

Lectures on Physical Chemistry

夜未央

Chapter 0 高等数学基础

0A 极限,导数与微分

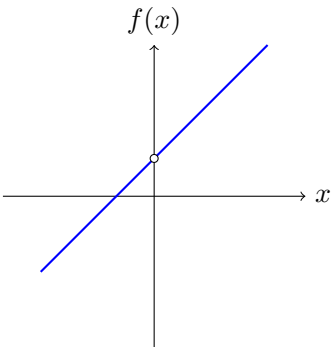
发展微积分的最初灵感之一来自试图去理解运动物体的速度,距离和时间的关系.人们经过数百年的探索建立了微积分这一学科,而这也是我们学习物理化学所必须掌握的数学基础知识.

0A.1 极限¹

极限的定义

出于简单考虑,我们并不要求你了解极限的严格定义(即著名的 $\varepsilon - \delta$ 语言),而是通过一些更形象的方式理解极限的意义.尤其是考虑到我们遇见的函数大多具有良好的性质,因此直观的理解并不会出太多差错.

你也许遇到过这样的一些函数,它们在某些地方没有定义,但其值却会随着自变量向此处靠近而越来越接近某一值.例如下面的这个函数, $f(x) = x + 1(x \in \mathbb{R} \setminus \{0\})$.



尽管 $f(x)$ 在 $x = 0$ 处没有定义,但你可以从图像上发现当 x 逐渐接近0时, $f(x)$ 也逐渐接近1.因此,尽管 $f(x)$ 在 $x = 0$ 处没有定义,我们也可以获知 x 逐渐接近于0时 $f(x)$ 的变化情况.因此,我们可以尝试用自然语言描述极限的定义.

Definition 0A.1.1 函数极限

当自变量 x 无限接近某一点 a 时,如果函数 $f(x)$ 能无限接近于某一定值 l ,则称 $f(x)$ 在 $x = a$ 处的极限为 l ,记作

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = l$$

这个定义的核心是描述函数在某个点附近的趋势,而不是该点的具体值.

定义中的无限接近是由 $\varepsilon - \delta$ 语言保证的,但你并不需要了解这一点,只需对极限有一个直观认识即可.

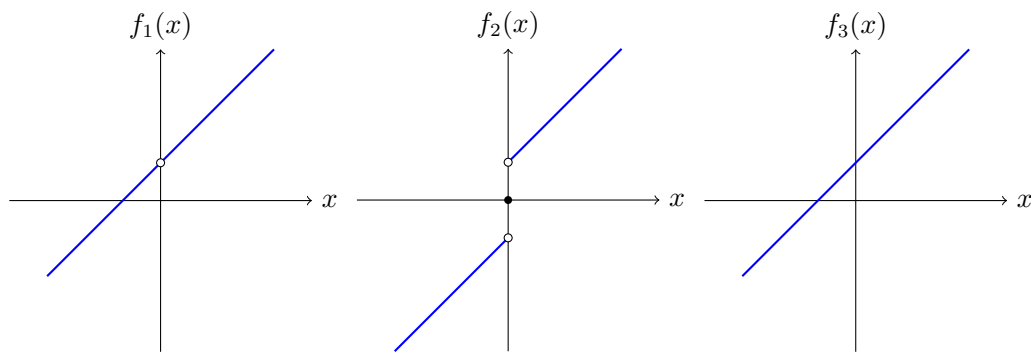
¹本节主要介绍的是函数极限.

Hint.

值得注意的是, $f(x)$ 在 $x = 0$ 附近对1的接近是任意的:对于任意 $\varepsilon > 0$,总存在 $x = 0$ 附近的一个区间 $(-\delta, \delta) \setminus \{0\}$ 使得这一区间内的所有 x 都满足 $|f(x) - 1| < \varepsilon$.这就是极限的 $\varepsilon - \delta$ 语言.

连续函数

你也许听说过**连续**这一概念.想象用笔在纸上画一条曲线.如果你在绘制的过程中笔尖始终接触纸面,线条不间断,那么从直觉来说你应该画出了一条连续的曲线.反之,如果你在绘制的过程中笔尖离开了纸面,从而出现了跳跃或间断点,那么这条曲线就应当是不连续的.我们可以观察下面的几个函数.



$f_1(x)$ 在 $x = 0$ 处没有定义,即出现了一个间断点,应当是不连续的. $f_2(x)$ 虽然在 $x = 0$ 处有定义,但其在 $x = 0$ 处的左侧极限和右侧极限不相等,也与 $f_2(0)$ 不相等,函数出现了跳跃,也是不连续的.只有 $f_3(x)$ 满足在 $x = 0$ 处有定义,且左侧极限和右侧极限均与定义的函数值相等,这在图像上表现为一段连续不断的曲线.这就是连续函数的定义.

Definition 0A.1.2 连续与连续函数

如果函数 $f(x)$ 在 $x = a$ 处有定义,并且在 $x = a$ 处的两侧的极限均等于 $f(a)$,即

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = f(a)$$

那么就称 $f(x)$ 在 $x = a$ 处**连续**.

如果 $f(x)$ 在其定义域上的每一点都连续,那么就称 $f(x)$ 为其定义域上的**连续函数**.

常见的函数,例如多项式函数,三角函数,指数函数等初等函数均在其定义域上连续.这一性质同样对初等函数的复合函数也成立.

夹逼准则与极限的运算²

我们先来介绍夹逼准则.

²本节仅作参考,不要求掌握.了解本节的内容有助于理解导数的计算过程.

Theorem 0A.1.3 夹逼准则

对于函数 $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$ 和给定的 a ,如果在包含 a 的区间上总有 $f_1(x) \leq f_2(x) \leq f_3(x)$,并且

$$\lim_{x \rightarrow a} f_1(x) = \lim_{x \rightarrow a} f_3(x) = l$$

那么一定有

$$\lim_{x \rightarrow a} f_2(x) = l$$

直观地说,因为 $f_1(x)$ 和 $f_3(x)$ 都趋近于 l ,因此被夹在它们中间的 $f_2(x)$ 也只能被迫趋近于 l .我们以一个简单的例子对其进行直观理解.

Problem P.0A.1

求极限 $\lim_{x \rightarrow 0} x \sin \frac{1}{x}$.

Solution.

目标函数 $f(x) = x \sin \frac{1}{x}$ 在 $x = 0$ 处没有定义,因此不能使用连续函数的性质解决问题.然而,我们可以注意到

$$-1 \leq \sin \frac{1}{x} \leq 1$$

对所有 $x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ 成立,因此有

$$-x < x \sin \frac{1}{x} < x$$

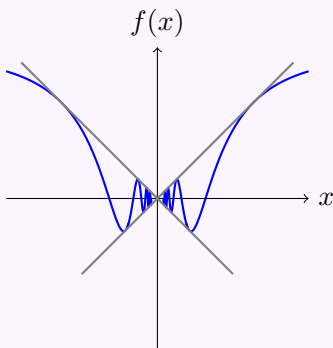
而

$$\lim_{x \rightarrow 0} (-x) = \lim_{x \rightarrow 0} x = 0$$

这是由连续函数的性质决定的.因此,我们可以得出

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \sin \frac{1}{x} = 0$$

观察图像,可以发现 $f(x) = x \sin \frac{1}{x}$ 被夹在 $g(x) = x$ 和 $h(x) = -x$ 之间,而后两个函数在 x 趋近于0时都趋近于0.自然, $f(x)$ 也被迫趋向于0.夹逼准则可以解决许多难以计算的极限问题.



除了使用夹逼准则以外,我们还可以利用极限的四则运算和复合来计算复杂函数的极限.

Theorem 0A.1.4 极限的四则运算

如果 $f(x)$ 和 $g(x)$ 满足

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = l_1 \quad \lim_{x \rightarrow a} g(x) = l_2$$

那么我们有

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) \pm g(x) = l_1 \pm l_2$$

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) \cdot g(x) = l_1 l_2$$

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \frac{l_1}{l_2} \quad (l_2 \neq 0)$$

即如果两个函数在某处的极限均存在,那么这两个函数的四则运算所得的函数在此处的极限亦存在,并且其值等于各自的极限值进行相应的四则运算的结果.

Theorem 0A.1.5 复合函数的极限

如果 $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = l$, 而 $g(x)$ 在 $x = l$ 及其附近的区间上连续,那么

$$\lim_{x \rightarrow a} g(f(x)) = g(l)$$

这就是说,如果复合函数的外部连续(这一条件是容易满足的),就可以先对内部求极限后代入外部函数从而得到总体的极限值.这意味着我们可以对极限进行换元以简化计算.

上面两个定理的证明较为繁琐,因此你不必掌握它们的证明方法.总之,极限运算(在我们目前能接触到的函数中)是十分符合常理的.

两个重要极限

在日后的学习中,你经常会遇到自然常数 e . 它是由下面的式子定义的.

Definition 0A.1.6 自然常数

自然常数 e 定义为

$$e = \lim_{x \rightarrow +\infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x$$

与我们在前面定义的极限不同的是,这里的 $x \rightarrow +\infty$ 表示 x 趋向于正无穷大,而整个式子将趋向于定值 e .

关于其独特而重要的性质,主要体现在日后微积分的应用中,我们将在到时进行详细叙述.

另一个重要的极限是关于三角函数的.这一极限的存在将在三角函数的微积分中发挥重要作用.

Theorem 0A.1.7 重要极限II

我们有

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

Proof.

相信你应当在初中学习三角函数时知道

$$\sin x < x < \tan x, \forall x \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right)$$

稍作变形即可得到

$$\cos x < \frac{\sin x}{x} < 1$$

由于 $\lim_{x \rightarrow 0} \cos x = 1$ (因为 $\cos x$ 是连续函数),因而根据夹逼定理可得

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

Hint.

严格来说,上述证明有循环论证之嫌,这取决于我们定义三角函数的方式.避免这样的逻辑问题的方式是采取复分析的方法定义三角函数,不过这显然超出了我们的知识水平.如果你对这一问题感兴趣,可以自行查阅相关资料.

0A.2 导数

导数的定义

应该说,前一节的内容都是非必须的,只是让你对导数所涉及的极限运算有一个大致的认

识.或者更确切地说,这一章节的内容都是为了让你对微积分有一个简单的,偏向直观的了解,而非与那些性质古怪的函数打交道.

Hint.

初等函数(即本书所讨论的绝大多数函数)都是光滑的.这在图像上表现为一条“看起来”光滑的曲线,不仅连续,而且没有粗糙的折点.一个函数光滑意味着它具有良好的性质,我们可以不加考虑地对它进行求导,无需担心可能出现的差错或意外.

正如前言中所说,人们是从物体的运动状态开始研究微积分的.在初中时,你应当学过简单的运动学知识:在一段时间 t 内,物体运动的距离³ x 与 t 之比就是它在这段时间内的平均速度 v ,即

$$v = \frac{x}{t}$$

我们让这段时间从某一时间点 t_0 开始,并结束于 $t_0 + \Delta t$,在这段时间内物体运动的距离为 Δx .于是这段时间内的平均速度为

$$\bar{v} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

为了考虑物体在某一时间点 t_0 时的运动状态,我们尝试用求极限的方式求出 t_0 时的速度的极限值.令 Δt 越来越小.在此过程中,物体的平均速度 \bar{v} 应当趋近于某一定值,这就是某一时间 t_0 时该物体的瞬时速度 v_0 ,可以记为

$$v_0 = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

某一时间 t_0 的瞬时速度 v_0 等于当 Δt 趋近于0时($t_0, t_0 + \Delta t$)时间段内的运动距离 Δx 与 Δt 之比值的极限.我们知道,速度即为运动距离对时间的变化率.上面的叙述就可以引出导数的(浅显而形象的)定义.

Definition 0A.1.1 导数

函数 $y = f(x)$ 在 $x = x_0$ 处的导数定义为

$$f'(x_0) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x}$$

在各点处的 $f'(x_0)$ 亦可以构成一个新的函数,这一函数 $f'(x)$ 记为 $f(x)$ 的导函数.今后,我们说某一函数的导数,一般就指其导函数.

上述的介绍难免有些粗略而晦涩.如果你想对高等数学的内容有更加深入的了解,笔者建议你阅读普林斯顿微积分读本以获得对微积分的初步认识,然后再阅读各种高等数学书籍.

常见函数的导数

³准确而言应当是位移.此处我们假定物体做直线运动,因而位移就与距离的数值相同.

接下来,我们将从定义出发推导一些函数的导函数.首先是简单的幂函数.

Problem P.0A.2

求函数 $f(x) = x$ 的导函数.

Derivation.

我们有

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{x + \Delta x - x}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} 1 = 1$$

因此 $f(x) = x$ 的导函数为 $f'(x) = 1$.

需要注意的是,上述极限中的变量为 Δx ,而 x 是一个固定的值.我们所做的事实上是对每个给定的 x (视作常数)求出此时的导数值,然后将所有 x 对应的导数值合并成一个导函数.上面的式子把这两个过程合并在了一起,而你应当清楚地了解 x 和 Δx 各自的含义.

Problem P.0A.3

求函数 $f(x) = x^2$ 的导函数.

Derivation.

同样地,我们有

$$\begin{aligned} f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(x + \Delta x)^2 - x^2}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{2x\Delta x - (\Delta x)^2}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (2x + \Delta x) = 2x \end{aligned}$$

因此 $f(x) = x^2$ 的导函数为 $f'(x) = 2x$.

在微积分被发明出来的一段时间内,导数并没有经由极限这一概念进行严格定义.Bishop Berkeley把 Δx 称作“消逝的量的鬼魂”,因为它既可以作为除数,又在最后作为无穷小量被舍弃.这一困境在Cauchy提出极限的概念之后才得以解决.现在我们知道,我们从来都没有把 Δx 看作是0,只是考察整个式子在 $\Delta x \rightarrow 0$ 时所趋近的值.只不过大部分时候由连续函数的性质,我们可以在最后把 $\Delta x = 0$ 代入以方便地得到最终的结果.这和直接令 $\Delta x = 0$ 是有本质区别的.

Problem P.0A.4

求函数 $f(x) = \frac{1}{x}$ 的导函数.

Derivation.

我们有

$$\begin{aligned}f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{x + \Delta x} - \frac{1}{x}}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{x - (x + \Delta x)}{x(x + \Delta x)} = - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{x^2 + x\Delta x} \\&= -\frac{1}{x^2}\end{aligned}$$

于是 $f(x) = \frac{1}{x}$ 的导函数为 $f'(x) = -\frac{1}{x^2}$.

Problem P.0A.5

求函数 $f(x) = \sqrt{x}$ 的导函数.

Derivation.

我们有

$$\begin{aligned}f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sqrt{x + \Delta x} - \sqrt{x}}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(x + \Delta x) - x}{(\sqrt{x + \Delta x} + \sqrt{x}) \Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{x + \Delta x} + \sqrt{x}} \\&= \frac{1}{2\sqrt{x}}\end{aligned}$$

于是 $f(x) = \sqrt{x}$ 的导函数为 $f'(x) = \frac{1}{2\sqrt{x}}$.

经过总结与归纳(严格的证明需要用到广义二项展开,这里就不再介绍),我们可以得出幂函数 $f(x) = x^a$ 的导函数的通式.

Theorem 0A.2.2 幂函数的导数

幂函数 $f(x) = x^a (a \in \mathbb{R})$ 的导函数为 $f'(x) = ax^{a-1}$.

接下来是常见的三角函数.

Problem P.0A.6

求函数 $f(x) = \sin x$ 的导函数.

Derivation.

根据简单的和差角公式,我们可以得到

$$\begin{aligned}f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin(x + \Delta x) - \sin x}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin x \cos \Delta x + \sin \Delta x \cos x - \sin x}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin x(1 - \cos \Delta x)}{\Delta x} + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\cos x \sin \Delta x}{\Delta x}\end{aligned}$$

现在我们分别处理这两个极限.我们有

$$\begin{aligned}\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1 - \cos \Delta x}{\Delta x} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(1 - \cos \Delta x)(1 + \cos \Delta x)}{\Delta x (1 + \cos \Delta x)} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1 - \cos^2 \Delta x}{\Delta x (1 + \cos \Delta x)} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin \Delta x}{\Delta x} \cdot \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin \Delta x}{1 + \cos \Delta x} \\&= 1 \cdot 0 = 0\end{aligned}$$

而后一项即为我们在前面所述的重要极限.因此有

$$f'(x) = \sin x \cdot 0 + \cos x \cdot 1 = \cos x$$

于是 $f(x) = \sin x$ 的导函数为 $f'(x) = \cos x$.

Problem P.0A.7

求函数 $f(x) = \cos x$ 的导函数.

Derivation.

方法是与正弦函数完全一致的.我们有

$$\begin{aligned}f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\cos(x + \Delta x) - \cos x}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\cos x \cos \Delta x - \sin \Delta x \sin x - \cos x}{\Delta x} \\&= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\cos x(1 - \cos \Delta x)}{\Delta x} - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin x \sin \Delta x}{\Delta x} \\&= -\sin x\end{aligned}$$

于是 $f(x) = \cos x$ 的导函数为 $f'(x) = -\sin x$.

最后是指数函数与对数函数.这两类函数相比前面的两类函数则略为复杂.

