聚沉的。例如通过加热、辐射或加入电解质皆可导致溶胶的聚沉。许多溶胶对电解质都特别敏感，在这方面的研究也较为深入。

(1) 电解质的聚沉作用　适量的电解质对溶胶起到稳定剂的作用。如果电解质加入得过多，尤其是含高价反离子的电解质的加入，往往会使溶胶发生聚沉。这主要是因为电解质的浓度或价数增加时，都会压缩扩散层，使扩散层变薄，斥力势能降低，当电解质的浓度足够大时就会使溶胶发生聚沉；若加入的反离子发生特性吸附时，斯特恩层内的反离子数量增加，使胶体粒子的带电量降低，而导致碰撞聚沉。一般说来，当电解质的浓度或价数增加使溶胶发生聚沉时，所必须克服的势垒的高度和位置皆发生变化，如图 12.5.3 所示，由 c_1 至 c_3 电解质的浓度依次增加，所对应的势垒的高度也相应地降低。这表明随着电解质浓度的加大，溶胶聚沉时所需克服的势垒变得更低，当电解质的浓度加大到 c_3 以后，引力势能占绝对优势，分散相粒子一旦相碰，即可合并。使溶胶发生明显的聚沉所需电解质的最小浓度，称为该电解质的**聚沉值**。某电解质的聚沉值愈小，表明其聚沉能力愈大，因此，将聚沉值的倒数定义为**聚沉能力**。

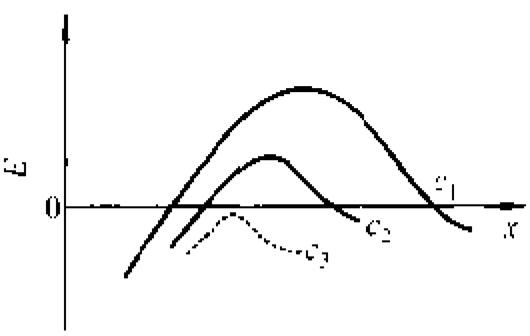


图 12.5.3 电解质的浓度对胶体粒子势能的影响

舒尔策－哈迪(Schulze－Hardy)价数规则：电解质中能使溶胶发生聚沉的离子，是与胶体粒子带电符号相反的离子，即反离子，反离子的价数愈高，聚沉能力愈大，这种关系称为**价数规则**。例如 As_2S_3 溶胶的胶体粒子带负电荷，起聚沉作用的是电解质的阳离子。KCl，$MgCl_2$，$AlCl_3$ 的聚沉值分别为 49.5 $mol\cdot m^{-3}$，

$0.7\ mol\cdot m^{-3}$,$0.093\ mol\cdot m^{-3}$;若以 K^+ 为比较标准,其聚沉能力有如下关系:

$$Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1 : 70.7 : 532$$

一般可以近似地表示为反离子价数的 6 次方之比,即

$$Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

上述比值是在其它因素完全相同的条件下导出的,表明同号离子的价数愈高,聚沉能力愈强。但也有许多反常现象,如 H^+ 虽为一价,却有很强的聚沉能力。应当指出,上述比例关系仅可作为一种粗略的估计,而不能作为严格的定量计算的依据。

对于同价离子来说,聚沉能力也各不相同。例如,同价正离子,由于正离子的水化能力很强,而且离子半径愈小,水化能力愈强,所以,水化层愈厚,被吸附的能力愈小,使其进入斯特恩层的数量减少,而使聚沉能力减弱;对于同价的负离子,由于负离子的水化能力很弱,所以负离子的半径愈小,吸附能力愈强,聚沉能力愈强。根据上述原则,某些一价正、负离子,对带相反电荷胶体粒子的聚沉能力大小的顺序,可排列为

$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

$$F^+ > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^- > OH^-$$

这种将带有相同电荷的离子,按聚沉能力大小排列的顺序,称为**感胶离子序**。

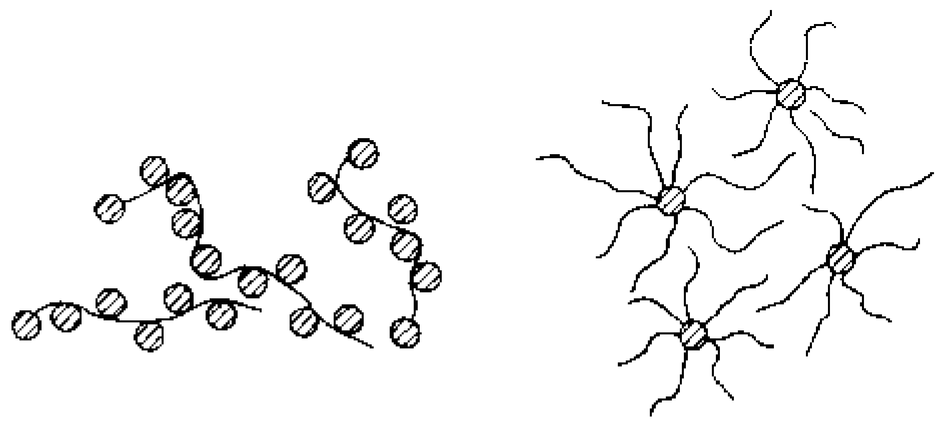
(2) 高分子化合物的聚沉作用　在溶胶中加入高分子化合物既可使溶胶稳定,也可能使溶胶聚沉。作为一个好的聚沉剂,应当是相对分子质量很大的线型聚合物。例如,聚丙烯酰胺及其衍生物就是一种良好的聚沉剂,其相对分子质量可高达几百万。聚沉剂可以是离子型的,也可以是非离子型的。我们仅从以下三个方面,来说明高分子化合物对溶胶的聚沉作用。

① 搭桥效应:一个长碳链的高分子化合物,可以同时吸附在许多个分散相的微粒上,起到搭桥的作用,把胶粒联结起来,变成较大的聚集体而聚沉,如图 12.5.4(a)所示。

② 脱水效应:高分子化合物对水有更强的亲和力,由于它的溶解与水化作用,使胶体粒子脱水,失去水化外壳而聚沉。

③ 电中和效应:离子型的高分子化合物吸附在带电的胶体粒子上,可以中和分散相粒子的表面电荷,使粒子间的斥力势能降低,而使溶胶聚沉。

若在溶胶中加入较多的高分子化合物,许多个高分子化合物的一端吸附在同一个分散相粒子的表面上,如图 12.5.4(b)所示,或者是许多个高分子线团环绕在胶体粒子的周围,形成水化外壳,将分散相粒子完全包围起来,对溶胶则起到保护作用。



(a) 聚沉作用　　(b) 保护作用

图 12.5.4　高分子化合物对溶胶聚沉和保护作用示意图

§12.6 悬 浮 液

将不溶性固体粒子分散在液体中所形成的粗分散系统,称为**悬浮液**(或悬浮体)。其分散相粒子的线度大于 1000 nm,这比溶胶分散相粒子大得多,因此悬浮液的分散相粒子不存在布朗运动,不可能产生扩散及渗透现象,而易于沉降析出。悬浮液的光学性质也与溶胶不同,其散射光的强度十分微弱。它虽为粗分散系统,但仍具有很大的相界面,能选择性地吸附溶液中的某种离子而带电。某些高分子化合物对悬浮液也有保护作用,这都是可使悬浮液暂时稳定存在的原因。

大多数的悬浮液都是由大小不等的粒子所构成的多级分散系统。在生产及科研中,常需了解大小不等的粒子在试样中的含量,即粒度分布。测定粒度分布最常用的方法是沉降分析。

以 ρ_0、η 分别代表分散介质的密度和粘度。假设分散相粒子呈圆球形,其半径为 r,粒子无溶剂化现象,其密度即为纯固体的密度 ρ。因悬浮液中分散相粒子的半径较胶体粒子为大,粒子的布朗运动可忽略不计,粒子主要受重力的影响而沉降。

粒子在受到重力 $F_{重} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$ 的作用而沉降时,还会受到介质的阻力作用,阻力与其沉降速度 v 成正比,根据斯托克斯定律可知,$F_{阻} = 6\pi\eta r v$。随着粒子沉降速度的加快,阻力增加,在某一速度时,重力与阻力相等:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v \tag{12.6.1}$$

这时粒子作匀速运动,沉降速度为

$$v=\frac{2r^2}{9\eta}(\rho-\rho_0)g \tag{12.6.2}$$

粒子达到匀速沉降速度所需时间极短,一般只需 $10^{-6}\sim10^{-3}$ s。

由式(12.6.2)可知:

(1) 沉降速度与粒子半径平方成正比,粒子半径减小一半,沉降速度减至原来的 1/4。沉降分析法即以此为依据。

(2) 选用不同密度和粘度的介质,可控制和调节沉降速度。这对许多工业过程和分析过程都是很重要的。

(3) 实验测出时间 t 内粒子沉降的高度 h,并以 $v=h/t$ 代入式(12.6.2),得出粒子半径:

$$r=\left[\frac{9\eta h}{2(\rho-\rho_0)gt}\right]^{1/2} \tag{12.6.3}$$

式(12.6.3)表明,不同半径的粒子,下沉同样高度所需时间不同。对于多级分散系统,采用沉降分析法,可求出粒子的粒度分布。

沉降分析可使用图 12.6.1 所示沉降天平来进行。通过悬挂于分散系统中的托盘及扭力天平,可测出不同时间 t 的沉降量 P。将 P 对 t 作图,可得沉降曲线,见图 12.6.2。