Problem P.0A.8

求函数 $f(x) = a^x (a > 0)$ 的导函数.

Derivation.

按照定义,我们有

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a^{x+\Delta x} - a^x}{\Delta x} = a^x \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

后面的极限值看起来是一个较难处理的函数.我们可以做换元 $t = a^{\Delta x} - 1$, 这样就有 $\Delta x = \log_a(t + 1)$. 于是我们有

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a^{\Delta x} - 1}{\Delta x} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{t}{\log_a(t + 1)} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{\log_a(1 + t)^{\frac{1}{t}}}$$

注意到这和我们定义的自然常数的相似性.因此,可以再令 $s = \frac{1}{t}$, 于是

$$\lim_{t \rightarrow 0} (1 + t)^{\frac{1}{t}} = \lim_{s \rightarrow 0} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = e$$

因此

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a^{\Delta x} - 1}{\Delta x} = \frac{1}{\log_a e} = \ln a$$

于是 $f(x) = a^x$ 的导函数为 $f'(x) = a^x \ln a$. 特别地, 当 $a = e$ 时, 就有 $f(x) = f'(x) = e^x$. 这也是自然常数体现出的特殊性质之一.

Problem P.0A.9

求函数 $f(x) = \log_a x (a > 0)$ 的导函数.

Derivation.

我们有

$$\begin{aligned} f'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\log_a(x + \Delta x) - \log_a x}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{x} \cdot \frac{x}{\Delta x} \cdot \log_a \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{x} \log_a \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^{\frac{x}{\Delta x}} \\ &\stackrel{u = \frac{\Delta x}{x}}{=} \frac{1}{x} \lim_{u \rightarrow 0} \log_a(1 + u)^{\frac{1}{u}} \\ &= \frac{\log_a e}{x} = \frac{1}{x \ln a} \end{aligned}$$

于是 $f(x) = \log_a x$ 的导函数为 $f'(x) = \frac{1}{x \ln a}$. 特别地, 当 $a = e$ 时 $f(x) = \ln x, f'(x) = \frac{1}{x}$.

导(函)数的运算法则

导函数的运算法则是十分重要且基础的工具.它让我们从简单的函数出发直接推出复杂函数的导函数,而无需通过定义求导.这避免了繁琐的极限运算.事实上,即使不清楚初等函数的导函数的由来,我们仍然可以通过记忆它们的导函数,再通过导函数的运算法则求出许多函数的导函数.

Theorem 0A.1.2

导函数的运算法则主要有以下几条.

i. 导数的加减法

如果 $h(x) = f(x) \pm g(x)$,那么 $h'(x) = f'(x) \pm g'(x)$.

ii. 导数的乘法

如果 $h(x) = f(x)g(x)$,那么 $h'(x) = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$.

iii. 导数的除法

如果 $h(x) = \frac{f(x)}{g(x)}$,那么 $h'(x) = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{(g(x))^2}$

iv. 导数的复合

如果 $h(x) = f(g(x))$,那么 $h'(x) = f'(g(x)) \cdot g'(x)$.

以下是这些运算法则的简单说明.

Proof.

导函数的加减法是容易理解的.

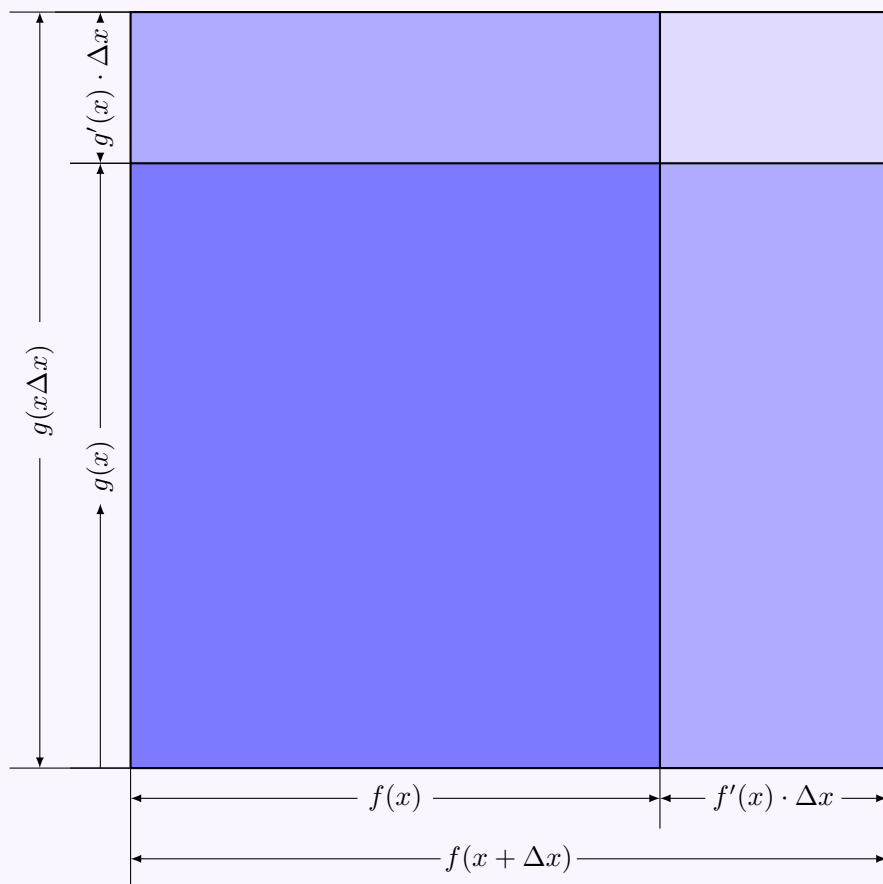
为了说明导数的乘法,我们考虑如下变换.

$$\begin{aligned} & h(x + \Delta x) - h(x) \\ &= f(x + \Delta x)g(x + \Delta x) - f(x)g(x) \\ &= (f(x + \Delta x) - f(x) + f(x))(g(x + \Delta x) - g(x) + g(x)) - f(x)g(x) \\ &= (f(x + \Delta x) - f(x))(g(x + \Delta x) - g(x)) \\ &\quad + f(x)(g(x + \Delta x) - g(x)) + g(x)(f(x + \Delta x) - f(x)) \end{aligned}$$

因此我们有

$$\begin{aligned} h'(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{h(x + \Delta x) - h(x)}{\Delta x} \\ &= f(x)g'(x) + f'(x)g(x) + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta x \cdot \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \cdot \frac{g(x + \Delta x) - g(x)}{\Delta x} \\ &= f(x)g'(x) + f'(x)g(x) + f'(x)g'(x) \cdot \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta x \\ &= f(x)g'(x) + f'(x)g(x) \end{aligned}$$

这一推导还有一个形象一些的理解.



可以看到, $h(x + \Delta x)$ 相比 $h(x)$ 增加的部分即为图中的三个淡色的长方形的部分.它们的面积分别为 $f(x)g'(x)\Delta x$, $f'(x)g(x)\Delta x$ 和 $f'(x)g'(x)(\Delta x)^2$.当 $\Delta x \rightarrow 0$ 时,由于最后一项含有两个 Δx ,因此是相比前两项是可以忽略的无穷小量.这样与 Δx 做比之后求极限即可得到结果.

而复合函数的链式求导法则可以简单地解释如下.例如函数 $y = h(x)$ 由函数 $y = f(u)$, $u = g(x)$ 复合而成.粗略而言,导数总是变化率,因此给定增量 Δx 后,首先被函数 $u = g(x)$ 作用,增量放大了 $g'(x)$ 倍,即

$$\frac{\Delta u}{\Delta x} \approx g'(x)$$

然后 Δu 又在 $f(u)$ 的作用下被放大了 $f'(u)$ 倍,即

$$\frac{\Delta y}{\Delta u} \approx f'(u)$$

于是整体地看, Δx 在复合函数 $y = f(g(x))$ 的作用下被放大了

$$f'(u)g'(x)$$

倍,即

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} \approx f'(u)g'(x) = f'(g(x)) \cdot g'(x)$$

这就是链式法则的直观解释.上述等号是可以通过极限的知识进行严格证明的,这里就不再详细讨论了.

导数的除法规则可以由链式法则和乘法规则共同推出.具体而言,你可以根据链式法则先求出 $\frac{1}{g(x)}$ 的导数为 $-\frac{g'(x)}{(g(x))^2}$, 然后根据乘法规则即可得出最终的结果.

我们来看一些简单的例题以巩固前面所学的知识.

Exercise E.0A.1

求函数 $f(x) = e^x(\sin x + \cos x)$ 的导函数.

Solution.

$f(x)$ 可以看作是由 $g(x) = e^x$ 和 $h(x) = \sin x + \cos x$ 相乘得到.因此

$$f'(x) = e^x(\sin x + \cos x) + e^x(\cos x - \sin x) = 2e^x \cos x$$

Exercise E.0A.2

求函数 $f(x) = \ln(x^2 + 1)$ 的导函数.

Solution.

$f(x)$ 可以看作是 $g(u) = \ln u$ 和 $u = h(x) = x^2 + 1$ 复合而成.因此

$$f'(x) = \frac{1}{u} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 + 1}$$

Exercise E.0A.3

求函数 $f(x) = x^x$ 的导函数.

Solution.

注意到 $f(x) = x^x = e^{x \ln x}$. 因此可以将其视作复合函数,就有

$$f'(x) = e^{x \ln x} \cdot (\ln x + 1) = x^x (\ln x + 1)$$

接下来,我们将讨论在微积分中的一个重要的概念:微分.

0A.3 微分

无穷小量与微分

顾名思义,无穷小量就是以0为极限的变量.

Definition 0A.3.1 无穷小量

假定变量 y 与变量 x 具有函数关系 $y = f(x)$,又 $x \rightarrow a$ 时 $y \rightarrow 0$,则称此时的 y 为无穷小量.

例如,当 $x \rightarrow 0$ 时 $x^2, \ln(1+x), \sin x, 1 - \cos x$ 等等均为无穷小量.正如我们在讨论导数时总是说到两个无穷小量的比一样,微分和导数之间可以通过无穷小量进行联系.

我们考虑函数 $y = f(x)$ 在 $x = x_0$ 处的导数.它的定义是

$$f'(x_0) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x}$$

容易看出,当 $\Delta x \rightarrow 0$ 时因变量 y 的增量 $\Delta y = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)$ 满足

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta y = 0$$

这是由 $y = f(x)$ 在 x_0 处的连续性保证的.因此 Δy 也是一个无穷小量.于是我们有

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = f'(x_0)$$

我们进一步考虑在 Δx 向0趋近的过程中, $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ 与其极限值 $f'(x_0)$ 的差值.令

$$\eta(\Delta x) = \frac{\Delta y}{\Delta x} - f'(x_0)$$

显然地, $\eta(\Delta x)$ 也是一个无穷小量.我们对上式移项即可得

$$\Delta y = f'(x_0) \cdot \Delta x + \eta(\Delta x) \Delta x$$

第二项是比 Δx 更高阶的无穷小量(这意味着它与 Δx 之比仍为无穷小量).因此,我们可以将其记作 $o(\Delta x)$.这样就得到了微分的定义.

Definition 0A.3.2 微分

设函数 $y = f(x)$ 在 $x = x_0$ 处附近有定义.如果存在常数 A 使得

$$f(x_0 + \Delta x) - f(x_0) = A\Delta x + o(\Delta x) \quad (\Delta x \rightarrow 0)$$

那么称 $y = f(x)$ 在 $x = x_0$ 处可微,并把 $A\Delta x$ 称作 y 在 $x = x_0$ 处的微分,记作 dy .

³这里的 \mapsto 代表映射.你可以简单地认为这代表了函数关系 $y = f(x)$.

特别地,对于函数 $y = x$ 而言, $dx = \Delta x$.因此我们常常把微分中的 Δx 记作 dx .这样就有

$$dy = d(f(x)) = f'(x)dx$$

成立.因此,微分 dy 事实上代表了一个无穷小量,它与自变量的无穷小量 dx 可以通过求导而联系在一起⁴.

正因如此,求导可以视作对两个微分求商的结果,即

$$\frac{dy}{dx} = f'(x)$$

这也是求导被称作“微商”的原因.因此,对函数 $f(x)$ 求导的记号有时也可以写作 $\frac{df(x)}{dx}$.

一阶微分的形式不变性

引入微分这一概念可以方便地帮助我们考察无穷小量之间的关系,进而方便地求出导数.而一阶微分是可以相互随意替换的.这就是一阶微分的形式不变性.

Theorem 0A.3.3 一阶微分的形式不变性

考虑函数 $y = f(x)$ 与 $z = g(y)$,那么变量 z 与变量 x 有复合函数关系 $z = g(f(x))$.根据复合函数的求导法则有

$$dz = g'(f(x))f'(x)dx$$

又因为 $dy = f'(x)dx$,因此

$$dz = g'(f(x))dy = g'(y)dy$$

这和直接对 $z = g(y)$ 微分的结果是相同的.因此,无论 y 是作为联系 z 和 x 的中间变量还是自己作为自变量,都有微分关系 $dz = g'(y)dy$ 成立.这就是一阶微分的形式不变性.

这就是说,一阶微分之间的关系可以任意地互相代入;或者更直接地说,对一个等式两边求微分后等式仍然成立.我们仍然以E.0A.3中的函数为例向你说明这一点.

Solution.

我们有变量关系 $y = x^x$.两边取对数后,这关系仍然成立,于是可以得到

$$\ln y = x \ln x$$

左边微分可得 $d(\ln y) = \frac{1}{y}dy$,右边微分可得 $d(x \ln x) = 1 + \ln x$.于是

$$\frac{dy}{y} = (1 + \ln x) dx$$

⁴对于一元函数而言,可导和可微是等价的,而对于多元函数则并非如此.我们将在介绍多元函数时对此进行详细解释.

于是

$$\frac{dy}{dx} = y(1 + \ln x) = x^x(1 + \ln x)$$

除此之外,我们还可以对隐函数求导.

Exercise E.0A.4

求 $x^2 + xy + y^2 = 1$ 确定的隐函数 $y = f(x)$ 的导函数.结果中可以出现 x, y .

Solution.

将 y 视作 x 的函数 $y = f(x)$,那么

$$x^2 + xy + y^2 = x^2 + xf(x) + (f(x))^2$$

再将上面的整个式子记作 z , z 也与 x 有函数关系.因此

$$dz = (2x + xf'(x) + f(x) + 2f(x)f'(x)) dx$$

又因为 $dy = f'(x)dx$,于是就有

$$dz = 2xdx + xdy + ydx + 2ydy = (2x + y)dx + (2y + x)dy$$

又因为题中有 $z = 1$,于是 $dz = 0$,于是

$$(2x + y)dx + (2y + x)dy = 0$$

于是

$$f'(x) = \frac{dy}{dx} = -\frac{2x + y}{2y + x}$$

总之,在实际应用中可以灵活地运用一阶微分的形式不变性来对变量进行替换.

0B 多元函数微分学

本节的内容相当重要.一方面,这应当是你第一次接触多元函数这一概念,它比我们一直以来所学习的一元函数更加复杂;;另一方面,在物理化学的学习中遍布多元函数,它们之间也有相当复杂的关系,而传统的物理化学书籍中并没有对这些数学关系以及方法进行介绍.因此,笔者希望你能在阅读本节的内容后有所收获.

0B.1 多元函数

多元函数的定义

不同于一元函数,多元函数接受多个自变量的值,并将其映射为一个因变量.例如平面上一点 $P(x, y)$ 到原点 $O(0, 0)$ 的距离 d 就是以 x, y 为自变量的多元函数

$$d = f(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2}$$

在定义多元函数之前,我们需要一种合适的方法描述这些自变量.不难想到,有序的数组

$$(x_1, \cdots, x_n)$$

就是一个合适的方法.特别的,这也可以作为 n 维空间中一个点的坐标.

Definition 0B.1.1 记号: \mathbb{R}^n

全体 n 元有序实数组构成的集合记为 \mathbb{R}^n ,即

$$\mathbb{R}^n = \{(x_1, \cdots, x_n) : x_1, \cdots, x_n \in \mathbb{R}\}$$

正如实数集 \mathbb{R} 可以代表数轴上的所有点一样,在几何上, \mathbb{R}^n 包含了 n 维空间中的所有点.

我们给出多元函数的正式定义.

Definition 0B.1.2 多元函数

设集合 $D \subseteq \mathbb{R}^n$.如果对于 D 中任意的有序实数组 (x_1, \cdots, x_n) ,按照一定的规则 f ,都有唯一的 $u \in \mathbb{R}$ 与之对应,则称 f 是定义在 D 上的 n 元函数.

二元函数的极限⁵

与一元函数类似,多元函数也有极限的概念.我们以二元函数为例定义其极限.

⁵由于多元函数的性质都是类似的,因此在本节中我们以二元函数为例进行学习.

Definition 0B.1.3 二元函数的极限

当自变量 (x, y) 无限接近某一定点 (x_0, y_0) 时,如果二元函数 $f(x, y)$ 能无限接近于某一定值 l ,则称 $f(x, y)$ 在点 (x_0, y_0) 处的极限为 l ,记作

$$\lim_{(x,y) \rightarrow (x_0,y_0)} f(x, y) = l$$

可以看出,我们只不过把 x 趋近于 a 替换成了 (x, y) 趋近于 (x_0, y_0) ,而其余的定义均与一元函数的极限保持一致.

Hint.

严谨地说,这里的无限接近实际上应当是以任意路径无限接近.不同于数轴上只能以一种方式接近,在多维空间中接近一个点可以有多种路径和方式,而多元函数极限的存在要求这些接近方式所得出的极限值都相等,才能保证总体极限的存在.

不过,我们遇到的函数大多性质良好,不会出现这样的情况.因此,你无需担心这一点,同样地对二元函数的极限有简单认识即可.

同样地,我们可以由极限的概念推出连续的概念.

Definition 0B.1.4 连续函数

如果二元函数 $f(x, y)$ 在某一点 (x_0, y_0) 有定义,并且

$$\lim_{(x,y) \rightarrow (x_0,y_0)} f(x, y) = f(x_0, y_0)$$

则称 $f(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 处连续.特别地,如果 $f(x, y)$ 在定义域上每一点都连续,则称其为定义域上的连续函数.

二元函数的极限运算法则与一元函数的极限完全相同,在此就不作介绍了.

0B.2 偏导数与全微分

偏导数与偏微分

研究多元函数的一个自然的想法是研究各个变量分别对函数值的影响.所谓分别,应当固定其余变量不变,只研究函数值与某一个变量的变化关系(即变化率).由此,我们可以采取与一元函数的导数类似的方法定义多元函数的偏导数.

Definition 0B.2.1 二元函数的偏导数

设二元函数 $z = f(x, y)$ 在点 (x_0, y_0) 附近有定义.固定 $y = y_0$,则称极限(假定其存在)

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x, y_0) - f(x_0, y_0)}{\Delta x}$$

为 $z = f(x, y)$ 在点 (x_0, y_0) 处对 x 的偏导数,记作

$$f_x(x_0, y_0) \quad \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x}$$

符号 ∂ 意为partial,你可以自行选择一种方式识读它.

类似地,如果在定义域上的任意一点都存在对 x 的偏导数,那么可以定义对 x 的偏导函数,记作

$$f_x(x, y) \quad \text{或} \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$$

可以看出,偏导数的本质仍然是一元函数的导函数,只需将其它变量视作常数,目标变量视作自变量后运用一元函数的求导方法即可得出多元函数的偏导数.

对偏导函数(本质上仍然是一个二元函数)求导,即可得到二元函数的二阶偏导数.

Definition 0B.2.2 二元函数的二阶偏导函数

二元函数 $f(x, y)$ 的二阶偏导函数有如下几种情形.

$$f_{xx}(x, y) = \frac{\partial f_x(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2}$$

$$f_{yy}(x, y) = \frac{\partial f_y(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2}$$

$$f_{xy}(x, y) = \frac{\partial f_x(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}$$

$$f_{yx}(x, y) = \frac{\partial f_y(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$$

上面的后两个函数区别在于求偏导的顺序不同.事实上,我们有如下定理联系两者的关系.

Definition 0B.2.3 二阶混合偏导函数

如果在某一区域 D 上, $f(x, y)$ 的两个二阶偏导函数 $f_{xy}(x, y)$ 和 $f_{yx}(x, y)$ 存在且连续,那么它们在 D 上必然相等,即

$$f_{xy}(x, y) = f_{yx}(x, y) \quad \forall (x, y) \in D$$

定理的证明较为繁琐,因此略去.上述的函数存在且连续的要求在我们讨论的范畴内很容易满足,因此可以广泛地应用这一结论.这一定理在我们后面的学习中十分重要.

全微分

我们已经在微分一节中讨论了无穷小量之间的关系.在那时我们说在定点 $x = x_0$ 附近的因变量增量 Δy 与自变量增量 Δx 满足线性关系 $\Delta y = f'(x_0) \Delta x$.同样地,我们也希望将多元函数 $z = f(x, y)$ 在某一定点 (x_0, y_0) 附近的增量 Δz 表示成两个因变量增量 Δx 和 Δy 的线性组合.这就引出了全微分的概念.

Definition 0B.2.4 二元函数的全微分

设函数 $z = f(x, y)$ 在某一定点 (x_0, y_0) 附近有定义.如果 $z = f(x, y)$ 的增量

$$\Delta z = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0)$$

满足

$$\Delta z = A\Delta x + B\Delta y + o(\rho) \quad \rho = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2} \rightarrow 0$$

其中 A, B 为常数,那么 $z = f(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 处可微,并将 $A\Delta x + B\Delta y$ 称作 $z = f(x, y)$ 在此处的全微分,记作

$$dz = A\Delta x + B\Delta y$$

与一元函数的微分类似,上式更常见的被写作 $dz = Adx + Bdy$.

同样地,全微分和偏导数也存在联系.

Theorem 0B.2.5 全微分与偏导数的关系

二元函数 $z = f(x, y)$ 的全微分满足

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

即0B.2.4中的 A, B 分别等于函数在 (x_0, y_0) 处对 x 和对 y 的偏导数.

对于初等函数而言,在定义域内只要偏导数存在就一定可微.0B.2.5将各个自变量对因变量的贡献联系在一起,是一个十分重要的式子.

复合函数微分法

我们现在给出对二元复合函数求偏导数的方法.

Theorem 0B.2.6 复合函数求偏导法

设函数 $u = \phi(x, y)$, $v = \psi(x, y)$ 以及 $z = f(u, v)$, 则复合函数 $z = f(\phi(x, y), \psi(x, y))$ 满足⁶

$$\begin{aligned}\frac{\partial z}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial z}{\partial y} &= \frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\end{aligned}$$

Proof.

我们仍采用较为容易理解的方式阐述上述定理. 考虑 x 的增量 Δx , 那么相应的 u 的增量满足

$$\Delta u \approx \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x$$

同样地, v 的增量满足

$$\Delta v \approx \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x$$

而 u, v 的增量引起 z 的增量为

$$\Delta z \approx \frac{\partial f}{\partial u} \Delta u + \frac{\partial f}{\partial v} \Delta v$$

将前面的两个式子代入其中就有

$$\Delta z = \left(\frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right) \Delta x$$

这就可以得出

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

对 y 亦是同理. 在不引起混淆的情况下, $\frac{\partial f}{\partial u}$ 也可以写作 $\frac{\partial z}{\partial u}$.

所谓不引起混淆的情况, 可以由下面这个例子进行说明.

Problem P.0B.1

设函数 $u = \phi(x, y)$ 和 $z = f(u, y)$. 求复合函数 $z = f(\phi(x, y), y)$ 对 y 的偏导数 $\frac{\partial z}{\partial y}$.

Solution.

乍一看, 我们可以令 $v = y$ 从而代入0B.2.6的公式, 得到

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial z}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial z}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial y}$$

⁶假定相应的偏导数均存在.

这显然是有问题的:等式的左右两端消去 $\frac{\partial z}{\partial y}$ 竟然可以得到 $\frac{\partial z}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} = 0$.问题出在哪里呢?

事实上,左边的 $\frac{\partial z}{\partial y}$ 表示 z 以 x, y 作为自变量时 z 对 y 的偏导数.考虑偏导数的定义,在对 y 求偏导时将 x 视作定值,因此可以表示为

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

而右边的 $\frac{\partial z}{\partial y}$ 表示 z 以 u, v 为自变量时 z 对 v 的偏导数.由于 $v = y$,于是这实际上是 z 以 u, y 为自变量时 z 对 y 的偏导数.求此偏导数时,将 u 视作定值,因此可以表示为

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

这样就可以得到

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

这一结论在之后也将经常用到.

Definition 0B.2.7 偏导数的另一种记号

在变量之间具有复杂的复合函数关系时,求偏导数时需要注明固定的自变量.例如

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

表示固定 y 时 z 对 x 的偏导数,亦即因变量为 z ,自变量为 (x, y) 时构成的函数 $z = f(x, y)$ 对 x 的偏导数.

一阶全微分的形式不变性

与一阶微分具有的形式不变性相似的,我们还有一阶全微分的形式不变性.

Theorem 0B.2.8 一阶全微分的形式不变性

设函数 $z = f(u, v)$, $u = \phi(x, y)$, $v = \psi(x, y)$ 有连续的一阶偏导数,则复合函数

$$z = f(\phi(x, y), \psi(x, y))$$

在给定点 (x, y) 处的微分仍然满足

$$dz = f_u du + f_v dv$$

而不论 u, v 作为中间变量还是自变量.

Chapter 1 气体

欢迎来到物理化学的世界!⁷

在这里,你即将与一群“自由散漫”的气体分子展开一场充满哲学意味的对话.是的,它们看似毫无纪律(毕竟连分子间作用力都懒得维持),但正是这些“懒汉”构成了人类理解热力学与物质世界的完美起点.如果你曾对着一只气球发呆,疑惑它为何越吹越大却不会爆炸;或者试图和17世纪的人们一样因为痴迷热气球旅行而试图弄清楚烧热的气体为什么会带你飞向蓝天,那么本章将解答你的(至少是一部分)疑惑.

气体,这个看似“稀薄透明”的章节,实则藏着一部人类与自然法则斗智斗勇的史诗.从波义耳在17世纪用简陋的汞柱实验发现压强与体积的反比关系,到焦耳为了测热功当量差点烧穿实验室的桌子,科学家用鲜血(好吧,主要是汞蒸气),汗水和咖啡因,硬生生从混乱的分子运动中提炼出了秩序.

在本章,你将见证理想气体如何用一句简洁的 $pV = nRT$ 统治教科书,却在现实中被van der Waals方程无情揭穿“完美人设”;温度的本质是分子运动的速度快慢,而压强不过是它们对容器壁的集体“拍打抗议”.当然,我们也会严肃讨论(至少假装严肃):为什么研究气体像驯服一群喝醉的蜜蜂?为何“理想气体”在现实中(也许)的唯一用途,是让考试题看起来不那么绝望?以及,当你在实验室里手抖打翻液氮罐时,气体如何瞬间从“理论模型”变成“职场危机”……

最后,请记住:气体虽轻,但它的故事重若千钧.它是热力学的序章,统计力学的新手村,更是你理解物理化学的入门课.毕竟,如果连这群“自由奔放”的分子都搞不定,后面的液体,固体大概会联名要求你再好好学学了.

盖好瓶塞,检查好气密性,调整好气压——我们的分子冒险,现在开始.

⁷本书的章节导言均由DeepSeek生成.

1A 理想气体*⁸

几百年前的人们在艰苦而简陋的实验室里通过日复一日的测定建立了一套定量描述气体的定律.这些定律最终都指向我们所熟知的理想气体定律.不过在此之前,我们需要学习如何描述气体.

1A.1 状态函数

顾名思义,状态函数是以“状态”为自变量的函数⁹.如果两个物体具有相同的状态,那么它们的一些物理性质也应当相同.因此,状态函数可以定量的描述系统的状态.我们将在后面的学习中更进一步地了解各种状态函数.

在本章,我们只需知道表征气体系统状态的变量包括物质的量 n ,压强 p ,温度 T 和体积 V .如果气体是由多种物质混合而成的,那么我们还需要各个组分的物质的量.

物质的量和体积都是我们熟知的,在这里我们主要对压强和温度进行简单的讨论.

Definition 1A.1.1 压力与压强

压力(compressive force)是物体间相互挤压而垂直作用在物体表面的一种弹性力,其作用效果用压力除以受力面积表示,称为**压强(pressure)**,用字母 p 表示.

上述名词在不同地方略有不同.在研究气体时,我们提到气体的压力通常就指它的压强,是由于大量气体分子撞击器壁所产生的持续且稳定的力造成的.

我们所说的器壁并非特指盛装气体的容器.它可以是任何限制气体运动的物体.你感受不到大气对你的压力也许只是因为你的身体里也有气体,不是因为你不是器壁.

Definition 1A.1.2 压力的单位,标准压力

压力的SI(国际单位制)单位为帕斯卡(Pa),定义为 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

此外,常用的单位有kPa,bar等.我们有

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

定义压力1 bar为**标准压力**,记作 p^\ominus .

相比于压力,我们对温度的认识也许更粗浅一些.考虑我们感受温度或者温度计测定温度的方式,都是与被测物体直接接触,通过热交换判断物体的冷热程度.因此,温度可以被简单地作为当两个物体接触时,热量传递方向的判据:总是从温度高的物体传向温度低的物体.

⁸标*的内容表示你应该在第一次学习物理化学时(或者更应试地说,参加初赛之前)掌握.

⁹我们将在2A中给出更加明确的定义.

Definition 1A.1.3 温度的单位,温标

温标是标定温度大小的方式.

我们常用摄氏温标(单位为 $^{\circ}\text{C}$)或热力学温标(单位为 K)描述物体的温度.它们之间有如下换算关系

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15$$

其中 T 和 θ 分别表示同一温度在热力学温标和摄氏温标下的温度.

Hint.

在2A.2中,我们将基于热力学第零定律对温度和热的定义做更详细的讨论.

在1B.1.4中,我们将基于分子动理论提出第一种温标,即理想气体温标.在3D.1.1中,我们将基于热力学第二定律提出第二种温标,即上面所述的热力学温标,并证明热力学温标和理想气体温标实际上是等价的.

1A.2 理想气体状态方程

状态方程

原则上,我们可以用1A.1中提到的四个量 n, p, T, V 表示组分单一的气体的状态.然而,大量的实验表明,给定其中的三个量,第四个量也就随之确定了.也就是说,经验告诉我们这四个量之间存在一定的关系.我们把它称作状态方程.

Definition 1A.2.1 状态方程

状态方程是这样的一个方程,它描述了物质的各个状态函数之间存在的等量关系.例如,关于 n, p, T, V 四个状态函数的状态方程具有通式 $p = f(n, T, V)$ 或 $V = f(n, p, T)$,等等.

描述气体的经验定律和理想气体状态方程

人们对于气体的研究由来已久,也提出了很多经验定律(如前言所说,多半是为了热气球旅行).你也许在普通化学的学习中已经见过它们,不过我们还是在此加以罗列(虽然,在你掌握理想气体状态方程后,你不记得其中的任何一个也没关系).

Theorem 1A.2.2 描述气体的经验定律

1. Boyle–Mariotte定律

定温定量下气体的体积与压力成反比,即

$$pV = C$$

其中 C 为常数,下同.

2. Charles–Gay-Lussac定律

定量定压下气体的体积和温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = C$$

以及,定量定容下气体的压力和温度成正比,即

$$\frac{p}{T} = C$$

3. Avogadro原理

定温定压下气体的体积和物质的量成正比,即

$$\frac{V}{n} = C$$

1A.2.2.1和**1A.2.2.2**作为经验定律都是有限制的,它们在 $p \rightarrow 0$ 时才严格地成立.不过,在一般条件下(例如大气压),它们也能很好地符合气体的行为.

对上述几个式子进行适当的变换(尽管并不严谨)即可得到 $\frac{pV}{nT} = C$.定义式中的常数为气体常数 R ,我们就得到了理想气体状态方程.

Theorem 1A.2.3 理想气体状态方程

当压力趋于0时,对所有气体都有状态方程

$$pV = nRT$$

Proof.

我们刚才说的”并不严谨”是指把**1A.2.2.2**和**1A.2.2.3**直接相乘得到

$$\frac{pV}{nT} = C \tag{1}$$

尽管这一步看似合理,但是却忽略了各个定律不同的使用范围.Charles定律要求定量定容,而Avogadro原理要求定温定压.(1)的得出自然有不合理之处.

这里,我们采用一种更加严谨的,也更加”数学”的方式进行推导.

对状态方程的一般式

$$V = f(n, p, T) \tag{2}$$

全微分可得

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} dn + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p} dT \quad (3)$$

根据Avogadro原理,定温定压下气体的体积和物质的量成正比,即 $V = C_1 n$.于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} = C_1 = \frac{V}{n} \quad (4)$$

根据Boyle–Mariotte定律,定温定量下气体的体积与压力成反比,即 $pV = C_2$,于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_2}{p} \right) = -\frac{C_2}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (5)$$

根据Charles–Gay-Lussac定律,定量定压下气体的体积和温度成正比,即 $V = C_3 T$,于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p} = C_3 = \frac{V}{T} \quad (6)$$

将(4)(5)(6)代入(3)中有

$$dV = \frac{V}{n} dn - \frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT \quad (7)$$

移项积分可得

$$\ln p + \ln V = \ln T + \ln n + C \quad (8)$$

即

$$\frac{pV}{nT} = C' \quad (9)$$

令积分常数 $C' = R$,则有

$$pV = nRT \quad (10)$$

由于实际气体只在 $p \rightarrow 0$ 时满足理想气体状态方程,因此我们可以对总是满足这方程的气体做一种理想化的定义(尽管它并不存在).

Definition 1A.2.4

在任何压力下都符合1A.2.3的气体称为理想气体.

1B 气体分子动理论

据说,从前有个农民,他养了一些鸡,但是它们不下蛋.于是他去找物理学家求救.这个物理学家便做了些计算,然后说:“我有个办法,不过只适用于真空中的球形鸡.”

虽然这个笑话讽刺了物理学家们做的研究似乎总是不太切实际(恕我直言,现代化学也有相当一部分是这样),但是所有的理论总是建立在一个又一个理想化的假设上的.当我们知道了这些假设和它们的推论,也就离描述真实的世界又近了一步.毕竟,真空中的球形鸡也是一种鸡.