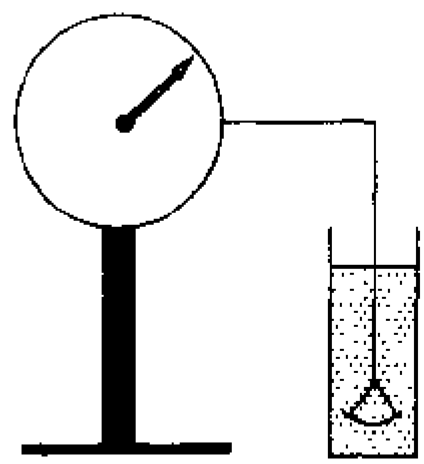


图 12.6.1 沉降天平示意图

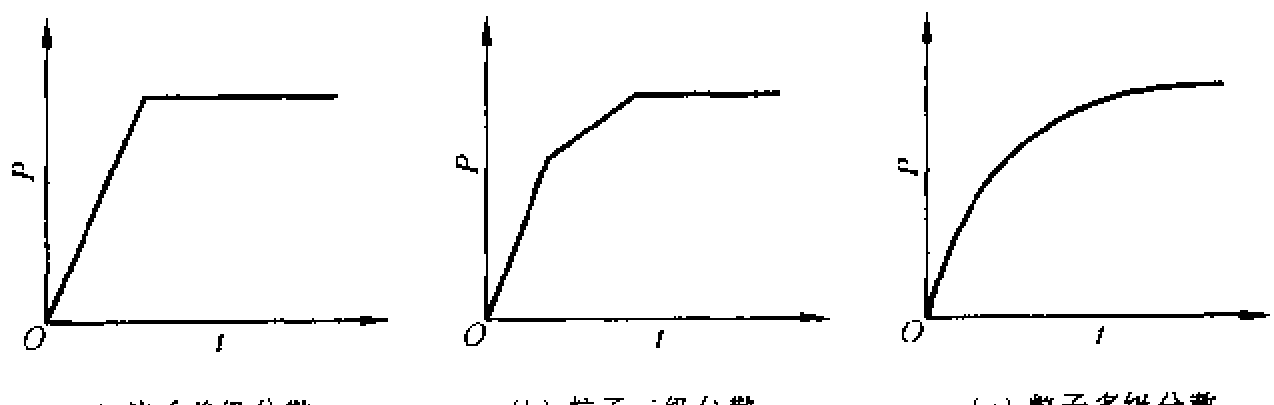


图 12.6.2 沉降曲线

如粒子为单级分散,即所有粒子半径相同,它们将以相同速度沉降,沉降量随时间直线增加,到全部粒子沉降后,沉降量不随时间而变,如图 12.6.2(a)所示。如果粒子为二级分散,即有两种不同半径的粒子,则沉降量随时间呈折线,如图 12.6.2(b)所示。当粒子为多级分散具有不同的半径时,沉降量随时间呈曲线,如图 12.6.2(c)所示。

先选取某一时刻 t,作该时刻 $P-t$ 线的切线,使之与纵坐标相交,求得截

距，然后由式(12.6.3)求出与此时刻对应的粒子半径 r，截距所对应的值即为半径大于此 r 值的粒子全部沉降时的沉降量。此值与所有粒子完全沉降量之比即为半径大于此 r 的粒子占全部粒子的质量分数 Q。作 $Q-r$ 线即得到粒子的积分分布曲线，如图 12.6.3 所示。由 $Q-r$ 曲线进一步作 $dQ/dr-r$ 线即得粒子的微分分布曲线，如图 12.6.4 所示。此曲线表示了不同半径范围的粒子占全部粒子的质量分数。

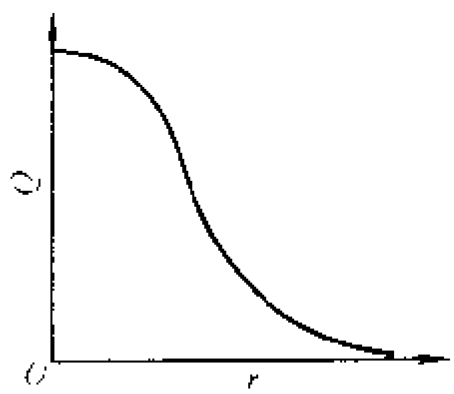


图 12.6.3 $Q-r$ 曲线

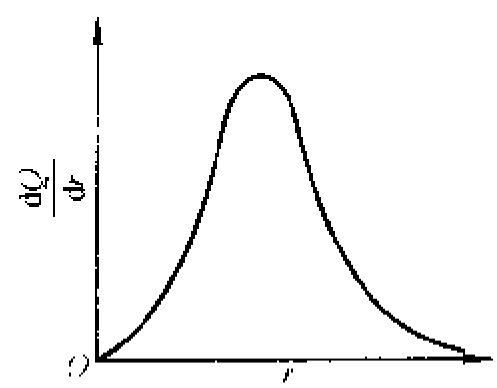


图 12.6.4 $dQ/dr-r$ 曲线

沉降分析常用于测定悬浮液的粒度分布，在许多领域如土壤学、硅酸盐、颜料等的科研和生产中都有着广泛的应用。

§12.7 乳 状 液

由两种不互溶或部分互溶的液体所形成的粗分散系统，称为**乳状液**。例如牛奶、含水石油、炼油厂的废水、乳化农药等皆属此类。在乳状液中，若一相为水，可用"W"表示，另一相为有机物质，如苯、苯胺、煤油等，习惯上把它们称为"油"，并且用"O"表示。乳状液一般可分为两大类：一类为油分散在水中，称为**水包油型**，用符号 O/W 表示；另一类为水分散在油中，称为**油包水型**，用符号 W/O 表示。乳状液中的分散相称为内相，分散介质称为外相。若某一相的体积分数大于 74% 时，只能生成该相作为外相的乳状液。因油水互不相溶，要得到比较稳定的乳状液，必须加入**乳化剂**。常用的乳化剂多为表面活性物质；此外，某些固体粉末也能起到乳化剂的作用。乳化剂能使乳状液比较稳定存在的作用，称为**乳化作用**。在生产、科研中有时需要制得稳定的乳状液，有时则需破坏它。现将有关理论简单介绍如下。

1. 乳状液类型的鉴别

鉴别乳状液是 O/W 型还是 W/O 型的方法主要有：

（1）染色法　在乳状液中加入少许油溶性的染料如苏丹Ⅲ，振荡后取样在显微镜下观察，若内相（分散相）被染成红色，则为 O/W 型；若外相被染成红色，则为 W/O 型。也可用水溶性染料试验。

（2）稀释法　取少量乳状液滴入水中或油中，若乳状液在水中能稀释，即为 O/W 型；在油中能稀释，即为 W/O 型。

（3）导电法　一般来说，水导电性强，油导电性差。因此，O/W 型乳状液的导电性能远好于 W/O 型乳状液，故可区别两者。但乳状液中存在着离子型乳化剂时，W/O 型乳状液也有较好的导电性。

2. 乳状液的稳定

少量的添加剂为什么能使乳状液比较稳定的存在？学者们曾从不同的角度，针对不同的乳状液，提出了乳状液的稳定理论。

（1）降低界面张力　将一种液体分散在与其不相互溶的另一种液体中，这必然会导致系统相界面面积的增加，界面吉布斯函数增大，这是分散系统不稳定的根源。加入少量的表面活性剂，在两相之间的界面层产生正吸附，明显地降低界面张力，使系统的表面吉布斯函数降低，稳定性增加。

在第十章曾经指出，表面活性剂的 HLB 值可决定形成乳状液的类型。一般来说，HLB 值在 2～6 的亲油性的乳化剂可形成 W/O 型乳状液；HLB 值在 12～18 的亲水性的乳化剂可形成 O/W 型乳状液。

（2）形成定向楔的界面　乳化剂分子具有一端亲水而另一端亲油的特性，其两端的横截面常大小不等。当它吸附在乳状液的界面层时，常呈现“大头”朝外，“小头”向里的几何构形，就如同一个个的楔子密集地钉在圆球上，极性的基团（大头）指向水，而非极性一端（小头）则指向油类。采取这样的几何构形，可使分散相液滴的表面积最小，界面吉布斯函数最低，而且可以使界面膜更牢固。如 K、Na 等碱金属的皂类，含金属离子的一端是亲水的“大头”，作为乳化剂时，应形成 O/W 型的乳状液，如图 12.7.1 所示。而 Ca、Mg、Zn 等两价金属的皂类，含金属离子的极性基团是“小头”，作为乳化剂时，则形成 W/O 型的乳状液，如图 12.7.2 所示。但也有例外，例如一价的银肥皂作为乳化剂时，却形成 W/O 型的乳状液。

（3）形成扩散双电层　电解质表面活性剂在水中电离，一般说来正离子在水中的溶解度大于负离子的，因此水带正电荷，油带负电荷。在 W/O 型乳状液中，分散相水滴带正电荷，分散介质油则带负电荷；而在 O/W 型乳状液中，分散相油滴带负电荷，分散介质水则带正电荷。乳化剂负离子，定向地吸附在油－水界面层中，带电的一端皆指向水，正离子则呈扩散状分布，即形成扩散双电层，它一般都具有较大的热力学电势及较厚的双电层，使乳状液处于较为稳定的状态

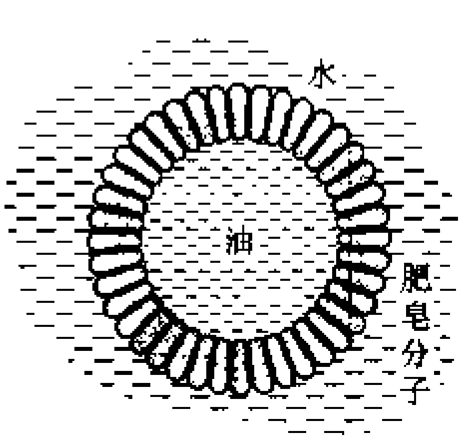


图 12.7.1 O/W 型乳状液

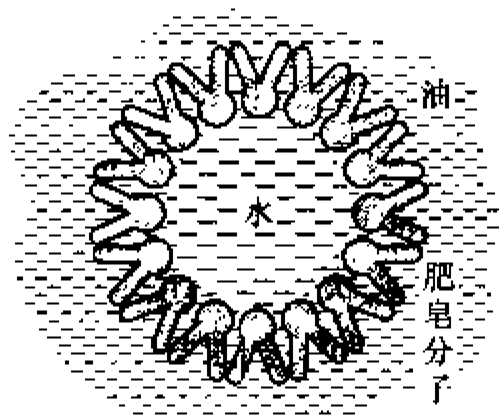


图 12.7.2 W/O 型乳状液

(4) 界面膜的稳定作用 乳化过程也可理解为分散相液滴表面的成膜过程,界面膜的厚度,特别是膜的强度和韧性,对乳状液的稳定性起着举足轻重的作用。例如,水溶性的十六烷基磺酸钠与等量的油溶性的乳化剂异辛甾烯醇所组成的混合乳化剂,可形成带负电荷的 O/W 型乳状液。这是由于十六烷基磺酸钠在界面层中电离,而 Na^+ 又向水中扩散的结果。两种乳化剂皆定向地排列在油-水界面层中,形成比较牢固的界面膜,而且分散相的油滴皆带有负电荷,当两油滴互相靠近时,产生静电斥力,而更有利于乳状液的稳定。

(5) 固体粉末的稳定作用 分布在乳状液界面层中的固体微粒也能起到稳定剂的作用。光滑的圆球形粒子在油-水界面上的分布情况如图 12.7.3 所示。这是在没有考虑重力影响时的情况。以 γ^{ow}、γ^{os}及 γ^{ws}分别代表油-水、油-固及水-固的界面张力,θ 为油-水界面与水-固界面之间的夹角。平衡时杨氏方程可表示为:$\cos\theta=(\gamma^{os}-\gamma^{ws})/\gamma^{ow}$。当 $\gamma^{os}>\gamma^{ws}$时,$\theta<90°$,水能润湿固体,大部分固体粒子浸入水中;当 $\gamma^{os}<\gamma^{ws}$时,$\theta>90°$,油能润湿固体,大部分固体粒子浸入油中

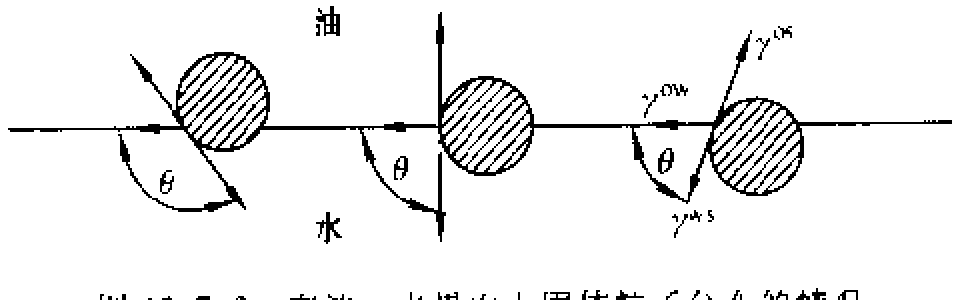


图 12.7.3 在油-水界面上固体粒子分布的情况

根据空间效应可知,为了能使固体微粒在分散相的周围排列成紧密的固体膜,固体粒子的大部分应当处在分散介质之中,如图 12.7.4 所示。易被水润湿的粘土、Al_2O_3 等固体微粒,可形成 O/W 型乳状液;而易被油类润湿的炭黑、石

墨粉等可作为 W/O 型乳状液的稳定剂。吸附在乳状液界面层中的固体微粒的尺寸应当远小于分散相的尺寸。固体微粒的表面愈粗糙，形状愈不对称，愈有利于形成牢固的固体膜，使乳状液更加稳定。

此外，乳状液的粘度，分散相与分散介质密度差的大小皆能影响乳状液的稳定性。

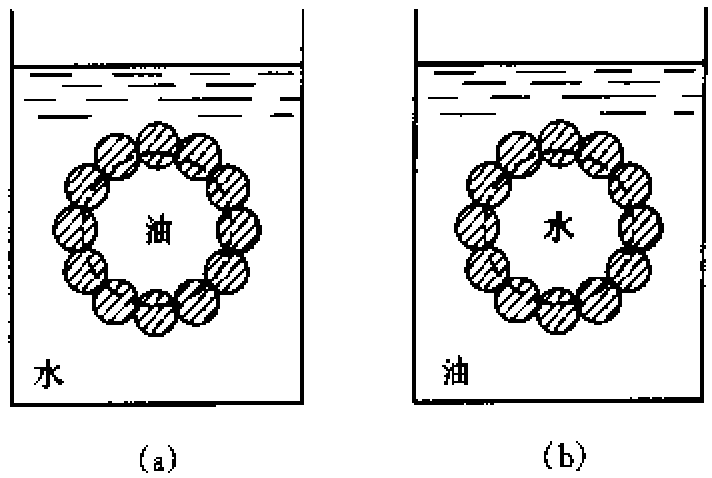


图 12.7.4 固体粉末乳化作用的示意图

3. 乳状液的去乳化

使乳状液破坏的过程，称为**破乳**或**去乳化作用**。此过程一般分为两步：分散相的微小液滴首先絮凝成团，但这时仍未完全失去原来各自独立的属性；第二步为凝聚过程，即分散相结合成更大的液滴，在重力场的作用下自动地分层。乳状液稳定的主要原因是由于乳化剂的存在，所以凡能消除或削弱乳化剂保护能力的因素，皆可达到破乳的目的。常用的方法有：

(1) 用不能形成牢固膜的表面活性物质代替原来的乳化剂，例如异戊醇，它的表面活性很强，但因碳氢链太短而无法形成牢固的界面膜。

(2) 加入某些能与乳化剂发生化学反应的物质，消除乳化剂的保护作用。例如在以油酸钠为稳定剂的乳状液中加入无机酸，使油酸钠变成不具有乳化作用的油酸，而达到破乳的目的。

(3) 加入类型相反的乳化剂，如向 O/W 型的乳状液中加入 W/O 型的乳化剂。

(4) 加热。温度升高可降低乳化剂在油－水界面的吸附量，削弱保护膜对乳状液的保护作用，降低分散介质的粘度。

(5) 物理方法，如离心分离、电泳破乳等。

§12.8 泡　沫

在含有表面活性剂的溶液中，吹入空气可形成许多小气泡，若气泡之间的距离较远，彼此间的影响可以忽略不计，由于附加压力的作用，每个单独存在的小气泡必为圆球形。但当许多小气泡堆积在一起时，由于重力场的作用，将有一部分液体从气泡之间渗流而出，使气泡之间的隔膜各处厚薄不一，如仍不破裂，则成为**泡沫**。由于附加压力的影响，泡沫之中的小气泡的形状一般不能保持圆球

形,而变成大小不等、形状各异的气泡。气泡的线度一般在 100 nm 以上,用肉眼即可观察到。

若分散介质为熔融体,由于它具有很高的粘度,使其中分散的小气泡既不易破裂,又难于互相靠近,降温凝固后可得到固体泡沫,如浮石、泡沫玻璃、泡沫塑料皆属此类。若分散介质为液体,则称为液体泡沫。要得到比较稳定的液体泡沫必须加入起泡剂,起泡剂实质上就是表面活性剂,它们在气-液界面上发生正吸附,形成定向排列的吸附膜。如图 12.8.1 所示,这样既可明显地降低气-液界面张力,又可增加界面膜的机械强度,使泡沫能比较稳定的存在。液体泡沫一般存在的时间都较短,它具有较大的气-液界面,液体易蒸发,或者是受到振动皆可使泡沫破裂。