1B.1 气体分子动理论的基本公式

气体分子动理论的基本方程

我们从气体分子运动的微观模型开始本节.

Theorem 1B.1.1 气体分子运动的微观模型

(理想)气体分子运动的微观模型可表述为:

1. 气体是大量分子的集合体.相较于气体分子之间的距离和所占据的体积,其本身的体积是很小而可以忽略不计的.因此,可以把气体分子当作质点处理.
2. 气体分子总是做无规则的运动,均匀分布在容器中.
3. 分子之间的碰撞或分子与容器壁的碰撞是完全弹性的.

应当思考的是,一定量的气体在一定体积下具有恒定的压强.从微观角度解释,这一压强来源于大量气体分子均匀地碰撞容器壁而产生.因此,压强和体积这两个宏观物理量应当与气体分子的微观性质(例如运动速度,质量,数目等等)相关联.下面我们从上述假设和一些基本的物理知识推导联系上述宏观量和微观量的气体分子动理论的基本方程.

Derivation.

为了简单考虑,我们不妨设容器为一个边长为 l 的正方体.一个质量为 m 的粒子 X_i 以 v_i 的速度沿 x 轴撞击某一壁.

根据1B.1.1.3可知该分子与容器壁的碰撞是完全弹性的,于是该过程的动量变化为

$$\Delta p = mv_{x,i} - (-mv_{x,i}) = 2mv_{x,i}$$

其中 $v_{x,i}$ 为 X_i 沿 x 方向的速度分量. X_i 每隔 $\frac{2l}{v_{x,i}}$ 的时间便撞击一次该壁,于是此面受的力为

$$F_{x,i} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_{x,i}}{\frac{2l}{v_{x,i}}} = \frac{mv_{x,i}^2}{l}$$

考虑容器内的所有粒子,假定它们质量相同,总数目为 N ,则有

$$\sum F_x = \frac{\sum_{i=1}^N m v_{x,i}^2}{l} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$$

令 $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$, $F_x = \frac{mN\overline{v_x^2}}{l}$, 其中 F_x 即为所有分子对 x 方向某侧器壁的作用力.同理可得

$$F_y = \frac{mN\overline{v_y^2}}{l} \quad F_z = \frac{mN\overline{v_z^2}}{l}$$

又因为 $v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2 = v_i^2$, 于是可以定义

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

根据**1B.1.1.2**和正方体的对称性可知,各个方向上器壁的受力应当相同,于是 $F_x = F_y = F_z$,从而

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

每个面受到的压强 p 为

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\frac{mN\overline{v_x^2}}{l}}{l^2} = \frac{mN\overline{v_x^2}}{l^3} = \frac{mN\overline{v^2}}{3V}$$

移项即可得

$$pV = \frac{1}{3}mN\overline{v^2}$$

如果令 $u = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$, 称为均方根速率, 则有

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

我们就得到了联系宏观量和微观量的一个方程.

Theorem 1B.1.2 气体分子动理论的基本方程

设气体体积为 V , 压强为 p , 气体分子质量为 m , 数目为 N , 均方根速率为 u , 则有

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

由**1B.1.2**,我们可以得到压强 p 的统计学意义.在上述推导中,压强实际上就是大量分子撞击器壁产生的总结果.

Theorem 1B.1.3 压强的统计学意义

大量气体分子撞击器壁,总体来说器壁受到的作用力(压力)具有持续性,稳定性.在宏观上这就表现为压强.

那么温度究竟是什么呢?我们在**1A**中对温度做过一个粗浅的定义,用于衡量两个物体接触时热量的传递方向.对于两个温度不同的气体(不妨假定为A和B),假定它们的能量仅来源于其动能,那么交换能量的方式就是通过碰撞而互相传递能量.在宏观上就表现为平均动能¹⁰.高的气体分子向平动能低的气体分子传递能量.因此,如果它们的温度不同,就应当具有平动能上的区别.否则,如果平动能相同,那么宏观上两种气体没有能量传递,也就不应当具有温度的差别.

因此,可以认为平动能 $\overline{E_t} = \frac{1}{2}u^2$ 与温度具有正相关性,平动能越高则气体温度越高,向别的物体传热的能力就越强.一种直接而合理的想法是将平动能直接称为温度,不过为了和现行的温度的尺度相符,我们可以添加一个比例系数,即

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

这里的 k_B 即Boltzmann常数,而 $\frac{3}{2}$ 则是方便计算而引入的系数(我们马上就会看到这样写的合理性).这就是基于分子动理论的温度的定义.

Definition 1B.1.4 理想气体温标

理想气体的温度 T 被定义为

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

其中 $\frac{1}{2}mu^2$ 是气体分子的平均平动能.

基于这样的温度的定义,我们不难可以得到

$$pV = \frac{1}{3}Nmu^2 = Nk_B T = nRT$$

如此,你就从气体分子动理论得到了理想气体状态方程.基于这个式子可以得到

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

这是一个比较重要的式子,在推导Maxwell速率分布时将要用到.

¹⁰这里指的是平动能,即分子整体移动的动能,而有别于转动能.

Hint.

我们将在Chapter 3中给出温度的另一种定义,即热力学温标,并且说明两种定义的等价性.

1B.2 分子运动的速率分布

Maxwell速率分布的推导

气体包含数量众多的分子.它们在容器内每时每刻都在互相碰撞,其速度都在发生变化.那么,是否有一种方法能总体地描述气体分子运动速率呢?我们将从简单的概率论出发推导分子运动的速率的分布情况.

我们首先需要知道一些概率论的知识.当随机变量是离散的时候,我们都知道它的的每一个取值都对应一个大于等于0的概率值.例如,均匀的六面骰子掷出1到6中任意一点的概率均为 $\frac{1}{6}$.

然而,当随机变量是连续的时候,我们不再能逐一例举每一个随机变量,而且很显然的一个结论是随机变量的每一个取值的概率都是0.例如,在区间 $(0, 1)$ 上任意取实数,取到某个特定的实数的概率都是0(你可以粗略地理解为 $\frac{1}{\infty}$).这时,真正有意义的是随机变量落在某一个区间的概率,例如你所取的实数落在区间 $(0, \frac{1}{2})$ 内的概率(直观的)为 $\frac{1}{2}$.

Definition 1B.2.1 连续随机变量的概率密度函数

对于随机变量 x ,我们假定一个概率函数 $P(x)$,使得对于某个特定的取值 x_0 ,随机变量落在一个无穷小区间 $(x_0, x_0 + dx)$ 内的概率(这当然也是一个无穷小量)满足

$$P(x_0 < x < x_0 + dx) = dP(x_0)$$

如果要求 x 落在区间 (a, b) 内的概率,应当进行积分

$$P(a < x < b) = \int_a^b dP(x)$$

将 $dP(x)$ 写成 $f(x)dx$,就有

$$P(a < x < b) = \int_a^b f(x)dx$$

我们将这样的函数 $f(x)$ 称作随机变量 x 的**概率密度函数**.

对于某个特定的 x_0 , $f(x_0)dx$ 就等于 $x \in (x_0, x_0 + dx)$ 的概率.

概率密度函数需要满足**归一化条件**.如果 x 的所有可能的取值范围为 (A, B) ,那么我们有

$$\int_A^B f(x)dx = 1$$

这代表 x 落在 (A, B) 内的概率是1.

类似地,分子速率也是一个连续随机函数.我们可以类似地得到分子速率分布函数的定义.

Definition 1B.2.2 分子速率分布函数

在一定温度 T 下,某个气体分子的运动速率 v 是一个连续随机变量.如果关于速率 v 的函数 $f(v)$ 满足对任意的 $0 < v_a < v_b$ 都有

$$P(v_a < v < v_b) = \int_{v_a}^{v_b} f(v) dv$$

成立,则称 $f(v)$ 是该温度下气体的分子速率分布函数.

于是,只要我们知道了 $f(v)$ 的具体形式,就能研究分子处于任意一个速率范围内的概率,进而获知气体分子的速率分布.下面我们着手推导 $f(v)$.

Derivation.

设分子的速率为 v ,其速度在空间直角坐标系上可以分解为 v_x, v_y, v_z .

以 v_x, v_y, v_z 为轴建立一个三维空间.这样,每个分子都可以根据其三个方向上的速度(含正负)对应到这空间中的一个点.

先考虑 v_x 方向.假定分子总数为 N ,速率处于 $(v_x, v_x + dv_x)$ 上的分子数目为 dN_{v_x} .这样,分子的 x 方向上速率处于该区间内的概率为 $\frac{dN_{v_x}}{N}$.

分子在 x 方向上的速率当然也是连续随机变量,设其概率密度函数为 $f_x(v_x)$.根据1B.2.1可知

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f_x(v_x) dv_x \quad (1)$$

类似地,在 y 方向和 z 方向上有

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = f_y(v_y) dv_y \quad \frac{dN_{v_z}}{N} = f_z(v_z) dv_z \quad (2)$$

根据气体分子运动的特性,我们认为分子在总体上并没有倾向于向任何方向运动(即“没有择优方向”),即速度的分布是各向同性的.于是,我们有理由认为各个方向上的速率分布函数 f_x, f_y, f_z 具有相同的形式,记为 f .

同样地,我们可以假设各个方向上的速度是独立的.直观地想,分子在某个方向上的速率应当不会影响它在该方向垂直方向上的速率.

几件独立事件同时发生的概率应当等于它们各自发生的概率之积,于是,在三个方向上的运动速率分别处于 $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y)$ 和 $(v_z, v_z + dv_z)$ 中的分子的数目 dN_{v_x, v_y, v_z} 为

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3)$$

这个区域的体积为 $dV = dv_x dv_y dv_z$.既然我们知道这区域内的分子数目和体积,就可以定义一个密度函数 $\rho(v_x, v_y, v_z)$ (注意这里的 ρ 不是概率密度函数, $\frac{\rho}{N}$ 才是),使得

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{dV} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (4)$$

对 ρ 做偏微分有

$$\begin{aligned} d\rho &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial v_x} \right) dv_x + \left(\frac{\partial \rho}{\partial v_y} \right) dv_y + \left(\frac{\partial \rho}{\partial v_z} \right) dv_z \\ &= N f'(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x + N f(v_x) f'(v_y) f(v_z) dv_y + N f(v_x) f(v_y) f'(v_z) dv_z \end{aligned} \quad (5)$$

仍然由于速度具有各向同性,因此指定速率为 v 时,只要满足 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$, $\rho(v_x, v_y, v_z)$ 的取值就应相同.于是在这个球壳上,有 $d\rho = 0$,即 $\frac{d\rho}{\rho} = 0$.于是

$$\begin{cases} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z = 0 \\ v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0 \end{cases} \quad (6)$$

后者是对球面方程微分得到的,决定了 dv_x, dv_y, dv_z 之间满足的关系.前者是速率分布的各向同性决定的 ρ 在球面上的取值不变而得到的.现在,我们要在这两个限制条件下求解 f 的表达式.考虑Lagrange乘数法,将第二个方程乘以参数 λ 后与第一个方程相加可得

$$\left(\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right) dv_x + \left(\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left(\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0 \quad (7)$$

选定 λ 使得

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad (8)$$

则上式变为

$$\left(\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left(\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0 \quad (9)$$

现在, dv_y 和 dv_z 不再有限定关系(无论这两者如何变化,我们都可以根据(6)求出 dv_x 后使得约束条件成立).令 $dv_y = 0$ 可得

$$\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z = 0 \quad (10)$$

同理令 $dv_z = 0$ 可得

$$\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0 \quad (11)$$

于是我们得到了三个形式相同的微分方程.以(8)为例,变形可得

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\lambda v_x dv_x$$

两边积分可得

$$\ln f(v_x) = -\frac{1}{2} \lambda v_x^2 + \ln \alpha$$

式中 α 为积分常数.令 $\beta^2 = \frac{1}{2} \lambda$,并取指数有

$$f(v_x) = \alpha e^{-\beta^2 v_x^2} \quad (12)$$

同理

$$f(v_y) = \alpha e^{-\beta^2 v_y^2} \quad (13)$$

$$f(v_z) = \alpha e^{-\beta^2 v_z^2} \quad (14)$$

将(12)(13)(14)代入(4)中可得

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = N\alpha^3 \exp(-\beta^2(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)) = N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \quad (15)$$

于是密度函数是以 v 为自变量的函数.

考虑速度落在 $(v, v + dv)$ 区间上的分子,这是一个球壳层,其体积为 $dV = 4\pi v^2 dv$.在这个球壳层内,分子分布的密度 ρ 近似相等,于是在这个球壳上分布的分子数目 dN_v 为

$$dN_v = \rho(v)dV = N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (16)$$

由于分子速率一定处于 $(0, +\infty)$ 上,于是

$$\int_0^{+\infty} dN_v = \int_0^{+\infty} N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \cdot 4\pi v^2 dv = N \quad (17)$$

化简可得

$$4\pi\alpha^3 \int_0^{+\infty} v^2 \exp(-\beta^2 v^2) dv = 1$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} v^2 \exp(-\beta^2 v^2) dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}$$

代入上式可得

$$\sqrt{\pi}\alpha = \beta \quad (18)$$

又因为均方根速率

$$u = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 F(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (19)$$

于是

$$\frac{3k_B T}{m} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}$$

于是

$$\frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{2\beta^2} \quad (20)$$

根据(18)与(20)可得

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \quad \beta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}$$

代入(16)可得

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (21)$$

根据 dN_v 的定义, $\frac{dN_v}{N}$ 表示气体速率在 $(v, v + dv)$ 内的概率, 因而根据1B.2.1可知

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv \quad (22)$$

其中 $f(v)$ 为气体的速率分布函数. 将(21)代入(22)有

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

这就是Maxwell速率分布函数.

总结我们的推导过程, 大致按照

1. 写出各个方向上的速率分布函数 $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$.
2. 用运动的各向同性写出在速率空间内的密度函数 $\rho(v_x, v_y, v_z)$.
3. 考虑到 $\rho(v_x, v_y, v_z)$ 在球壳上的取值不变, 写出关于 f 的微分方程.
4. 求解 f 和 ρ 的含待定参量 α, β 的形式.
5. 根据概率密度函数的归一化性质和分子的均方根速率求得待定的参量 α, β .
6. 得出速率分布函数.

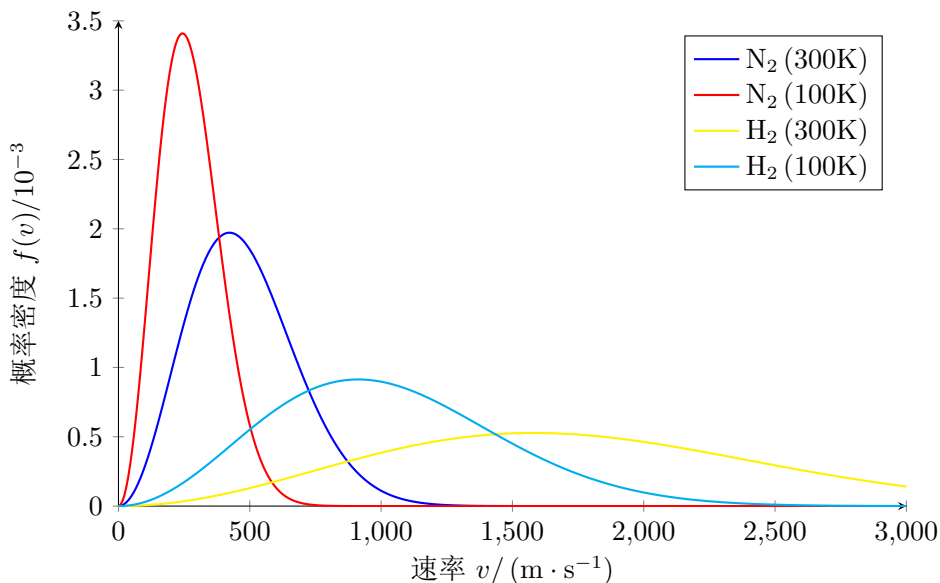
的过程进行推导. 这样就得到了Maxwell速率分布.

Theorem 1B.2.2 Maxwell速率分布

气体分子运动的速率函数 $f(v)$ 具有如下形式

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

下面绘制了不同温度和分子质量下的Maxwell速率分布的图像, 以供你理解这一分布的性质. 可以看到, 分子质量越大, 温度越低, 速率分布的越集中.



描述分子速率分布的三个特征量

不难发现,上图的每条曲线都有一个最高点,表示具有该速度的分子所占比例最大.于是可以做如下定义.

Definition 1B.2.3 最概然速率

分子的最概然速率 v_m 是气体分子在一定条件下最有可能具有的速率,对应速率分布函数 $f(v)$ 取到最大值时 v 的取值.

我们可以尝试对 v_m 的具体值进行推导.

Derivation.

$f(v)$ 图像的最高点满足

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

于是

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_{BT}} \right) \right) = 0$$

化简可得

$$\left(2v - \frac{mv^3}{k_{BT}} \right) \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_{BT}} \right) = 0$$

由此解得

$$v = \sqrt{\frac{2k_{BT}}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

由此可见,分子的最概然速率与温度的平方根成正比,与摩尔质量的平方根成反比,这也符合我们对图像的观察.