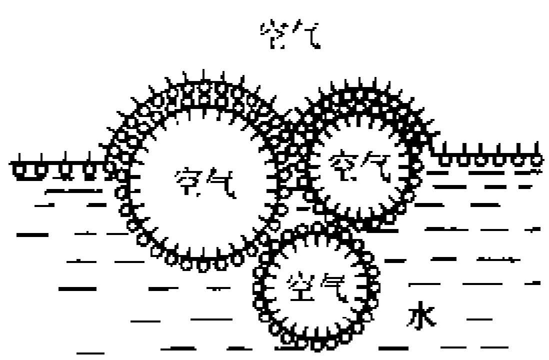


图 12.8.1　表面活性物质的起泡作用

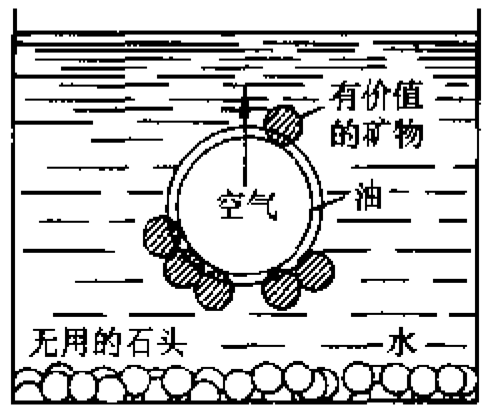


图 12.8.2　泡沫浮选示意图

某些不易被水润湿的固体粉末,对泡沫也能起到稳定作用。例如,在水中加入一些粉末状的烟煤,经强烈的振荡,可形成三相泡沫。煤末排列在气泡的周围,类似于形成牢固的固体膜,使泡沫变得更加稳定。

泡沫技术的应用也很广泛,矿物的浮选就是其中的一例。先将矿石粉碎成尺寸在 0.1 mm 以下的颗粒,加入足量的水、适量的浮选剂及少量的起泡剂,再强烈鼓入空气,即形成大量气泡。这时憎水性强的有用矿物附着在气泡上并随之上浮至液面,而被水润湿的长石、石英等废石则沉于水底,如图 12.8.2 所示。加入浮选剂的目的是为了增加矿物的憎水性。一般当水对矿物的接触角在 50°～70°以上时即能达到浮选的效果。浮选后提高了矿物的品位,而利于冶炼。此外,在泡沫灭火剂、泡沫杀虫剂、泡沫除尘及泡沫陶瓷等方面皆用到泡沫技术。

但在发酵、精馏、造纸、印染及污水处理等工艺过程中,泡沫的出现将会给操作带来诸多不便,因此在这类工艺操作中,必须设法防止泡沫的出现或破坏泡沫的存在。

§12.9 气溶胶

以固体或液体为分散相，气体为分散介质所形成的胶体系统，称为气溶胶。在自然界中的云雾是小水滴分散在空气之中，而烟尘则是微小的固体粒子悬浮在空气之中，烟、雾的分散程度较高，它们的线度一般在 10 nm～1 μm。粉尘的分散度较低，其线度一般在 1 μm～1 mm，粉尘属粗分散系统。众所周知，在矿山的开采、机械加工、燃料的燃烧、金属的冶炼、纺纱织布等工艺过程中，所产生的大量烟雾及粉尘，都严重地污染环境，危害各类生物。例如，人若长期地吸入含有硅酸盐的粉尘将引起矽肺病。据分析，在煤烟表面上，含有致癌性很强的碳氢化合物，如 3，4－苯并芘等。表 12.9.1 列出了某炼铜厂每冶炼一万吨矿石在烟尘中所带走的物质的质量。

表 12.9.1 每冶炼 1 万吨矿石烟尘所带走的物质的质量

物质	m/kg	物质	m/kg
As_2S_3	26 900	Zn	2 785
Sb_2S_3	1 906	Fe + Al	8 100
Cu	1 907	Bi	400
Pb	2 170	Mn	80

有这样多贵重的物质被排放掉十分可惜。但更严重的是这些物质粒子所形成的粉尘，排放到大气之中，将严重地污染大气而危害人类，因此必须设法除尘。

另一方面，气溶胶在科学技术上的应用也十分广泛。例如，将液体燃料喷成雾状或固体燃料以粉尘的形式进行燃烧，都可大大提高燃料的发热量，而且燃烧完全，减少污染；又如，将催化剂分散成颗粒状，悬浮于气流之中的流态化技术，可以加大气－固传质速率，提高催化效果；军事技术上常用烟雾来掩蔽敌人攻击的目标等。

经上述讨论可知，有关气溶胶的稳定与破坏都具有明显的应用价值。因此我们以粉尘为代表，来研究气溶胶的性质。

1. 粉尘的分类

粉尘有多种分类方法，如按化学性质分类，或按有无毒性分类。现介绍按粉尘在静止的空气中沉降性质分类。

(1) 尘埃　粒子的直径为 10～100 μm，颗粒较大，在静止的空气中呈加速沉降的尘粒；

(2) 尘雾 粒子的直径在 0.25～10 μm 的范围内，在静止的空气中，可呈现等速沉降的小粒；

(3) 尘云 粒子的直径在 0.1 μm 以下，颗粒甚小，在静止的空气中不能自动地下沉，而是处于无规则布朗运动状态的浮尘。

2．粉尘的性质

(1) 润湿性 粉尘被水润湿的情况与粉尘的化学性质、颗粒大小、带电情况、温度及接触时间的长短等因素皆有关。新产生的粉尘具有很强的吸附能力，它易于吸附空气中的粒子在其表面上形成一层较牢固的气膜。一般说来粉尘的颗粒愈小，吸附能力愈强，所形成的气膜愈牢固，水对其润湿性愈弱。甚至可使亲水性的大块固体变成憎水性粉尘。影响水对粉尘润湿效果的另一原因是悬浮于空气中的粉尘质量很小，遇到净化水幕的雾滴时，将产生环绕作用，而使粉尘不易与水滴接触。因此若能提高水滴的分布密度，增加粉尘与水滴相对运动的速度皆有利于水对粉尘的润湿。

(2) 粉尘沉降的速度 粉尘沉降的速度与粉尘颗粒的大小、形状、密度等因素有关。直径大于 10 μm 的尘粒，在静止的空气中表现为加速沉降。只有分散程度较高，在静止的空气中表现为等速沉降的尘粒，才可用斯托克斯方程计算其沉降速度：

$$v=\frac{2r^2}{9\eta}(\rho-\rho_0)g \qquad (12.6.2)$$

由于空气的密度 ρ_0 远小于粉尘的密度 ρ，故 ρ_0 可忽略不计。上式中 η 为静止空气的粘度，g 为重力加速度，r 为球形粒子半径。不同大小的圆球形石英粒子，在常温下静止的空气中的沉降速度，如表 12.9.2 所示。

表 12.9.2 圆球形石英微粒的沉降速度

尘粒的直径	沉 降 速 度	
d/μm	v/m·s^{-1}	v/m·h^{-1}
50	0.197	710
10	7.89×10^{-3}	28.4
5	1.97×10^{-3}	7.10
1	7.89×10^{-5}	0.284

直径在 10 μm 以上的粒子为可见尘粒，它们在静止的空气中可以很快地沉降下来，而直径小于 1 μm 的尘粒将长期地飘浮于空气之中而难以沉降于地面。

在自然界，经常出现大气的流动；在厂房及矿井内由于各种机械设备的运

转、人的行走等许多因素的影响，空气不可能处于静止的状态，而且粉尘的形状又是不规则的，所有这些因素都会使粉尘的沉降速度变得更慢。

(3) 粉尘的荷电性 在粉尘产生的过程中，由于物料之间激烈地摩擦、撞击、放射性射线的照射及高压电场的影响，可使粉尘带电。粉尘若带有异性电荷，粒子间的吸力加大，易于聚结成颗粒而沉降；若带有相同的电荷，由于粒子间存在静电斥力，而不利于沉降。研究表明，带电的粉尘更易于粘附在人的支气管和肺泡上，对人类产生更大的危害。表 12.9.3 列出了一些粉尘的带电情况。

表 12.9.3 粉尘的荷电性质

观察条件	粉尘种类	带正电粒子(%)	带负电粒子(%)	不带电粒子(%)
在实验室	铁矿尘	54.3	36.4	9.3
	石英岩粉尘	42.5	53.1	4.4
	砂岩粉尘	54.7	40.2	5.1
在矿井	干式钻孔	49.8	44.0	6.2
	湿式钻孔	46.7	43.3	10.0
	爆破作业	34.5	50.6	14.9

(4) 粉尘的爆炸性 粉尘是高度分散的多相系统，可燃性粉尘于空气中，在适当条件下就会发生爆炸。例如镁或碳化钙的粉尘，与水接触后会引起燃烧或爆炸。对这类粉尘不能采用湿式的净化设备除尘。

粉尘在空气中的爆炸现象，实质上是激烈的化学反应，然而爆炸只有在一定浓度范围内才可能发生。发生爆炸时粉尘的最高浓度，称为粉尘的爆炸上限，最低浓度则称为爆炸下限。粉尘在空气中的浓度达到或高于爆炸下限时，遇明火会立即爆炸！下限愈低，能够发生爆炸的温度愈低，发生爆炸的危险性就愈大。某些粉尘的爆炸下限(质量浓度 ρ_B)如表 12.9.4 所示。

表 12.9.4 一些粉尘的爆炸下限

名称	爆炸下限 $\rho_B/g\cdot m^{-3}$	名称	爆炸下限 $\rho_B/g\cdot m^{-3}$	名称	爆炸下限 $\rho_B/g\cdot m^{-3}$
铝粉末	58.0	松香	5.0	棉花	25.2
煤末	114.0	染料	270.0	I 级硬橡	7.6
沥青	15.0	萘	2.5	面粉	30.2
虫胶	15.0	硫矿粉	13.9	奶粉	7.6
木屑	65.0	页岩粉	58.0	茶叶粉末	32.6
樟脑	10.1	泥碳粉	10.1	烟草粉末	68.0

(5) 气溶胶的光学性质 气溶胶的乳光效应基本上也服从瑞利公式，即散射光的强度与入射光波长的 4 次方成反比。通过气溶胶的透射光呈橙红色，散射光呈淡蓝色，例如，缕缕上升的炊烟呈淡蓝色就是太阳光被烟尘散射的结果。

在污染的大气层中，有时会出现一种"光化学烟雾"，据分析它是由汽车、工厂的烟囱中排放出的氮的氧化物及碳氢化合物等物质，经太阳光紫外线照射，生成一种淡蓝色的毒性很大的气体，其中含有臭氧、醛类、过氧乙酰基硝酸酯、烷基硝酸盐、酮等物质。

由于大气中常飘浮有体积较大的物质粒子，乳光效应则被混浊现象所代替，这时的烟雾好像是乳白色的。大气中的烟雾有时可达到遮天蔽日的程度，使人的视力难及数步。

(6) 粉尘的凝聚性 干燥粉尘的表面常带有电荷，由于空气的流动、声波的振动及磁力的作用，使尘粒处于杂乱无章的运动状态。经相互碰撞，可使微小的粉尘聚结成较大的粒子，当其质量足够大时，即使有空气流动，也能自动地沉降，这对除尘的机理起着不可忽视的作用，近年来研制成的新型除尘设备，都设法利用这一特点。

3. 气体除尘

在化工、燃料、冶金等工业中，常产生大量有毒的粉尘，它不仅污染环境，危害人类，而且有时会使生产不能顺利进行。例如接触法生产硫酸的过程中，在原料气中悬浮着含有砷、硒等物质的微粒，若不除去，将使催化剂中毒。可见，除尘不仅是为了防止污染大气，回收有用物质，而且也是满足许多工业生产工艺条件的需要。

目前国际上普遍采用静电除尘器，其除尘效率可高达99%。静电除尘器又称为科特雷尔(Cottrell)除尘器，如图12.9.1所示。当含尘气体流经高压静电场时，在由阴极射出的高能电子束的作用下，气体电离，并使粉尘带负电荷，在库仑力的作用下，粉尘射向阳极表面而放电沉积。通过机械振动或刮板的移动，可将沉积物卸下。这种装置常用于化工、冶金工业以净化烟尘，收集锡、铅、锌之类的金属氧化物，净化高炉煤气和捕集焦油等。

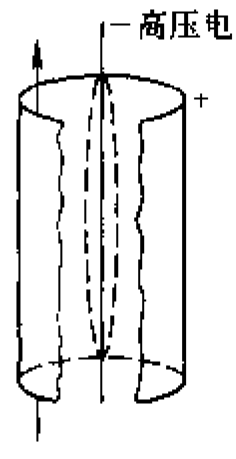


图12.9.1 静电除尘器

对有些气溶胶，例如电解NaCl时，产生的氢气中含有对人体危害性很大的Hg，就不宜采用静电除尘的方法处理。可采用过硫酸盐溶液对含有Hg的氢气进行化学处理，处理后Hg蒸气的质量浓度可降至5 $\mu g \cdot m^{-3}$以下。

§12.10 高分子化合物溶液的渗透压和粘度

高分子化合物是指摩尔质量 $M>1\sim10^4\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ 的大分子化合物。它们在适当的溶剂中，可自动地分散成为高分子(或大分子)溶液。

高分子化合物以分子或离子的状态均匀地分布在溶液中，在分散质与分散介质之间无相界面存在。故高分子溶液是均匀分布的真溶液，即热力学平衡系统。这是高分子溶液与溶胶最本质的差别。

由于高分子化合物分子的大小，恰好是在胶体范围之内，而且又具有胶体的某些特性，因此又将高分子溶液称为亲液溶胶。为了便于比较，现将高分子溶液与溶胶在主要性质上的异同列于表 12.10.1 中。

表 12.10.1 高分子溶液与溶胶性质的比较

	高分子溶液	溶胶
相同之处	高分子化合物的尺寸 $10^{-9}\sim10^{-7}$ m	分散相粒子的尺寸 $10^{-9}\sim10^{-7}$ m
	扩散慢	扩散慢
	不能通过半透膜	不能通过半透膜
不同之处	热力学稳定系统	热力学不稳定系统
	稳定的原因主要是溶剂化	稳定的原因主要是分散相粒子带电
	均相系统，丁铎尔效应微弱	多相系统，丁铎尔效应强
	对电解质稳定性大	加入少量电解质就会聚沉
	粘度大	粘度小，与纯溶剂的粘度相似
	将溶剂蒸发除去，可得干燥的高分子化合物，再加入溶剂又可自动地溶解成溶液，即具有可逆性	将溶剂蒸发掉，可得干燥的沉淀物，若再加入溶剂，不能复原成溶胶，即具有不可逆性

1. 高分子溶液的渗透压

在讨论稀溶液的依数性时，曾推导出理想稀溶液的渗透压 Π 与溶质浓度 c_B 之间的关系式(4.7.9b)：

$$\Pi=c_BRT$$

上式也适用于高分子溶液。

在高分子溶液中，分散质与介质之间存在着较强的亲和力，产生明显的溶剂化效应，这势必影响溶液的渗透压。若以 ρ_B 代表溶质的质量浓度，M 为溶质的摩尔质量，上式可改写为

$$\Pi = RT\rho_B/M \qquad (12.10.1)$$

实验表明，在恒温下，Π/ρ_B 不是常数，而是随 ρ_B 的变化而变化，在这种情况下，可采用维里(virial)方程的模型，来表示渗透压 Π 与高分子溶液溶质的质量浓度 ρ_B 之间的关系，即

$$\Pi/\rho_B = RT(1/M + A_2\rho_B + A_3\rho_B^2 + \cdots) \qquad (12.10.2)$$

式中 A_2、A_3、…皆为常数，称为**维里系数**。当高分子溶液的质量浓度很小时，可忽略高次方项，上式变为

$$\Pi/\rho_B = RT(1/M + A_2\rho_B) \qquad (12.10.3)$$

在恒温下，若以 Π/ρ_B 对 ρ_B 作图，应得一直线，可由该直线的斜率及截距计算高分子化合物的摩尔质量 M 及第二维里系数 A_2。

渗透压法测定高分子摩尔质量的范围是 $10 \sim 10^3\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，摩尔质量太小时，高分子化合物容易通过半透膜，制膜有困难；摩尔质量太大时，渗透压很低，测量误差大。式(12.10.3)只适用于不能电离的高分子稀溶液。对于蛋白质水溶液，只有在等电状态时才可适用。

2. 唐南平衡

第四章推导稀溶液的依数性时，讨论的是非电解质溶液，一个溶质分子在溶液中即是一个质点。但对电解质溶液来讲，一个强电解质 $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 分子可以解离出 $\nu_+ + \nu_-$ 个质点，故依数性的公式应用于电解质溶液时要作相应的修改。

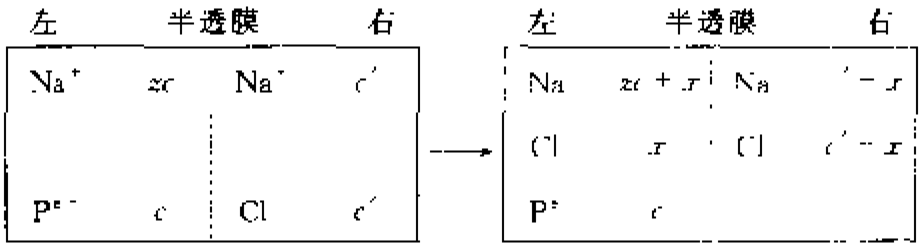
许多高分子化合物是电解质，例如蛋白质 Na_zP 在水中即发生如下的解离：

$$Na_zP \longrightarrow zNa^+ + P^{z-}$$

这时如将蛋白质水溶液与纯水用只允许溶剂和小个离子透过而 P^{z-} 不能透过的半透膜隔开，因半透膜两侧溶液均是电中性的，若以 c 代表蛋白质 Na_zP 的浓度，因一个 Na_zP 产生 $z+1$ 个离子，故此溶液的渗透压为

$$\Pi = (z+1)cRT \qquad (12.10.4)$$

但是，如果半透膜另一侧不是纯水，而是电解质水溶液，如 NaCl 水溶液，由于 Na^+、Cl^- 均可透过半透膜，蛋白质水溶液的渗透压就要发生变化。在达到渗透压平衡时，不仅半透膜两侧溶液成平衡，电解质也达到平衡，此即**唐南**(Donnan)**平衡**，如图 12.10.1 所示