除了最概然速率之外,还有一个值得考量的统计量,即所有分子的速率的数学平均值.

Definition 1B.2.4 数学平均速率

分子的数学平均速率 v_a 是所有分子速率的数学平均值.

同样地,我们也可以计算 v_a 的具体值.

Derivation.

考虑所有 N 个分子,处于速率 v 的分子有 dN_v 个,将它们求和(对无穷小量的求和实际上就是积分运算)有

$$v_a = \frac{\sum v \cdot dN_v}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v dN_v = \int_0^{+\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

做代换 $x = \frac{mv^2}{2k_B T}$,则上式可以写作

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \int_0^{+\infty} x e^{-x} dx$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} x e^{-x} dx = 1$$

于是

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

至此,我们得到了关于分子运动速率的三个统计量:均方根速率 u ,最概然速率 v_m 和数学平均速率 v_a .它们之间的比例关系如下

$$v_m : v_a : u = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

1B.3 分子平动能的分布

从Maxwell分布很容易就能推出分子能量(这里指的就是平动能)的分布.

Derivation.

各分子的平动能为 $E = \frac{1}{2}mv^2$,于是

$$dE = mv dv$$

代入1B.2.2有

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right)$$

其实就是把 $f(v)$ 改写成 E 的函数以得到关于能量的分布.

Theorem 1B.3.1 三维空间中的能量分布函数

分子平动能在三维空间中的能量分布函数 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right)$$

对于任意的 $0 < E_1 < E_2$,分子能量 E 满足 $E_1 < E < E_2$ 的概率为

$$P(E_1 < E < E_2) = \int_{E_1}^{E_2} f(E) dE$$

我们还可以考虑所有分子中能量大于 E_0 的分子的数目 $N_{E_0 \rightarrow \infty}$ (这在化学反应动力学的研究中非常重要).根据1B.3.1就有

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = P(E_0 < E) = \int_{E_0}^{+\infty} f(E) dE$$

用分部积分法对上面的积分做展开,可得

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}} \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right) \left[1 + \left(\frac{k_B T}{2E_0} \right) - \left(\frac{k_B T}{2E_0} \right)^2 + 3 \left(\frac{k_B T}{2E_0} \right)^3 - \dots \right]$$

一般情况下 $E_0 \gg k_B T$,因此求和项可以只保留第一项.于是我们有

Theorem 1B.3.2 大于某个能量值的分子数目

气体分子能量大于某个定值 E_0 的概率为

$$P_{E_0 \rightarrow \infty} = \frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}} \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)$$

通常在物理化学中,我们只需用到能量分布的近似公式,这是通过二维空间中的Maxwell速率分布推出的.在我们学习推导三维空间中的情况后,也许此时你可以先合上书,在草稿纸上自己演算一遍.

Derivation.

设分子速率为 v ,其速度在平面直角坐标系上可以分解为 v_x, v_y .

同样地,建立一个二维的速度空间将每个分子对应到其上的一点.

考虑 x 方向和 y 方向的速率分布函数 $f_x(v_x)$ 和 $f_y(v_y)$.与三维空间相同地,我们有

$$f(v_x) = \alpha e^{-\beta^2 v_x^2}$$

$$f(v_y) = \alpha e^{-\beta^2 v_y^2}$$

于是概率密度函数

$$\rho(v_x, v_y) = N f(v_x) f(v_y) = \frac{Nm}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{v^2}{2k_B T}\right)$$

做极坐标变换,即 $v_x = v \cos \theta, v_y = v \sin \theta$,则 $dv_x dv_y = v dv d\theta$.考虑到所有速率为 v 的分子,运动方向介于 0 到 2π 之间,于是

$$dN_v = \int_{v_x^2 + v_y^2 = v^2} \rho dv_x dv_y = \int_0^{2\pi} \rho v dv d\theta = 2\pi \rho v dv$$

从而速率分布函数

$$f(v) = \frac{dN_v}{dv} = 2\pi \rho = \left(\frac{Nm}{k_B T}\right) v \exp\left(-\frac{v^2}{2k_B T}\right)$$

与三维空间中同理可以推出

$$f(E) = \frac{N}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

进行无穷积分可得

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \int_{E_0}^{+\infty} f(E) dE = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

这就是我们更常用的能量分布公式.事实上,这正是Boltzmann分布的结果.

Theorem 1B.3.3 能量分布的近似公式

在二维空间中,气体分子的能量分布函数

$$f(E) = \frac{N}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

气体分子能量大于某个定值 E_0 的概率为

$$P_{E_0 \rightarrow \infty} = \frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

这一结论在能量分布的推导中更加常用.

1B.4 分子的碰撞频率,平均自由程与隙流

分子的互碰频率与平均自由程

分子以很高的速度做无规则运动,每时每刻都在发生大量的碰撞.研究气体分子的碰撞过程对于了解气体的扩散,热传导等现象具有重要的意义.

Definition 1B.4.1 自由程与平均自由程

分子在两次连续碰撞之间所经过的路程称为**自由程**,记为 l .

自由程在无规则地不断地改变着,其平均值称为**平均自由程**,记为 \bar{l} .

我们知道,分子之间的碰撞实际上是分子靠近后相斥而使它们又互相远离的过程.为了方便地讨论这一过程,我们定义**有效直径**.

Definition 1B.4.2 有效直径

分子碰撞时,两个分子的质心所能达到的最短距离称为**有效直径**,记为 d .

下面我们着手推导互碰频率与平均自由程.

Derivation.

设某个分子 X 的半径为 r ,平均速率为 v_a ,在时间 t 内与其它分子碰撞的次数为 z' ,那么显然有

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} \quad (1)$$

我们假定在体积 V 内均匀分布着 N 个分子.首先,假设其它分子都是静止的,仅考虑 X 分子.它在这段时间走过的路程为 $v_a t$.我们要计算有多少分子会与之发生碰撞,就要考虑有多少分子会落在与 X 的质心距离小于 $d = 2r$ 的范围 D_X 内.

换一个角度思考这个问题,我们只需知道区域 D_X 在这段时间扫过的体积和单位体积内的分子数 n ,就可以知道与之发生碰撞的分子总数.

显然, D_X 是一个以 X 为球心,半径为 d 的球.由于我们假设分子体积忽略不计,那么 d 相对于 $v_a t$ 应当很小.于是,这个球扫过的体积可以近似为多段圆柱(这是因为 X 由于碰撞而多次改变方向)的体积.这些圆柱的总长度为 $v_a t$,圆柱的半径为 d ,因此

$$V_X = \pi d^2 v_a t \quad (2)$$

又因为单位体积内的分子数目为

$$n = \frac{N}{V} \quad (3)$$

于是与 X 发生碰撞的分子总数(实际上就是碰撞次数 z')

$$z' = n\pi d^2 v_a t \quad (4)$$

然后再考虑每个分子都在运动的情况.这时,应当用平均相对速率 v_r 代替上面式子中的 v_a .

考虑两个分子 X, Y 碰撞时速度(不妨记为 \vec{v}_X, \vec{v}_Y)的夹角为 θ ,它们的相对速率 v_r 应当为

$$v_r = |\vec{v}_X - \vec{v}_Y| = \sqrt{|\vec{v}_X - \vec{v}_Y|^2} = \sqrt{|\vec{v}_X|^2 + |\vec{v}_Y|^2 - 2|\vec{v}_X||\vec{v}_Y|\cos\theta}$$

先代入所有分子的平均速率 v_a ,即 $|\vec{v}_X| = |\vec{v}_Y| = v_a$,则有

$$v_r = v_a \sqrt{2(1 - \cos\theta)}$$

θ 应在 $[0, \pi]$ 上均匀分布,则 $\cos\theta$ 应对称地取遍 $[-1, 1]$ 上的值.于是 $(1 - \cos\theta)$ 的均值为1,于是

$$v_r = \sqrt{2}v_a \quad (5)$$

将(5)代入(4)可得

$$z' = \sqrt{2}v_a \pi d^2 n t \quad (6)$$

于是平均自由程

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (7)$$

现在,考虑所有 N 个分子,每个分子在时间 t 内发生碰撞的次数均为 z' .又因为每次碰撞都是两个分子参与的,因此实际次数应是上面计数方法所得的一半.这样,在单位体积内的碰撞频率

$$\nu = \frac{Nz'}{2Vt} = \frac{\pi d^2 n^2 v_a}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

将 $v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 代入(8)有

$$\nu = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (9)$$

由两种气体构成的体系,其推导方法较为复杂.我们将公式列在后面,如果你有兴趣,可以自行查阅推导方法.

Theorem 1B.4.3 气体分子的互碰频率与平均自由程

单组分气体的互碰频率 ν 为

$$\nu = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

平均自由程 \bar{l} 为

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

上面的式子中的 d 为有效直径, n 为单位体积内的分子数目.

对于由A,B两种分子构成的双组分体系,我们不加证明地给出其互碰频率

$$\nu = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B$$

其中

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

为两种分子的有效直径的平均值. μ 代表折合质量,满足

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

n_A, n_B 分别为单位体积内A和B的分子数目.

分子碰撞器壁的频率与隙流

同样地,分子与器壁也存在碰撞.我们可以用相似的方法推导气体与器壁的碰撞频率.

Derivation.

考虑空间直角坐标系内分子的运动.根据气体分子运动的对称性,我们考虑 x 方向上的速率 v_x .我们已经在Maxwell分布的推导中得出了一维方向上的速率分布函数

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

这是一个尚未归一化的分布函数.据此可得

$$\overline{v_x} = \frac{\int_0^{+\infty} v_x f(v_x) dv_x}{\int_0^{+\infty} f(v_x) dv_x} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}$$

式中的积分可以查表求得.这样,我们就有

$$\overline{v_x} = \frac{1}{2} v_a$$

仍设 n 为单位体积内的分子数目.考虑垂直于 x 方向上的一侧器壁的面积元 dA ,那么应当只有一半的分子朝向此器壁运动.在时间 t 内能撞击 dA 的分子数目应当与以 dA 为底, $\overline{v_x}t$ 为高的柱体内的分子数目的一半相同.因此单位时间单位面积内碰撞该壁的碰撞频率

$$\nu' = \frac{\overline{v_x} t dA \cdot \frac{n}{2}}{dA} = \frac{n \overline{v_x}}{2} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

已知 $pV = Nk_B T$,即 $n = \frac{p}{k_B T}$,则有

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Theorem 1B.4.4 气体分子与器壁的碰撞频率

气体分子与器壁的碰撞频率(以分子数记)(简称碰撞频率) ν' 为

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

如果碰撞频率以物质的量记,那么上式即为

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

不知道你有没有思考过一个带有小孔的气球缓慢向外漏气的情形.这是一个与气体分子碰撞器壁息息相关的一个物理过程,即**隙流**(顾名思义,就是从缝隙中流出).

Definition 1B.4.5 隙流

气体从一个小孔向容器外泄露的过程被称作**隙流**.

试想这一小孔即为我们在上述推导中的面积元 dA ,那么原来应当撞击到 dA 上的气体分子就改为泄露出容器.于是,隙流速率就等于碰撞频率.

Theorem 1B.4.6 隙流定律*

气体隙流的速率 v 为

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

因此,在同一温度下,气体隙流的速率与其摩尔质量的平方根成反比.这一定律也被称为**Graham定律**.

利用隙流定律,我们可以通过测量隙流的速率以求算气体的摩尔质量:只需测定该气体与已知气体的隙流速率之比即可.此外,隙流还可以应用于同位素分离中.

1C 实际气体

“有时,你会发现科学家们做的假设也许比你的新年计划还要理想”。

实验发现,在实际情况下,真实气体的行为与理想气体状态方程有明显偏差.造成这一偏差是由于低温高压时,气体分子之间间距减小,其本身的体积不能再忽略不计,也不能看作弹性质点,1B.1.1的假设就失效了.基于此,人们提出了对理想气体状态方程的修正,即各类实际气体的状态方程.

1C.1 实际气体的行为

压缩因子与波义耳温度

实际气体,由于我们在本节导言中提到的原因,以及分子间作用力的缘故,常常会与理想气体状态方程有所偏离.我们需要定义一个能描述这种偏离的大小的参数.

Definition 1C.1.1 实际气体的压缩因子

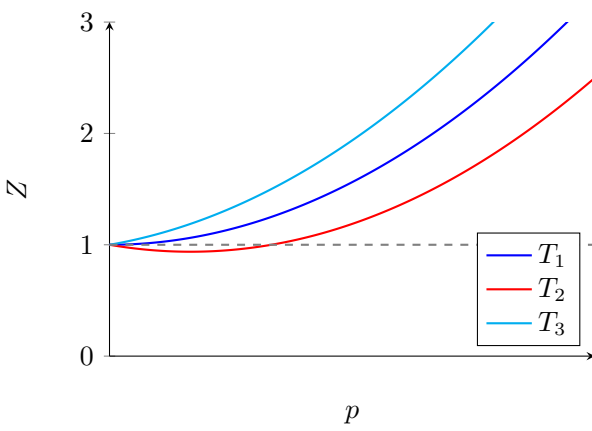
定义压缩因子

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

以衡量实际气体与理想气体的偏差程度.

压缩因子实际上反映了受到同样压力时,实际气体与理想气体的摩尔体积之比.因此,压缩因子 Z 越大,实际气体越难被压缩(即难以液化).可以预见的是,当压力 $p \rightarrow 0$ 时,所有气体都符合理想气体状态方程,因此此时 $Z \rightarrow 1$.

一般来说,实际气体的 $Z - p$ 曲线有两种类型.一种是随着 p 增大而单调增大,一种是随着 p 增大先减小后增大,如下图所示.



在某个特定的温度(即图中的 T_1)下,当压力在 $p = 0$ 附近的一定范围内, Z 的变化都不大,即满足

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$$

时,在这一范围内用理想气体状态方程描述实际气体的偏差都是十分小的.这时的 $Z - p$ 曲线满足 $p = 0$ 时 Z 对 p 的偏导数为0.对这样的温度 T_1 ,我们做如下定义.

Definition 1C.1.2 实际气体的波义耳温度

定义实际气体的波义耳温度 T_B 为使得

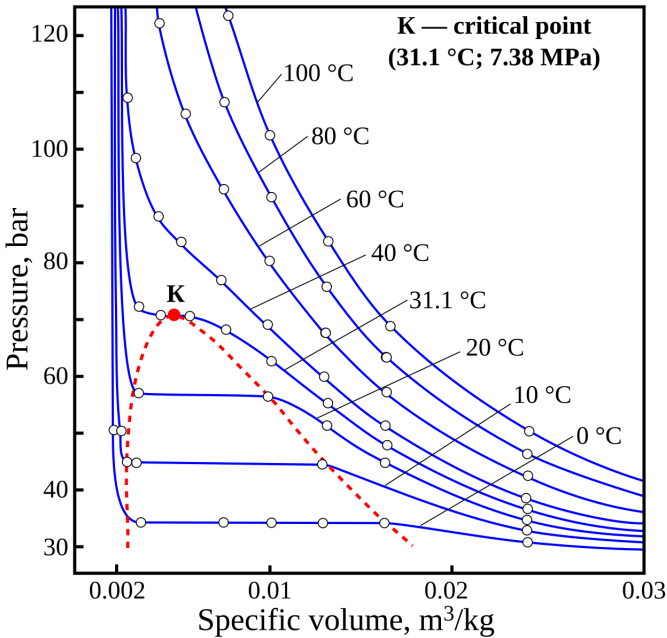
$$\left(\frac{\partial (pV_m)}{\partial p}\right)_{T_B, p \rightarrow 0} = 0$$

的温度.

当温度低于 T_B 时, $\left(\frac{\partial (pV_m)}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} < 0$.根据导数的知识,存在一段压强范围使得 $Z < 1$,即气体容易被压缩而液化.反之,当温度高于 T_B 时,恒有 $Z > 1$,气体难以被压缩而液化.

实际气体的 $p - V$ 图

除了 $Z - p$ 图之外,我们还有一种描述实际气体行为的图像,即定温条件下的 $p - V_m$ 图.我们给出 CO_2 在各个温度下的 $p - V_m$ 图以供参考(原谅笔者懒得自己画于是找了一张图).



上图中的曲线大致可以分为三类.

在较低的温度下,曲线大致可以分为三段.当 V_m 较大时,曲线符合气体的一般性质,即体积减

小(压缩)时压力增大.然而,中间出现了一段水平线,表明此时压缩并不改变体系的压力.由此可以想见,气体在此过程中发生了液化,这条线上 V_m 的减小表示液相占比的增多.最后一段时,已经完全是液体,压力线陡然上升,表示液体不易压缩.

在较高的温度下,曲线大致符合等轴双曲线的形状,即 $pV = C$,表示此时 CO_2 的性质与理想气体差别不大.

我们注意到在这些曲线中有这样特殊的一条:等温线的水平部分缩成一点,在此出现**拐点**.

Hint.

曲线的**拐点**的严格定义是曲线凹凸性发生改变的点.对于一个函数 $f(x)$,如果点 $(x_0, f(x_0))$ 是此函数(图像)的拐点,那么我们有 $f'(x_0) = f''(x_0) = 0 \neq f'''(x_0)$.