(a) 开始时 (b) 平衡时

图 12.10.1 唐南膜平衡示意图(两侧体积相等)

开始时左侧 Na_zP 水溶液的浓度为 c,右侧 NaCl 水溶液的浓度为 c',如图 12.10.1(a)所示。由于 Cl^- 可以自右侧透过半透膜到达左侧,而每有一个 Cl^- 通过半透膜,必然同时有一个 Na^+ 也透过半透膜以维持两侧溶液的电中性。设平衡时有浓度为 x 的 NaCl 从右侧透过半透膜达到左侧,如图 12.10.1(b)所示。因

$$\mu(\mathrm{NaCl},\text{左}) = \mu^\ominus(\mathrm{NaCl}) + RT\ln[c(\mathrm{Na^+},\text{左})c(\mathrm{Cl^-},\text{左})/c^{\ominus 2}]$$
$$\mu(\mathrm{NaCl},\text{右}) = \mu^\ominus(\mathrm{NaCl}) + RT\ln[c(\mathrm{Na^+},\text{右})c(\mathrm{Cl^-},\text{右})/c^{\ominus 2}]$$

因 NaCl 达到渗透平衡时必然膜两侧的化学势相等,故

$$c(\mathrm{Na^+},\text{左})c(\mathrm{Cl^-},\text{左}) = c(\mathrm{Na^+},\text{右})c(\mathrm{Cl^-},\text{右})$$

将 $$c(\mathrm{Na^+},\text{左}) = zc + x \quad c(\mathrm{Cl^-},\text{左}) = x$$
$$c(\mathrm{Na^+},\text{右}) = c' - x \quad c(\mathrm{Cl^-},\text{右}) = c' - x$$

代入上式,得 $$(zc + x)x = (c' - x)^2$$

于是有 $$x = c'^2/(2c' + zc)$$

因图 12.10.1 达平衡时蛋白质水溶液的渗透压不仅与蛋白质水溶液的离子浓度有关,还与另一侧 NaCl 水溶液的离子浓度有关,即

$$\begin{aligned}\Pi &= (\sum c_{\mathrm{B}(\text{左})} - \sum c_{\mathrm{B}(\text{右})})RT \\ &= \{(zc + x + x + c) - 2(c' - x)\}RT \\ &= (zc + c - 2c' + 4x)RT\end{aligned}$$

将 $x = c'^2/(2c' + zc)$代入得

$$\Pi = \frac{z^2c^2 + zc^2 + 2c'c}{2c' + zc}RT \tag{12.10.5}$$

当 $c' \ll c$,即盐的浓度远小于蛋白质的浓度时,得

$$\Pi = \frac{z^2c^2 + zc^2}{zc}RT = (z + 1)cRT \tag{12.10.6}$$

当 $c' \gg c$,即盐的浓度远大于蛋白质的浓度时,得

$$\Pi \approx \frac{2cc}{2c}RT = cRT \tag{12.10.7}$$

可见，半透膜另一侧加不同量的电解质 NaCl 时，可使蛋白质的渗透压在 $(z+1)cRT \sim cRT$ 之间变化。

唐南平衡最重要的功能是控制物质的渗透压，这对医学、生物学等研究细胞膜内外的渗透平衡有重要意义。

3. 高分子溶液的粘度

当液体流动时，液体内部的分子会产生摩擦力，以阻碍液体的相对流动。假设液体在一个截面均匀的圆管中作层流流动，则可以把液体分成许多层，吸附在管壁上的一层液体是不流动的。依次相邻的各平行层的流速连续加大，管中心的流速则为最大值，这样的流型称为牛顿型。设相邻的两平行层的面积为 A_s，层间距为 dx，流速差为 dv，则两层间的速度梯度 dv/dx 即为切变速率。在稳态流动时，推动液体流动的外力 F，在数值上应等于液体流动时所产生的内摩擦力，即

$$F = \eta A_s dv/dx$$

式中 η 为摩擦系数，即动力粘度，简称粘度，单位为 $Pa \cdot s$。上式可改写成

$$\tau = F/A_s = \eta dv/dx$$

式中 τ 为液体中的剪切应力。上述二式即为牛顿粘性流动定律。对于牛顿型液体，在一定温度下 η 为常数，它不随 dv/dx 的变化而变化。

粘度是高分子溶液的一个重要特征。在高分子溶液中使用着几种粘度术语。若以 η_0 代表溶剂的粘度，η 代表溶液的粘度，ρ_B 代表溶液中高分子的质量浓度，则

相对粘度：$\eta_r = \eta/\eta_0$，表示溶液粘度对溶剂粘度的倍数，量纲为一。

增比粘度：$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_r - 1$，表示溶液粘度比纯溶剂粘度增加的分数，量纲为一。

比浓粘度：$\eta_{sp}/\rho_B = \dfrac{\eta - \eta_0}{\eta_0}/\rho_B = (\eta_r - 1)/\rho_B$，表示单位质量浓度的增比粘度，其数值仍随质量浓度的增加而增加，单位为 $m^3 \cdot kg^{-1}$。

特性粘度：$[\eta] = \lim\limits_{\rho_B \to 0}(\eta_{sp}/\rho_B)$，为比浓粘度在质量浓度无限稀时的极限，并且 $[\eta] = \lim\limits_{\rho_B \to 0}(\ln \eta_r/\rho_B)$，其单位为 $m^3 \cdot kg^{-1}$。

高分子溶液的粘度较一般溶胶或普通溶液的粘度大得多。例如，若在苯中溶入质量分数为 1% 的橡胶，该溶液的粘度要比纯苯的粘度大十多倍。图

12.10.2 中，A 为高分子溶液的粘度与其质量浓度关系曲线；B 为溶胶的粘度与质量浓度关系曲线。可以看出，当高分子溶液的质量浓度增加时，其粘度则随之急剧上升。另外，高分子溶液的粘度还与溶质的大小、形状及溶剂化程度等因素有关。最常用的高分子溶液的特性粘度$[\eta]$与相对分子质量 M_r 关系的经验方程式为

$$[\eta]=KM_r^{\alpha} \qquad (12.10.8)$$

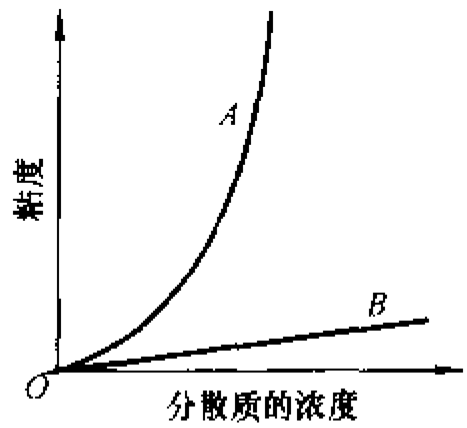


图 12.10.2 溶胶质量浓度对粘度的影响

上式也可写成对数的形式：

$$\ln[\eta]=\ln K+\alpha\ln M_r$$

式中 α、K 为系统的特征参数，它们的大小取决于溶质及溶剂的性质。α 主要取决于高分子在溶液中的形态，若高分子卷曲成线团状，$\alpha<1$ 而近于 0.5；当线团松散成弯弯曲曲的线状时，$\alpha=1$；若高分子链伸直成棍状，$\alpha=2$。表 12.10.2 给出了一些高分子溶液的 α 及 K 值，质量浓度增加也会使高分子链卷曲的倾向加大，而且易于发生缔合，这些因素皆会使 α 值降低。

表 12.10.2 某些高分子－溶剂系统的 K 和 α 值

高分子化合物	溶剂	t/℃	相对分子质量的范围	$K/10^{-5}\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$	α
聚苯乙烯	苯	25	32 000～1 300 000	1.03	0.74
聚苯乙烯	丁酮	25	2 500～1 700 000	3.9	0.58
聚异丁烯	环己烷	30	600～3 150 000	2.6	0.70
聚异丁烯	苯	24	1 000～3 150 000	8.3	0.50
醋酸纤维素	丙酮	25	11 000～130 000	0.19	1.03
天然橡胶	甲苯	25	40 000～1 500 000	5.0	0.67

实验表明，K 的大小不仅与溶液性质有关，而且还随溶质的相对分子质量的增加而降低。例如聚苯乙烯－苯系统，相对分子质量从 438 增至 193×10^3 时，K 则由 $7.0\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$ 降至 $1.25\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$。