你可以注意到,在这条线上方,不再出现表示气液共存的水平线.这代表一个简单的事实:在此曲线对应的温度之上,你无论如何操作都不再能得到液体.反之,在此温度之下,总存在气液共存的状态.我们给这一特殊的温度及其状态做如下定义.

Definition 1C.1.3 临界态与超临界态

临界态是指纯物质的气、液两相平衡共存的极限状态.此时的温度为**临界温度** T_c ,此时的压力为**临界压力** p_c ,体积为**临界体积** V_c ,统称为**临界常数**.该状态对应的等温线为**临界等温线**.

温度高于临界温度,压力高于临界压力的状态即为**超临界态**.

在临界态下,气-液两相的一切差别都消失了,比体积相同,表面张力为零,汽化热为零,因而气液两相的界面也将消失.在超临界态下,物质兼具气体和液体的性质,在工业上也有一定的应用(例如用超临界 CO_2 萃取咖啡因).

我们对上述图中的区域也做一些描述.高于临界等温线的区域为单相区域,如果此时压力还高于临界压力,那么物质为超临界态,否则为气态;温度低于临界温度时,中间的帽形区域为气液两相共存的区域,帽形区域的边界与临界等温线所夹区域的左半部分为纯液相,右半部分为纯气相.

可以看出,当压力足够低或温度足够高时,气体总是无法液化,说明分子间作用力并不显著.此时的气体接近于理想气体.

1C.2 维里(位力)方程

对于现实中的问题,我们很难用纯理论化的方式对其进行量化.迄今为止,以及你以后看到的许多公式都只存在纸面上,尽管再精密,都和现实世界有一定的差距.实际气体的状态方程就是这样的问题.不过,我们还有一计:用足够多的参数拟合.

维里方程,又称为维里展开(virial expansion,此处的维里和位力都是音译),由Kammerlingh

Onnes提出,就是这样的一个用于拟合实际气体状态方程的方法.

Theorem 1C.2 维里方程

在一定的温度下,压缩因子 Z 应当是 p 或者 $\frac{1}{V_m}$ 的函数.

将 Z 对 p 做级数展开,则有

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

或者更常见地,对 $\frac{1}{V_m}$ 做级数展开

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

系数 B', C', \dots 或 B, C, \dots 被称为第二,第三, \dots **维里系数**,它们是关于温度的函数.

维里系数可以通过测定实际气体的 $p - V_m - T$ 数据后拟合得到.

在这里,我们需要做一些额外的说明.我们所说的压力 $p \rightarrow 0$ 时,实际气体符合理想气体状态方程,并非符合理想气体的所有性质.例如,理想气体的压缩因子 Z 不论何时都等于1,因此对 p 的变化率 $\frac{dZ}{dp} = 0$.然而,对于符合维里方程(我们采取第一种形式)的实际气体,则有

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2C'p + \dots$$

当 $p \rightarrow 0$ 时有 $\frac{dZ}{dp} = B'$.因此,变化率这一性质不一定与理想气体相符.然而,当上式中 $B' = 0$ 时,我们有

$$\left(\frac{\partial (pV_m)}{\partial p} \right)_{T_B, p \rightarrow 0} = \left(\frac{dZ}{dp} \right)_{p \rightarrow 0} = B' = 0$$

此时对应的温度即为波义耳温度.在波义耳温度下,气体符合 $pV \approx nRT$ 的压力范围比其它温度下更宽.

维里方程在实际生产过程中应用广泛(只要你的数据测得够多够准,你就可以得到足够精度的方程),并且无需对底层的热力学有了解.它甚至还可以用于液体和固体的状态方程.所谓参数够多,你就是造物主.

1C.3 van der Waals方程

van der Waals方程及其物理意义

在所有描述实际气体的状态方程中,van der Waals(范德华)方程是最有名的.不仅是因为它与实验数据符合的相当好,还因它对理想气体状态方程进行了有物理意义的修正,而非简单的拟合(比如那些费尽心思凑出符合实验数据的公式的可怜的科研人员们).

Theorem 1C.3.1 van der Waals 方程

我们有

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

其中 a, b 为修正项,其物理意义将在接下来叙述.

Derivation.

我们来讨论如何得到这两个修正项.

理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 中的 V_m 应当指气体分子能自由活动的体积.现实世界中,我们不能忽略分子自身的体积,因此 V_m 需要减去体积修正项 b .

我们仍然拿出我们的边长为 l 的正方体容器,并且向其中一个一个地加入半径为 r 的球体分子.计算这些气体分子能自由活动的范围时,我们仍然把它们抽象成质点,但是任意两个质点之间的间距不能小于 $2r$.

放入第一个分子 X_1 ,它与所有壁都至少应保持 r 的距离(后面的分子也一样),因此它能自由活动的体积为

$$V_{1,\text{free}} = (l - 2r)^3$$

第二个分子 X_2 除了与器壁保持不小于 r 的距离之外,还要求不能进入以第一个分子为球心,半径为 $2r$ 的球内.因此 X_2 能自由活动的体积为

$$V_{2,\text{free}} = (l - 2r)^3 - \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

依次类推,放入第 N 个分子 X_N 后,它能自由活动的体积为

$$V_{N,\text{free}} = (l - 2r)^3 - (N - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

平均来说,每个分子能自由活动的体积为

$$\begin{aligned}\overline{V_{\text{free}}} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{i,\text{free}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left((l - 2r)^3 - (i - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3 \right) \\ &= (l - 2r)^3 - \frac{1}{N} \cdot \frac{N(N - 1)}{2} \cdot \frac{32}{3}\pi r^3 \\ &\stackrel{N \gg 1, l \gg r}{=} V - N \cdot \frac{16}{3}\pi r^3\end{aligned}$$

按体积修正量的定义,此容器体积应为 V_m ,含有 N_A 个分子.因此,体积修正项为

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$$

即体积修正项为1mol分子体积总和的四倍.

气体分子之间的作用力也是不可忽略的.当气体分子靠近容器壁时,在容器壁一侧的分子数目少,对其作用力小;在远离容器壁一侧的分子数目多,对其作用力大.总体来说,气体分子在靠近器壁时会被其余分子向后拉,导致实际压力小于理论压力.

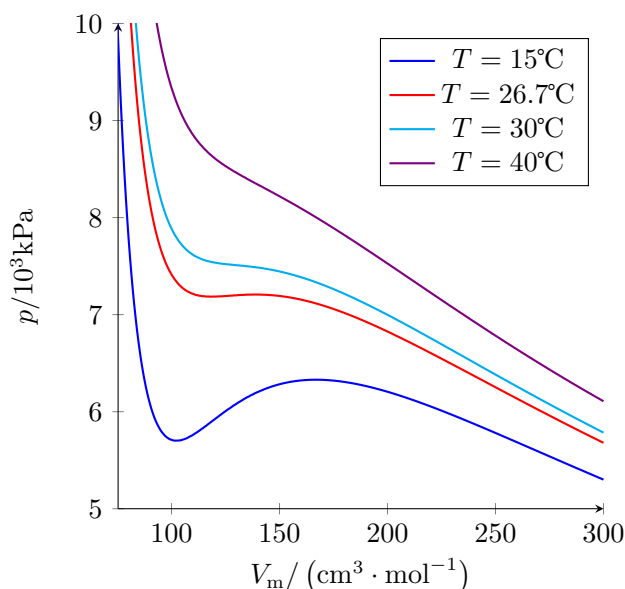
我们把这一差值称为内压力 p_i .既然内压力是由于气体分子之间的相互吸引造成的,这一作用应当同时造成气体碰撞频率和碰撞时的动量的同时减小.而这两个量的减少各自都应正比于分子分布的密度 $\rho = \frac{N}{V}$.因此(直觉地)可以得出, p_i 应当与 ρ^2 成正比,又因为 $\rho = \frac{N_A}{V_m}$,于是

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2} \quad \text{或} \quad p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

上式中的 a 就是分子间引力的校正项.

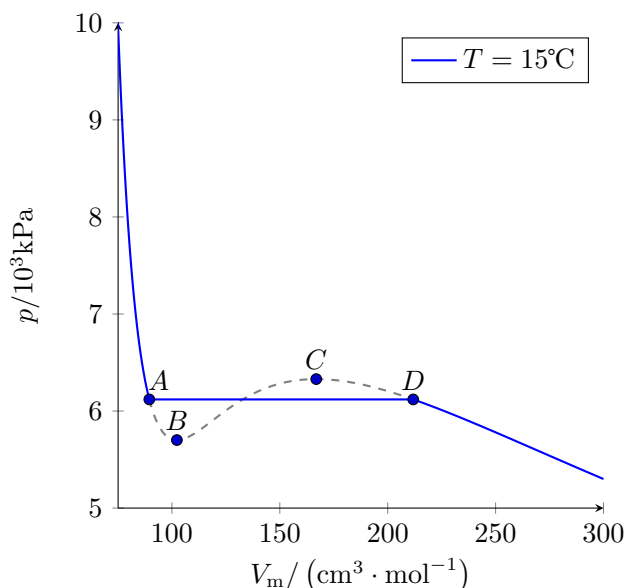
van der Waals气体的 $p - V$ 图

虽然van der Waals方程并不是一个完全准确的方程,但由于其中的修正都是有比较明确的物理意义的,因此是我们研究实际气体行为的一个重要工具.下图给出了将 CO_2 当作van der Waals气体处理时,在各自温度下得到的 $p - V_m$ 图.



我们似乎可以注意到,当温度低于某个温度时(例如图中的 15°C), CO_2 似乎在某一段上出现了压力和体积同时增大的状况.想想这个诡异的情况吧!当你把这气体放在带活塞的容器内并用力压它时,竟然会出现体积增大的现象.这是怎么回事呢?

事实上,如果你还记得我们在1C.1中给出的实际情况下 CO_2 的 $p - V_m$ 图,就会发现这诡异的一段(和它左右的一小部分)实际上是代表气体发生液化的气液共存线,就像下面这样.



这一段不太符合事实的曲线段 $ABCD$,我们定义为**范德华环(van der Waals loops)**.替代范德华环的线段 AD 将曲线分为面积相等的两个部分,这一替代称为**麦克斯韦构造(Maxwell construction)**.

Hint.

关于Maxwell构造的物理意义,我们将在**Chapter 4**中讲到实际气体的相变时再讨论.

虽然 BC 段的上升是没有实际意义的(就像我们前面所说的那样),但在特定条件下,人们仍然复现了 AB 段和 CD 段的实验结果.

将气体在没有尘埃和电荷的空间中加压,则气体会由于缺乏凝结核而成为**过饱和蒸汽**,即图中的 CD 段.如果向体系引入带电粒子,那么气体将迅速凝结为液体,回到 AD 这条气液平衡线上.Wilson云雾室就是利用了气体的这一性质,将带电粒子射入过饱和蒸汽中,当粒子与蒸汽分子碰撞后,蒸气就将以这些被碰撞的分子为中心液化,形成一连串小液滴,从而反映其轨迹.

同样地,将纯的液体自 A 点等温减压,由于缺少气化中心¹¹液体会下降到 B 点而不气化,成为**过热液体**.稍有扰动,液体就将发生剧烈气化,即**暴沸**现象.如果在实验或实际生产中出现这一现象,会造成巨大安全隐患.锅炉内反复煮沸的水,微波炉内加热的牛奶等等都可能发生暴沸.

我们由分析van der Waals方程得到了两种非平衡态的体系,即

Definition 1C.3.2 过饱和蒸汽

过饱和蒸汽是指蒸汽超过该温度下的饱和压力而不发生相变的现象.

¹¹以后我们会知道,由于表面张力的缘故,纯液相中较难出现气泡.

从饱和蒸汽表来看,过饱和蒸汽的压力所对应的饱和温度高于目前本身的温度,所以过饱和蒸汽也叫做过冷蒸汽.

Definition 1C.3.3 过热液体与暴沸

过热是指液体被加热到沸点以上的温度而不沸腾的现象,这样的液体称为过热液体.

暴沸是指过热液体突然剧烈沸腾的现象,通常在过热液体接触气泡或杂质时发生.

这说明van der Waals方程对实际气体的某些性质具有较好的符合性质.

van der Waals气体的临界常数

对van der Waals气体的数学处理也是丰富而具有深刻的物理意义的,我们将在接下来给出一些例子.例如,我们可以求算van der Waals气体的临界温度 T_c .

Derivation.

我们在1C.1.3中已经知道临界温度 T_c 下,曲线

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

有拐点,于是存在 V_m 使得

$$\begin{cases} \frac{dp}{dV_m} = \frac{2a}{V_m^3} - \frac{RT_c}{(V_m - b)^2} = 0 \\ \frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \end{cases}$$

于是

$$\frac{(V_m - b)^2}{V_m^3} = \frac{RT_c}{2a} \quad \frac{(V_m - b)^3}{V_m^4} = \frac{RT_c}{3a}$$

于是

$$\frac{(V_m - b)^2}{V_m^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(V_m - b)^3}{V_m^4}$$

于是

$$V_m = 3b$$

回代可得

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p = \frac{a}{27b^2}$$

于是我们有

Theorem 1C.3.4 van der Waals气体的临界态

van der Waals气体的临界常数为

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad V_{m,c} = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

因此,可以通过测量 T_c 和 p_c 来得到 a, b ($V_{m,c}$ 不易测准,故不采用),即

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

通过适当的化简,我们还可以得到一个与 a, b 无关的式子,即

$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3}$$

所有van der Waals气体均应当满足此等式.不过,实际测量表明,只有He, H₂等难以液化的气体才符合上述等式,可见van der Waals方程在极端条件下仍然有局限性.

对比状态定律

科学上研究不同物质特性的一种通用的方法是为它们选择一个同类的物理性质,并以此为基础设置一个相对标度.气体的临界常数就是一个很好的标定方法(这时的气体有诸多相似之处,我们已经在前面叙述过).因此,我们可以以此为基准建立一套标度体系.

Definition 1C.3.5 对比变量

将气体的各状态函数与临界常数做比得到的无量纲量称作气体的**对比变量**,即

$$V_r = \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad p_r = \pi = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \tau = \frac{T}{T_c}$$

其中 V_r, p_r, T_r 和 β, π, τ 为不同出处的记法. β, π, τ 分别称作**对比体积,对比压力和对比温度**.

1C.3.4的推导中已经将 a, b 和 R 用临界常数表出,因此van der Waals方程可以写作用临界常数表达的形式.那么这是否意味着对比变量之间也有类似于状态方程的等量关系呢?答案是肯定的.

Derivation.

将我们在推导1C.3.4时求算的 a, b 和 R 代入1C.3.1可得

$$\left(p + \frac{3p_c V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left(V_m - \frac{V_{m,c}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c} T$$

两边同时除以 $p_c V_{m,c}$ 可得

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

即

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

Theorem 1C.3.6 van der Waals气体的对比状态定律

任何van der Waals气体都满足

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

事实上,我们有

Theorem 1C.3.7 对比状态定律

在相同的对比体积和对比温度之下,不同的真实气体具有相同的对比压力,这一状态被称为对比状态.

对比状态定律对结构相近的分子符合地较好.在相同的对比状态下,这些物质的诸多物理性质(例如折射率,黏度等)具有简单的关系.这一定律很好地表现了宏观性质与微观结构的相关性.

“对比状态定律确实可以看作van der Waals方程最有用的副产品.” Guggenheim如是说.

Chapter 2 热力学第一定律

如果你在第一章成功驯服了那群自由散漫的气体分子,那么恭喜——现在,你即将踏入热力学的核心战场,直面宇宙最公平的法则:能量守恒.是的,本章的主题可以用一句话概括:“能量不会消失,只会变着花样让你算到头秃.”

让我们先做个深呼吸(毕竟气体的体积变化你已了如指掌),然后思考一个灵魂问题:为什么你不能通过打开冰箱使得房间里更凉快?答案就在热力学第一定律的“铁三角”中:内能,功与热.它们的关系比你抽屉里的杂物还复杂,但数学表达却简单到令人怀疑人生—— $\Delta U = Q + W$ (注:公式的简洁程度与理解它的脑细胞死亡率成反比).

本章你将解锁以下成就:围观焦耳如何用搅拌水桶的执念证明“热与功是一家”;理解内能不是某种神秘内力,而是分子在微观层面集体狂欢的账单;发现迈尔医生一边给船员放血治坏血病,一边偷偷推演能量守恒的跨界操作;学会用系统与外界划分宇宙,从此理直气壮地把实验室爆炸归咎于“开放系统的不可控性”.

值得一提的是,本章的数学公式将比你的新年计划更守信用——它们绝不会凭空消失或无故增生.不过,符号规则可能会让你在功是正还是负的哲学问题中怀疑人生.(友情提示:小心在考试中上演负负得正的悲剧.)

最后,请牢记:热力学第一定律是宇宙的终极储蓄卡,能量可以转账,兑换,甚至分期付款,但余额永远不变.现在,就让我们一起走进这家银行,看一看存款规则吧.

2A 热力学的基本概念¹

热力学(Thermodynamics,源自古希腊语 $\theta\epsilon\rho\mu\omicron\varsigma$ 和 $\delta\nu\nu\alpha\mu\iota\varsigma$),是研究热现象中物态转变和能量转换规律的学科.它着重研究物质的平衡状态以及为准平衡态的物理和化学过程.广义地说,热力学是研究系统宏观性质变化和系统状态变化的科学,它回答了一个过程能否发生的问题.