用粘度法测定高分子的相对分子质量时，必须先用其它方法，例如光散射法，直接测出系统的 α 及 K。再测出在不同质量浓度 ρ 下相应的增比粘度 η_{sp}，然后以 η_{sp}/ρ 对 ρ 作图，可得一直线，将直线外推至 $\rho=0$ 处，所得截距即为$[\eta]$。

应当指出，除少数蛋白质外，不论是天然的或者是合成的高分子化合物，都是相对分子质量大小不等、结构也不完全相同的同系混合物。因此不论用什么方法所测得高分子的相对分子质量都是在一定范围内的平均值。同一个高分子

溶液，用不同方法测得的平均相对分子质量，往往具有不同的名称和不同的数值。由粘度法测定的则称为粘均分子量。

* §12.11 高分子溶液的盐析、胶凝作用与凝胶的溶胀

1. 盐析作用

前面曾讨论过电解质对于溶胶(主要指水溶胶)的聚沉作用。溶胶对电解质是很敏感的，但对于高分子溶液来说，加入少量电解质时，它的稳定性并不会受到影响，到了等电点也不会聚沉，直到加入更多的电解质，才能使它发生聚沉。高分子溶液的这种聚沉现象称为**盐析**。

离子在水溶液中都是水化的。当大量电解质加入高分子化合物溶液时，由于离子发生强烈水化作用的结果，致使原来高度水化的高分子化合物去水化，因而发生聚沉作用。可见发生盐析作用的主要原因应为去水化。

有些高分子化合物中存在着可以电离的极性基团，由于电离可使分子带电。对于这样的高分子化合物溶液，少量电解质的加入可以引起动电电势降低，但这并不能使它失去稳定性，这时高分子化合物的分子仍是高度水化的，只有继续加入较多的电解质时，才出现盐析现象。实验表明，盐析能力的大小与离子的种类有关。表 12.11.1 列出了各种盐类使卵白朊开始盐析的最低浓度。

表 12.11.1 盐类使卵白朊盐析的最低浓度

盐 类	$c/\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$	盐 类	$c/\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$
柠檬酸钠	0.56	Li_2SO_4	0.78
酒石酸钠	0.78	K_2SO_4	0.79
硫酸钠	0.80	Na_2SO_4	0.80
醋酸钠	1.69	$(NH_4)_2SO_4$	1.00
氯化钠	3.62	$MgSO_4$	1.32
硝酸钠	5.42		
氯酸钠	5.52		

从上表可以看出，阴离子的盐析能力的顺序是：

柠檬酸根离子＞酒石酸根离子＞SO_4^{2-}＞醋酸根离子＞Cl^-＞NO_3^-＞ClO_3^-

阳离子的盐析能力的顺序是：

$$Li^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$$

这也称为**感胶离子序**。对不同种类的高分子溶液，这种顺序有时虽稍有改变，但大致相同。这种顺序与离子的水化程度极为一致。

2. 胶凝作用、触变现象和脱水收缩

(1) 胶凝作用　高分子溶液在适当条件下，可以失去流动性，整个系统变为弹性半固体状态。这是因为系统中大量的高分子好像许多弯曲的细线，互相联结形成立体网状结构，网架间充满的溶剂不能自由流动，而构成网架的高分子仍具有一定柔顺性，所以表现出弹性半固体状态。这种系统叫做**凝胶**；液体含量较多的凝胶也叫做**胶冻**。如琼脂、血块、肉冻等含水量有时可达 99% 以上。高分子溶液（或溶胶）形成凝胶的过程叫做**胶凝作用**。分散质点形状的不对称性，降低温度，加入胶凝剂（如电解质），提高分散物质的浓度，有时延长放置时间都能促进凝胶的形成。

胶凝作用与盐析作用相比较，前者所用的胶凝剂一般比后者为少，胶凝剂的浓度必须适当。胶凝作用不是凝聚过程的终点，胶凝有时能继续转变而成为盐析，使凝胶最终分离为两相。

胶凝现象不限于高分子溶液，氢氧化铝、氢氧化铁、氢氧化铬和五氧化二钒等溶液也有这种现象。由于这些物质的胶粒有一定程度的亲液性质，胶体粒子的形状不是球状的（如杆状的、片状的等等），以致它们之间也能互相联结形成网状结构，而成为凝胶。

(2) 触变现象　有些凝胶（如低浓度的明胶、生物细胞中的原形质及可塑性粘土等）的网状结构不稳定，可因机械力（如摇动或振动等）变成有较大流动性（稀化）的溶液状态，外力解除静置后又恢复成凝胶状态（重新稠化），这种现象叫做**触变**。触变现象的发生是因为振动时，网状结构受到破坏。线状粒子互相离散，系统出现流动性，静置时线状粒子又重新交联形成网状结构，如图 12.11.1 所示。

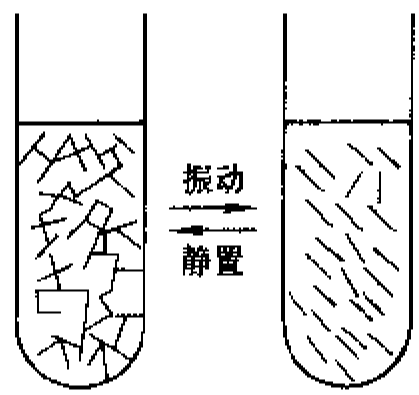


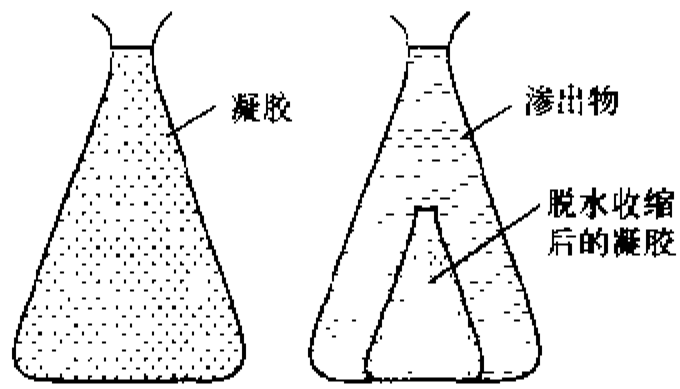
图 12.11.1　触变现象示意图

触变现象在自然界和工业生产中常可遇到。如草原上的沼泽地、可塑性粘土、混凝土注浆等的触变，这些将会影响生产。为了控制触变，在生产中一般采取掺入旧料、适当控制酸性等方法。

(3) 脱水收缩　前已谈到，胶凝作用并非凝聚过程的终点，在许多情况下，如将凝胶放置时，就开始渗出微小的液滴，这些液滴逐渐合并而形成一个液相，与此同时凝胶本身的体积将缩小，且乳光度亦随之增加。这种使凝胶分为两相

的过程，称为**脱水收缩**。脱水收缩后，凝胶体积虽变小，但仍能保持最初的几何形状，如图 12.11.2 所示。

脱水收缩现象一般是粒子在系统内所发生的相互吸引作用的结果，各成分间并不发生任何化学反应，它们的总体积一般没有变化，这时脱水收缩过程并未引起溶剂化程度的改变。



(a) 脱水收缩前的凝胶　(b) 脱水收缩后凝胶分成两相

图 12.11.2　脱水收缩现象

脱水收缩现象在许多实际生产中，如纺织工业、人造纤维和糖果工业等都会遇到。

3. 凝胶的溶胀

凝胶按其性质，可分为脆性凝胶和弹性凝胶。**脆性凝胶**当失去或重新吸收分散介质时，形状和体积几乎都不改变，例如硅胶、TiO_2、SnO_2 等凝胶。而**弹性凝胶**当失去分散介质后，体积显著缩小，但当重新吸收分散介质时，体积又重新膨胀，例如琼脂、白明胶，以及皮革、纸张等。干燥的弹性凝胶吸收分散介质而体积增大的现象称为**溶胀**。

溶胀是高分子化合物溶解的第一阶段。对于某些物质在一定溶剂中，例如，生橡胶在苯中随着溶胀的进行，最后达到全部溶解，称为**无限溶胀**。但另一些高分子化合物，例如硫化橡胶，由于形成了有交联的网状结构，在溶胀过程中，所吸收的液体量达到最大值，而不再继续膨胀，这种溶胀现象称为**有限溶胀**。

弹性凝胶的溶胀对溶剂是有选择性的。例如，琼脂和白明胶仅能在水和甘油的水溶液中溶胀，而不能在酒精和其它有机液体中溶胀。橡胶只能在 CS_2 和 C_6H_6 等有机液体中溶胀，而不能在水中溶胀。

溶胀时除溶胀物的体积增大外，还伴随有热效应，这种热效应称为溶胀热，除个别情况外，溶胀都是放热的。当一物质溶胀时，它对外界施加一定的压力，称为溶胀压力。这种压力在某些情况下可能达到很大。在古代就有利用溶胀压力来分裂岩石的例子，在岩石裂缝中间，塞入木块，再注入大量的水，于是木质纤维发生溶胀产生巨大的溶胀压力使岩石裂开。