2A.1 系统

系统是热力学研究的对象

我们进行科学研究时,需要确定所研究的对象,把研究的物质与其余分开(这一分隔可以是实际存在的,也可以是你假想的).我们对研究对象做如下定义.

Definition 2A.1.1 系统与环境

系统是人为划定的研究对象(以前也称为体系),而在系统外与系统密切相关且影响所能及的部分则称为环境².

系统可以是一个反应容器,一台发动机,你的一个细胞,一杯水……你可以发现,系统和环境之间有时候是完全隔离的,有时候则不是.根据系统与环境之间的关系,我们可以对系统进行如下分类.

Definition 2A.1.2 系统的分类

根据系统与环境之间的关系,我们可以把系统分成如下三类.

1. 隔离系统:系统完全不受环境的影响,和环境没有物质或能量的交换;又称为孤立系统.
2. 封闭系统:系统与环境没有物质交换,但可以有能量交换.
3. 敞开系统:系统与环境既可以有能量交换又可以有物质交换.

敞开系统在我们的研究中提到的较少,而隔离系统和封闭系统是我们重点关注的研究对象.

过程,途径和平衡态

世界是变化的,系统也是变化的.

Definition 2A.1.3 过程与途径

给定系统的两个状态,记为始态和终态.在一定环境条件下,系统发生由始态到终态的变

¹本节的前两部分内容偏经验化和理论化,也没有严格的论证以支撑,在逻辑上可能也有不周之处,敬请谅解.

²你也可以简单地理解为除系统之外的其余部分.

化,则称系统发生了一个**热力学过程**,简称**过程(process)**.

系统从始态到终态的变化可以由一个或者多个步骤进行,这些步骤被称作**途径(path)**.

按照始态,终态的性质和过程中环境的性质,可以将过程大致分为如下几类.

Definition 2A.1.4 常见的过程

常见的过程有如下几类.

1. **等温过程**:系统在过程中保持温度不变,且等于恒定的环境温度.
2. **等压过程**:系统在过程中保持压力不变,且等于恒定的环境压力.
3. **等容过程**:系统在过程中保持的体积不变.
刚性密闭容器内发生的过程一般都是等容过程.
4. **绝热过程**:系统在过程中与环境没有热的交换,或因变化太快而来不及与环境热交换.
带绝热壁的容器内的过程,或者爆炸过程,都可以视作**绝热过程**.

一般来说,经过足够长的时间,系统总会达到一个稳定的状态,这一稳定状态下我们才能描述系统的各项性质(否则它们总是处于不断的变动中).因此,我们需要定义**平衡态**.

Definition 2A.1.5 热力学平衡状态

当系统的所有性质都不随时间而改变时,称系统处于**热力学平衡状态**.此时的系统须满足如下条件.

1. **热平衡**:系统各部分的温度相等.
2. **力平衡**:系统各部分没有不平衡的力存在.
3. **相平衡**:当系统有多个相时,物质在各相之间的分布达到平衡,相间没有物质的净转移.
4. **化学平衡**:如果系统内各物质发生化学反应,那么达到平衡后系统的物质组成不随时间而改变.

在本章(乃至热力学这一整个部分)我们都主要讨论平衡态(或者近平衡态)的系统.对于非平衡态的系统,我们将在之后讨论.

系统的性质

我们通常用系统的宏观可测性质(例如体积,压力,温度,物质的量,表面张力等等)来描述系统的热力学状态.这些性质称为**热力学变量**.根据热力学变量的性质,我们可以将其分为两类.

Definition 2A.1.5 热力学变量的分类

根据是否具有加和性,可以将系统的热力学变量分为如下两类.

1. **广度性质**:又称为**容量性质**,其数值与系统的规模成正比.广度性质具有加和性,即系统的某种广度性质等于这系统各部分的这种广度性质的总和.
2. **强度性质**:其数值与系统的规模无关,不具有加和性(例如,你不能把两杯 50°C 的水混在一起并宣称现在它们是 100°C 的).

常见广度性质有物质的量,质量,热力学能³等;常见强度性质有压力,温度,密度,黏度等等.

回顾我们在1A.1中提到的状态函数,是为了描述系统的状态而存在的.因此,同一个状态的系统应当对应一个固定的状态函数值,而不论它是由什么途径得到的.因此,我们给出状态函数的严格定义.

Definition 2A.1.6 状态函数

处于平衡状态的热力学系统,若其宏观物理量具有确定的值,并且这些物理量仅由系统所处的状态所决定,与达到平衡态的过程无关,我们就称这一物理量为系统的**状态函数**.

2A.2 热平衡,热力学第零定律和热

我们在1A中给出了温度的粗浅的定义,现在我们详细地再次论述这一概念.

温度的概念最初源于人类对冷热现象的直观感知.在日常生活中,人们通过触觉区分物体的“冷”与“热”,例如感知火焰的灼热,冰雪的寒冷,或通过观察自然现象(如水结冰或沸腾)推测环境温度的变化.古代文明已尝试量化冷热程度,例如中国汉代用“炭火变色”判断冶炼温度,古希腊通过混合冷热水调节沐浴温度.然而,这些方法依赖主观感受或经验观察,缺乏普适性和精确性.

17世纪后,随着温度计的发明,温度的测量逐渐脱离主观感知,成为基于物质热膨胀性质的客观物理量.例如,水银温度计通过液柱长度变化反映温度差异,首次将冷热程度转化为可量化,可复现的数值.这一工具的发展促使科学家追问温度的本质,最终通过热力学与统计力学的理论框架,将生活中的“冷热”抽象为描述系统热运动强度的物理量——温度.

我们不禁要问:为什么温度计能测定温度呢?这就要从它的原理——**热平衡**开始讲起.

Definition 2A.2.1 热平衡

当两个或多个热力学系统通过导热壁(允许热量传递的界面)接触时,若它们的宏观性质在

³我们将在2B中提到热力学能的概念.

长时间后不再发生任何变化,则称这些系统达到了**热平衡**.此时,系统间的净热流量为零,但微观粒子仍存在动态的能量交换.

那么,温度计是如何判定温度相等的呢?换句话说,如果它和两个不同物体都建立了热平衡,这两个物体之间是否也能建立平衡呢?大量实验事实表明,热平衡具有递推性.

Theorem 2A.2.2 热力学第零定律

若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态,此两个系统也必互相处于热平衡.

热力学第零定律不能通过任何理论上的推导得出,这是一条类似数学中的公理的定律.

在我们的设想中,建立了热平衡的两个系统必定有一个相等的状态函数,我们就定义这一状态函数为**温度**.简而言之,如果两个系统建立了热平衡,那么它们的温度相等.热力学第零定律的实质是指出了温度这一状态函数的存在,并且给出了一种比较温度的方法.在比较各个系统的温度时,不需要将它们互相接触,只需将一个作为标准的第三系统分别于各个系统接触达到热平衡即可.这个作为标准的第三系统就是**温度计**.

人们对于热的本质的认识进行了长时间的探寻,一段时间内错误的“热质说”也甚嚣尘上.经由我们在1B中对温度的统计学概念的讨论,我们知道温度可以衡量微观分子做无规则运动的强度(实际上是平动能).当温度不同的系统接触时,应当通过分子的碰撞交换能量.经由这种方式交换的能量就是**热**.

Definition 2A.2.3 热

热是由于温度不同而在系统与环境之间交换或传递的能量,用符号 Q 表示.

当系统吸热时, Q 取正值,即 $Q > 0$;系统放热时, Q 取负值,即 $Q < 0$.

Hint.

热力学中的最基本的概念,即温度和热量,常常难以界定的十分妥帖.人们为了先有温度再有热量还是先有热量再有温度争论了许久.

一种观点认为,应该先引入温度的概念,然后定义热量为两个不同温度的系统接触时传递的能量;另一种观点认为,应该首先讨论热平衡(即宏观上没有热量的流动),然后定义温度为两个处于热平衡的系统所共有且相等的状态函数.应当说,温度和热量是两个相互依存的物理量,它们之间在逻辑上是循环的关系.

不过,你也许应当把主要的精力放在研究热力学的基本原理和将它们应用于解决化学中的实际问题,而非刻意追求形式逻辑上的圆满.毕竟这不是数学,而我们的理论已经能相当好地描述这个世界了.

2A.3 功

功的定义

你也许在初中物理中已经学过机械功,电功等等关于功的概念.在热力学中,功的定义如下.

Definition 2A.3.1 功

除了热以外以其它各种形式传递的能量称为功,用符号 W 表示.

系统对外做功时, W 取负值,即 $W < 0$;环境对系统做功时, W 取正值,即 $W > 0$.

Hint.

有别于我们提到的各种状态函数,功和热都是依赖于途径的.因此,为了以示区别,功和热对应的小量改用 δ 表示,而非其它状态函数所用的微分符号 d .

一般来说,各种形式的功都是广度量和强度量的乘积.例如机械功是位移 dx 与力 F 的乘积,即

$$\delta W = F dx$$

而电功是电势差 E 与电荷量 dQ 的乘积,即

$$\delta W = E dQ$$

等等.强度量决定了能量的传递方向,广度量决定了功的大小.

宏观地看,功是大量质点以有序运动而传递的能量,热是大量质点以无序运动传递的能量.

膨胀功

气体的膨胀会对外界做功,这是机械功的一种简单的体现.设想气体存放在带活塞(与器壁之间无摩擦)的容器中,容器横截面积为 A .设气体压力为 p_i ,外界压力为 p_e ⁴.当 $p_i > p_e$ 时,气体就会向外膨胀,对外界做功.设活塞移动的距离为 dx ,于是气体做的膨胀功 δW 为

$$\delta W = -F_e dx = -\left(\frac{F_e}{A}\right)(A dx) = -p_e dV$$

需要注意的是,由于气体是对环境做功,因此计算力 F 时应当计算外界对活塞的压力(你可以想象活塞上放了一个重物,重物对活塞的压力为 F_e ,那么气体膨胀的力将用于抬升该重物,该力与抬升距离的乘积就是气体所做的功).

根据膨胀过程中外压的不同,我们可以对其做如下分类.

⁴此处的 i 和 e 分别指internal和external,用于表示内压和外压.

Definition 2A.3.2

我们大致将气体的膨胀分为如下几类.

1. 自由膨胀:外压 p_e 恒为0,即气体向真空膨胀.
2. 恒外压膨胀:外压 p_e 恒为一定值.
3. 准静态膨胀⁵:外压 p_e 保持比内压 p_i 大一个无穷小量 dp .

假定我们研究的气体是理想气体.现在,我们逐一推导在上述几种过程下气体从体积 V_1 膨胀到 V_2 时所做的功.

Derivation.

1. 自由膨胀时,我们有

$$W = \int_{V_1}^{V_2} 0 dV = 0$$

这表明气体自由膨胀时不对外做功.

2. 对抗恒外压膨胀时,我们有

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV = -p_e (V_2 - V_1)$$

如果气体发生了多次恒外压膨胀,那么只需分别计算即可.

3. 我们首先考虑气体体积变化为无穷小量 dV 时,气体做的功

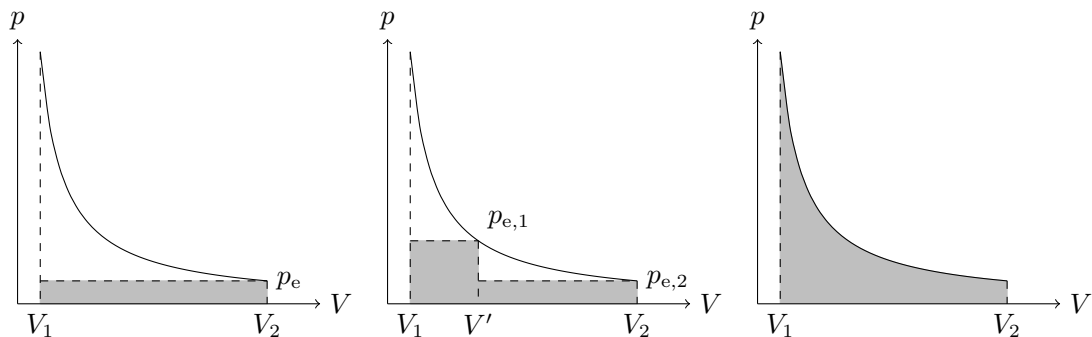
$$\delta W = -p_e dV = -(p_i + dp) dV$$

注意到其中有一个二阶无穷小量 $dp dV$,可以忽略(通俗地来说,你可以认为 $dp \ll p_i$,因此可以忽略不计),于是积分可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_i dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

如果我们观察 $p - V$ 图像,就可以发现准静态膨胀是同一过程下系统做功最大的途径.当我们把 $p - V$ 曲线下的矩形取得足够细时,系统压力 p_i 和环境压力 p_e 差别足够小而可以忽略,此时众多的矩形的面积之和(根据定积分的定义)就等于 $p - V$ 曲线下围的面积,也就是准静态膨胀所做的功.除此之外的任何一种膨胀方式,所做的功均小于等于该曲线下围的面积.

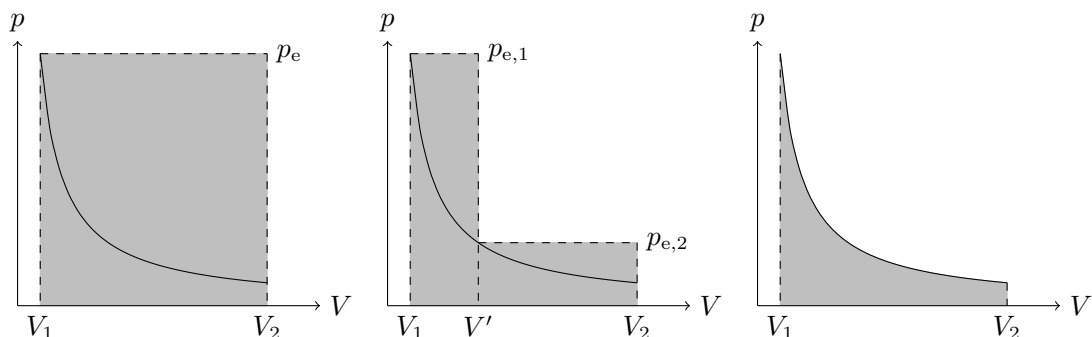
⁵此处的(以及本节之后的)准静态膨胀是指等温条件下的准静态膨胀.我们在2C中还会看到绝热条件下的准静态膨胀.



由此可见,即使始态和终态一样,过程中做的功 W 也会随着途径的改变而改变.因此,功不是状态函数,它与变化的途径有着密切的联系.同样地,热也具有这样的性质.我们不能说系统中含有多少功或热,只能在具体的变化过程中求出功和热.

压缩功

与膨胀功类似,当气体被压缩时,环境对气体做功.我们来看以下三种对气体做功的方式.



可以发现,准静态压缩所做的功是最小的,而一次性恒外压压缩所做的功是最大的.

2A.4 准静态过程和可逆过程

准静态过程

我们已经在2A.3.2中提到了准静态膨胀.现在,我们对准静态过程进行较为严谨的定义.

Definition 2A.4.1 准静态过程

如果在一个过程的每个瞬间,系统都接近于平衡状态,其状态函数在系统的各部分都有确定的取值,整个系统可以看成一系列极接近平衡的状态构成,这样的过程被称作**准静态过程**.

在准静态膨胀中,不论何时内外压仅相差一个无穷小量 dp ,可以近似地看作内外力平衡,因而是准静态过程.

准静态过程在实际上是办不到的(你不可能让一个系统在变化的同时时刻保持平衡),但当

一个过程进行地很慢时,这个过程就趋近于准静态过程.

可逆过程

考虑我们在上面提到的准静态膨胀和准静态压缩过程,你可以发现膨胀时系统对环境做的功恰好等于压缩时环境对系统做的功.换句话说,如果你把膨胀时做的功收集起来(例如转化为重力势能)并再次压缩,那么系统将复原.

然而,如果你采取了其它的膨胀方式,就会发现无论如何你不能用膨胀所做的功再将其压缩回原来的状态.如果你执意这么做,就会发现环境发生了不可逆的变化:它向系统做功,自己得到热⁶.

显然,准静态膨胀和压缩是特殊的,经过准静态膨胀后可以在不造成任何影响的情况下将系统和环境复原.这是一种在热力学中极为重要的过程,即可逆过程.

Definition 2A.4.2 可逆过程

可逆过程是指过程发生后能够被复原并对系统本身或外界不产生任何影响的过程;另一种定义是系统能够在无能量损失或耗散的情形下通过无穷小的变化实现反转的热力学过程.

反之,如果采取任何方法都不能使系统和环境复原,就称为**不可逆过程**.

如果这一过程是一个循环的过程,那么系统和环境将恢复初始态而没有任何变化,称这样的过程为**可逆循环**.

很多实际过程都可以视作可逆过程,例如液体在沸点的蒸发,可逆电池在外加电动势和电池电动势近似相等时的充电和放电,等等.

以后我们将会知道,可逆过程是能量利用效率最高的过程.