对溶胀过程的研究，除有理论价值外，对食品工业、有关的化学工业以及其它方面也是需要的。

习　　题

12.1　如何定义胶体系统？胶体系统的主要特征是什么？

12.2 影响胶粒电泳速度的主要因素有哪些？电泳现象说明什么问题？

12.3 溶胶为热力学非平衡系统，但它在相当长的时间范围内可以稳定存在，其主要原因是什么？

12.4 什么是 ζ 电势？如何确定 ζ 电势的正、负号？ζ 电势在数值上一定要少于热力学电势吗？请说明原因。

12.5 破坏溶胶最有效的方法是什么？试说明原因。

12.6 K、Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时，易于形成 O/W 型的乳状液；Zn、Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时，则有利于形成 W/O 型乳状液。试说明原因。

12.7 在 NaOH 溶液中用 HCHO 还原 $HAuCl_4$ 可制得金溶胶：

$$HAuCl_4 + 5NaOH \longrightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$$

$$2NaAuO_2 + 3HCHO + NaOH \longrightarrow 2Au(s) + 3HCOONa + 2H_2O$$

(1) $NaAuO_2$ 是上述方法制得金溶胶的稳定剂，试写出该金溶胶胶团结构的表示式。

(2) 已知该金溶胶中含 Au(s)微粒的质量浓度 $\rho(Au) = 1.00\ kg\cdot m^{-3}$，金原子的半径 $r_1 = 1.46\times10^{-10}$ m，纯金的密度 $\rho = 19.3\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$。假设每个金的微粒皆为球形，其半径 $r_2 = 1.00\times10^{-8}$ m。试求：

(a) 每立方厘米溶胶中含有多少金胶粒？

(b) 每立方厘米溶胶中，胶粒的总表面积为多少？

(c) 每个胶粒含有多少金原子？

答：(a) 1.24×10^{13} 个胶粒；(b) 15.5 m^2；(c) 3.21×10^5 个

12.8 某粒子半径为 30×10^{-7} cm 的金溶胶，25℃时，在重力场中达到沉降平衡后，在高度相距 0.1 mm 的某指定体积内粒子数分别为 277 个和 166 个，已知金与分散介质的密度分别为 $19.3\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$ 及 $1.00\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$。试计算阿伏加德罗常数为若干？

答：$6.26\times10^{23}\ mol^{-1}$

12.9 由电泳实验测定 Sb_2S_3 溶胶（设为球形粒子），在电压 210 V 下（两极相距 38.5 cm），通过电流的时间为 36 min 12s，引起溶液界面向正极移动 3.20 cm，该溶胶分散介质的相对介电常数 $\varepsilon_r = 81.1$，粘度 $\eta = 1.03\times10^{-3}$ Pa·s，试求该溶胶的 ζ 电势。已知相对介电常数 ε_r、介电常数 ε 及真空介电常数 ε_0 间有如下关系：

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \qquad \varepsilon_0 = 8.854\times10^{-12}\ F\cdot m^{-1} \qquad 1\ F = 1\ C\cdot V^{-1}$$

答：3.87×10^{-2} V

12.10 写出由 $FeCl_3$ 水解制得 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构。已知稳定剂为 $FeCl_3$。

12.11 在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体，生成 As_2S_3 溶胶。已知 H_2S 能电离成 H^+ 和 HS^-。试写出 As_2S_3 胶团的结构。

12.12 欲制备 AgI 的正溶胶。在浓度为 0.016 $mol\cdot dm^{-3}$，体积为 0.025 dm^3 的 $AgNO_3$ 溶液中最多只能加入 0.005 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 KI 溶液多少立方厘米？试写出该溶胶胶团结构的表示式。相同浓度的 $MgSO_4$ 及 $K_3Fe(CN)_6$ 两种溶液，哪一种更容易使上述溶胶聚沉？

答：0.08 dm^3；$K_3Fe(CN)_6$

12.13 将 0.010dm^3、0.02 $mol\cdot dm^{-3}$ $AgNO_3$ 溶液，缓慢地滴加在 0.100 dm^3、0.005 mol·

dm^{-3}的 KCl 溶液中，可得到 AgCl 溶胶，试写出其胶团结构的表示式，指出胶体粒子电泳的方向。

12.14　在三个烧瓶中分别盛有 0.020 dm^3 的 $Fe(OH)_3$ 溶胶，分别加入 NaCl、Na_2SO_4 及 Na_3PO_4 溶液使溶胶发生聚沉，最少需要加入：1.00 $mol \cdot dm^{-3}$的 NaCl 0.021 dm^3；5.0×10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$的 Na_2SO_4 0.125 dm^3 及 3.333×10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$的 Na_3PO_4 0.0074 dm^3。试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比，并指出胶体粒子的带电符号。

答：NaCl、Na_2SO_4、Na_3PO_4 的聚沉值（单位 $mol \cdot dm^{-3}$）分别为 512×10^{-3}，4.31×10^{-3}，0.90×10^{-3}；它们的聚沉能力之比为 1:120:569

12.15　直径为 1 μm 的石英微尘，从高度为 1.7 m 处（人的呼吸带附近）降落到地面需要多少时间？已知石英的密度为 2.63×10^3 $kg \cdot dm^{-3}$。

答：约 6 h

12.16　如图所示，在 27℃ 时，膜内某高分子水溶液的浓度为 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$，膜外 NaCl 浓度为 0.5 $mol \cdot dm^{-3}$，R^+ 代表不能透过膜的高分子正离子，试求平衡后溶液的渗透压为多少？

R^+， Cl^-	Na^+， Cl^-
0.1， 0.1	0.5， 0.5

答：269.5 kPa

12.17　实验测得聚苯乙烯－苯溶液的比浓粘度 η_{sp}/ρ_B 与溶质的质量浓度 ρ_B 的关系有如下数据：

ρ_B/g·dm^{-3}	0.780	1.12	1.50	2.00
$(\eta_{sp}/\rho_B)/10^{-2}$ $g^{-1}\cdot dm^3$	2.65	2.74	2.82	2.96

且已知经验方程式 $[\eta]=KM_r^{\alpha}$ 中的常数项 $K=1.03\times10^{-7}$ $g^{-1}\cdot dm^3$，$\alpha=0.74$，试计算聚苯乙烯的相对分子质量为若干？

答：8.20×10^5

参考书目

1. 胡英主编.物理化学.第四版.北京:高等教育出版社,1999

2. 李吕辉主编.物理化学.第二版.北京:高等教育出版社,1994

3. 傅献彩,沈文霞,姚天扬编.物理化学.第四版.北京:高等教育出版社,1990

4. 阿特金斯 P W 著.物理化学.天津大学物理化学教研室译.北京:高等教育出版社,1990

5. Levine I N 著.物理化学.褚德萤,李芝芬,张玉芬译.北京:北京大学出版社,1987

6. 韩德刚,高执棣编著.化学热力学.北京:高等教育出版社,1997

7. McGlashan M L 著.化学热力学.刘天和,刘芸译.北京:中国计量出版社,1989

8. 傅鹰编著.化学热力学导论.北京:科学出版社,1963

9. 郭润生编.化学热力学.北京:高等教育出版社,1988

10. 登比 K G 著.化学平衡原理.第四版.戴冈夫,谭曾振,韩德刚译.北京:化学工业出版社,1985

11. 唐有祺.统计力学及其在物理化学中的应用.北京:科学出版社,1964

12. 傅献彩,姚天扬,沈文霞.平衡态统计热力学.北京:高等教育出版社,1994

13. 周公度,段连运编著.结构化学基础.第二版.北京:北京大学出版社,1995

14. 赖文 Ira N 著.量子化学.宁世光,余敬曾,刘尚长译.北京:人民教育出版社,1980

15. Atkins W and Friedman R S. Molecular Quantum Mechanics. Oxford, New York, Tokyo: Oxford University Press, 1997

16. 朱珧瑶,赵振国编著.界面化学基础.北京:化学工业出版社,1996

17. 亚当森 A W 著.表面的物理化学.顾惕人译.北京:科学出版社,1984(上册),1985(下册)

18. 赵学庄,罗渝然等编著.化学反应动力学原理.北京:高等教育出版社,1984(上册),1990(下册)

19. 缪尔 J W,皮尔逊 R G 著. 化学动力学和历程:均相化学反应的研究. 第二版. 孙承谔,王之朴等译. 北京:科学出版社,1987

20. 艾林 H,林 S H,林 S M 著. 基础化学动力学. 王作新,潘强余译. 北京:科学出版社,1984

21. 郑忠编. 胶体科学导论. 北京:高等教育出版社,1989

22. 周祖康,顾惕人,马季铭编著. 胶体化学基础. 北京:北京大学出版社,1987

索　引

（按拼音次序）

D

E

F

K

L

[General Information]
书名=物理化学下册第四版
作者=
页数=350
SS号=11231103
出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录

目　　　　录