⁶关于功和热转化的不可逆性,我们将在Chapter 3中讨论.

2B 热力学第一定律

“退休后打算做什么?”

“去当博物馆保安,看守‘永动机原型机’——反正它们永远不需要充电。”

“那是个空壳子啊喂!”

2B.1 热力学第一定律

内能

一块烧红了的铁和一块常温下安静地躺在地面上的铁,相信你对它们蕴含的能量大小肯定有一个依赖于直觉的判断.在热力学中,“物质蕴含的能量”有一个准确的定义——**内能**.

Definition 2B.1.1 内能

系统的总能量称为**内能**,又称为**热力学能**,记为 U .

通常,系统的内能是系统内所有粒子的动能与势能之和.

需要说明的是,系统总体的动能和势能并不包含在内能之中.你携带在高铁上的咖啡⁷和在家里喝的咖啡虽然速度不同,但是内能是相同的;同样,这罐咖啡的内能也不会因为你把它带到山上就发生改变.不过,要是你有兴趣加热或者冰镇这瓶咖啡,它的内能自然就会发生改变.

我们需要指出下一事实.

Theorem 2B.1.2 内能的性质

内能是状态函数.

这不难理解,毕竟无论经历怎样的改变,只要系统的状态确定,其中粒子的运动情况和相互作用就是确定的,内能也就是确定的.

热力学第一定律

热力学第一定律的诞生与人类对“永动机”的追求密切相关.自中世纪起,许多人试图设计无需外部能量输入的机械(如利用重力,浮力或磁力的“自驱动机”),但均以失败告终.18世纪末,工业革命推动了对蒸汽机效率的研究,科学家逐渐意识到热,功与能量之间存在深层联系.

大量事实(例如Joule做的精确测定热功当量的实验)表明,能量不会凭空产生或消失,只会以不同的形式发生转化.这就是我们熟知的**能量守恒定律**.

能量守恒定理表明,一个孤立系统的总能量不会发生改变(这一系统不与环境发生能量或物质的交换,因而它的能量不会增加或减少).考虑到我们研究的体系的总能量一般指内能(通常你

⁷原稿为可乐,但考虑到可乐中的 CO_2 容易逸出造成内能改变,因此改为咖啡.

也不会让它整体做奇怪的运动),因此我们就有**热力学第一定律**.

Theorem 2B.1.3 热力学第一定律

隔离系统的内能是守恒的.其数学形式为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

我们将在接下来的很多地方用到热力学第一定律.不过,在此之前,我们先引入一些别的状态函数以更好地描述系统.

2B.2 焓与热容

焓

假定系统在变化过程中不做其余功,则根据热力学第一定律有

$$\Delta U = Q + W$$

如果系统的变化是等容过程,那么 $W = 0$,于是

$$\Delta U = Q$$

如果系统的变化是等压过程,那么不妨设压力保持为 p ,则有

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

即

$$U_2 - U_1 = Q - pV_2 + pV_1$$

移项可得

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

这告诉我们,等压过程下系统的热量变化等于始态和终态的 $(U + pV)$ 之差.这促使我们定义一个新的状态函数以更好地描述等压过程.

Definition 2B.2.1 焓

焓是定义为 $U + pV$ 的状态函数,记为 H .

上面的推导告诉我们,在没有其它功的情况下,等容过程中的热 Q_V 全部用于系统热力学能 U 的增加,而等压过程中的热 Q_p 全部用于系统焓的增加.尽管我们不知道 U 和 H 的具体值,却可以通过测量上面两种过程中的热效应来衡量过程中的内能变化 ΔU 或焓变 ΔH .

由于化学反应更常见的是恒压反应,因此在处理化学问题时,焓也许更加常用.

热容

我们知道,使不同的系统升高相同的温度,需要提供的热也不同.在阳光照射下的沙滩,你会明显感觉沙子的温度比海水要高.因此,物质吸收热而升高温度的能力是不同的,这促使我们定义热容以定量地表述这种能力.

Definition 2B.2.2 热容

热容的定义是系统升高单位热力学温度时吸收的热,记为 C ,即

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

显然,热容与物质的量有关,因此定义摩尔热容为

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

我们已经知道,在等压和等容过程中,分别有

$$\delta Q_V = dU \quad \delta Q_p = dH$$

因此可以定义定压热容和定容热容.

Definition 2B.2.3 定压热容和定容热容

定压热容 C_p 和定容热容 C_V 分别定义为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

以及与2B.2.2类似地,也可以定义定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 和定容摩尔热容 $C_{V,m}$.

有了上述两种热容,我们就可以计算等压过程中的焓变和等容过程中的内能变,即

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

其中 T_1, T_2 分别为始态和终态的温度.

热容是温度的函数,这意味着它也可以做如下的展开

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \cdots \quad C_{V,m} = a' + b'T + c'T^2 + \cdots$$

实际计算中也常常用到这类展开式以求更精确的计算.

2C 热力学第一定律对气体的应用

作者很懒,于是什么都没留下.向各位征集导言.

2C.1 热力学第一定律对理想气体的应用

理想气体的 U 和 H

Gay-Lussac和Joule分别独立完成了真空膨胀实验.他们在水浴的容器中添加一块隔板,一边充入高压气体,另一边抽成真空.随后,撤掉挡板,气体向真空膨胀.水浴内的温度计显示温度没有变化,因此这个过程满足 $Q = W = 0$,因此热力学能 U 没有变化.我们将从这一实验结果推出一个重要的推论.

Derivation.

对于定量的理想气体,其内能 U 可以用 p, V, T 三个变量中的两个进行表示.

假如我们选择 T, V 作为 U 的变量,对 U 全微分可得

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

根据上述实验结果,有

$$dU = 0 \quad dT = 0 \quad dV \neq 0$$

于是

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

换用 p, T 作为 U 的变量,同理可得

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

这表明温度一定时,理想气体的 U 不随 p, V 的改变而改变. 又因为

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

而对于定量的理想气体,温度一定时有 $pV = nRT = \text{定值}$,于是 $\left(\frac{\partial pV}{\partial V}\right)_T = 0$,从而

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

同理可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

这表明温度一定时,理想气体的 H 也不随 p, V 的改变而改变.

Theorem 2C.1.1 Joule定律

理想气体的热力学能和焓都是仅以温度为自变量的函数,与压力和体积无关,即

$$U = U(T) \quad H = H(T)$$

我们可以从分子动理论进行简单的解释:热力学能是分子的动能与相互作用的势能的总和.对于理想气体,动能仅与温度有关,而分子之间的相互作用力被忽略,即没有相互作用的势能这一项,因此其热力学能仅与温度有关.

Hint.

严格来讲,Gay-Lussac和Joule的实验并不精确,因为水的热容很大,一点小的热量变化也不会使温度发生明显改变.不过,我们仍然可以通过外推 $p \rightarrow 0$ 的情形来说明Joule定律的合理性.在学习Chapter 3之后,我们可以根据Maxwell关系式来确证Joule定律的合理性.可以证明

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

对于理想气体有 $pV = nRT$,代入上式可得

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

而

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

于是 U, H 均不随 p 和 V 的改变而改变.

理想气体的 C_p 和 C_V

考虑到

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

于是理想气体的定容热容也是仅与温度有关的函数.

对于等压过程,气体除了吸收热量升温之外,还要多吸收一部分热量膨胀对外做功,因此 C_p 总是比 C_V 大.我们现在来求两者的差值.

Derivation.

首先考虑对于所有系统的普适情况.

对于一个一般的系统,我们有

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (1)$$

考虑 U 作为 V, T 的函数和 V 作为 p, T 的函数,即

$$U = U(V, T) \quad V = V(p, T)$$

根据复合函数的链式求导法则有

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

将(2)代入(1)中可得

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

上式就是一般气体的定压热容与定容热容之差的公式.对于理想气体,又有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (4)$$

将(4)代入(3)可得

$$C_p - C_V = nR \quad (5)$$

或

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (6)$$

于是,我们得到了以下重要定理.

Theorem 2C.1.2 气体的 C_p 与 C_V 之差

对于一般的气体有

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

对于理想气体有

$$C_p - C_V = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

在以后,你也许会经常遇到要使用 C_p 或 C_V 却只给出了另外一种数据的情形,此时**2C.1.2**就将发挥它的作用.

理想气体的绝热过程

绝热过程是化学反应中的常见过程.对于气体的绝热膨胀,由于向外界做功的同时不能从外界吸收热,于是根据热力学第一定律可知气体的内能减小,温度必然降低.我们在此先讨论理想气体的绝热过程.

Derivation.

在绝热过程中, $Q = 0$. 在不做非膨胀功的情况下, 我们有

$$dU = \delta W = -pdV$$

对 U 做全微分有

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

由于理想气体满足 $p = \frac{nRT}{V}$, 于是代入有

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT$$

即

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

我们已经知道 $C_p - C_V = nR$. 令热容比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, 则有

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

如果 C_V 与温度无关(我们将来会知道对于理想气体, 其热容确实是常数), 那么上述式子积分可得

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

将 $T = \frac{pV}{nR}$ 代入上式可得

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

因此, 我们可以得到理想气体绝热过程中满足的条件.

Theorem 2C.1.3 理想气体的绝热过程

理想气体从 T_1 变化至 T_2 的绝热过程满足

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

且

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

在实际情况下,气体的变化一般介于等温过程和绝热过程之间,此时有 $pV^\beta = \text{常数}$ ($1 < \beta < \gamma$).这种过程被称为多方过程.

2C.2 Carnot循环⁸

自从蒸汽机被发明以来,人们一直利用热机做功而应用于生产生活.

Definition 2C.2.1 热机

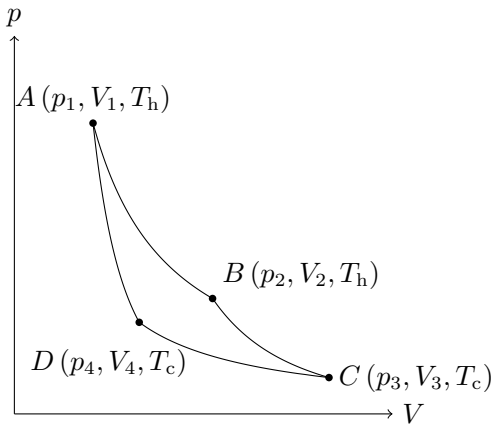
热机是能够将热源提供的一部分热量转化成为对外输出的机械能的机器.

一般的热机由高温热源⁹,低温热源,工作系统构成,在热源和工作系统之间用来进行能量传递和转化的媒介叫做工作物质.

19世纪初,蒸汽机的效率很低,只有3%到5%,大量的能量被浪费.热机工程师们望从理论上找出提高热机效率的办法.1824年,年轻的法国工程师N.L.S.Carnot设计了一个由两个等温过程和两个绝热过程构成的最简单的理想循环,后来被称为Carnot循环.这一热力学循环的提出为提高热机效率指明了方向,为推动热力学理论的发展做出了重要贡献.

Carnot循环

我们先介绍Carnot设计的循环过程.



Definition 2C.2.2 Carnot循环

以 n mol理想气体为工作物质,温度为 T_h 的高温热源和温度为 T_c 的低温热源作为能量来源,进行如下四个步骤.

1. 等温可逆膨胀

系统与高温热源 T_h 接触,作等温可逆膨胀,由状态 $A(p_1, V_1, T_h)$ 变为状态 $B(p_2, V_2, T_h)$.

⁸音译为“卡诺循环”.

⁹热源是具有恒定温度且温度不随吸收或放出热量而发生的系统.

2. 绝热可逆膨胀

系统离开热源,作绝热可逆膨胀,由状态 $B(p_2, V_2, T_h)$ 变为状态 $C(p_3, V_3, T_c)$.

3. 等温可逆压缩

系统与高温热源 T_c 接触,作等温可逆压缩,由状态 $C(p_3, V_3, T_c)$ 变为状态 $D(p_4, V_4, T_c)$.

4. 绝热可逆压缩

系统离开热源,作绝热可逆压缩,由状态 $D(p_4, V_4, T_c)$ 变为状态 $A(p_1, V_1, T_h)$.

接下来,我们来推导Carnot循环中各步骤的功和热,以计算整个循环的效率.

Derivation.

1. 等温可逆膨胀时 $\Delta U_1 = 0$,且 $W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$,于是 $Q_h = -W_1 = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$.

2. 绝热可逆膨胀时 $Q = 0$,则 $W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} C_V \, dT$.

3. 等温可逆压缩时 $\Delta U_3 = 0$,且 $W_3 = - \int_{V_3}^{V_4} p \, dV = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$,于是 $Q_c = -W_3 = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$.

4. 绝热可逆压缩时 $Q = 0$,则 $W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} C_V \, dT$.

由于2.和4.均为绝热过程,根据2C.1.3可知

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1} \quad T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$$

于是

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

于是

$$W_{\text{tot}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q = -W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是我们有

Theorem 2C.2.3 Carnot循环的功和热

系统完成一次2C.2.1所示的Carnot循环,做的总功为

$$W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

从高温热源吸收的热 Q_h 为

$$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

向低温热源放出的热 Q_c 为

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2}$$

热机效率

热机从高温热源吸热 Q_h ,仅将一部分转化为功,将另一部分热 Q_c 传递给低温热源.我们可以定义**热机效率**来衡量热机将吸收的热转化为功的比例.

Definition 2C.2.4 热机效率

将热机对环境做的功 W 和从高温热源吸收的热 Q_h 之比称为**热机效率**,记为 η .

对于Carnot热机有

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_c + Q_h}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \quad (2)$$

因此,Carnot热机的效率 $\eta < 1$.我们将在**Chapter 3**中证明所有工作于 T_h 和 T_c 的热机的效率都不可能超过Carnot热机,从而所有热机的效率都小于1.

制冷机与热泵

如果把Carnot热机沿 $A - D - C - B - A$ 的途径倒开,就得到了一个制冷机.此时,环境对系统做功,系统从低温热源吸收热量 Q'_c ,向高温热源放出热量 Q'_h .与热机相似的,我们可以定义**制冷效率**.

Definition 2C.2.5 制冷效率

将制冷机从低温热源吸收的热量 Q'_c 与环境对系统做的功 W 之比称为**制冷效率**,记为 β .

对于Carnot热机有

$$\beta = \frac{Q'_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

对于制冷机,我们关注的是通过做功使得从低温热源中吸收热量.对于热泵,虽然它的本质是和制冷机相同的,不过我们更关心它向高温热源输送的热量.同样地,我们有热泵的工作效率.

Definition 2C.2.6 热泵的工作效率

将热泵向高温热源放出的热量 Q'_h 与环境对系统做的功 W 之比称为热泵的工作效率,记为COP.

对于Carnot热机有

$$COP = \frac{Q'_h}{W} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

一般的商用热泵的COP在2到7之间,说明做1 J的功可以向高温热源输送2 J到7 J热能.这比直接用这些功转化为热量要高效得多.

2C.3 热力学第一定律对实际气体的应用

Joule-Thomson效应

前面已经指出,Joule所做的自由膨胀实验并不精确.因此,在1853年,他与Thomson合作完成了节流膨胀实验.

节流膨胀实验在一段内部装有多孔塞(或节流阀)¹⁰的绝热管道中进行.将气体通入管道的一端,并调节该侧气体的压力恒定为 p_1 .随后,气体缓慢流经多孔塞,由于多孔塞的局部阻力,气体压力降低至 p_2 .经过一段时间达到稳定态后,入口和出口的气体温度各自稳定在 T_1 和 T_2 .这一过程被称为节流膨胀过程.

Derivation.

我们假定体积为 V_1 的气体经过上述节流膨胀后的体积变为 V_2 .

后来的气体对这气体做等温压缩,压力为 p_1 ,体积由 V_1 变化至0,做的功为

$$W_1 = -p_1 \Delta V = p_1 V_1$$

气体从多孔塞出来后等温膨胀,对前面的气体做功,压力为 p_2 ,体积由0变化至 V_2 ,做的功为

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2 V_2$$

又因为这一过程是绝热过程,于是 $Q = 0$.根据热力学第一定律有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

即

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

即

$$H_1 = H_2$$

¹⁰Joule也许采用的是棉花或者软木塞.

Theorem 2C.3.1 节流膨胀过程

节流膨胀前后,气体的焓不变.

实验发现实际气体经过节流膨胀后温度会发生改变,这表明实际气体的焓可能还与压力有关.Joule和Thomson为了定量描述这种效应而提出了Joule-Thomson系数.

Definition 2C.3.2 Joule-Thomson系数

实际气体经节流膨胀后的温度变化与压力变化的比值的微分形式为

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

称作**Joule-Thomson系数**.它表示气体经过节流膨胀后温度随压力的变化率,是一个微分效应(即 H 一定时 $T-p$ 曲线的斜率),因此又称为**微分节流效应**.

在常温下,一般气体的 μ_{J-T} 都是正值,这表明经过节流膨胀后温度下降.不过, H_2 和He等气体的 μ_{J-T} 在常温下是负值.不过,在较低的温度下,它们的 μ_{J-T} 也会变成正值. $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为**转化温度**.

下面讨论 μ_{J-T} 的正负情况.

Derivation.

对于定量的气体, H 是 T, p 的函数.对 H 做全微分有

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

节流膨胀过程是等焓过程,因此 $dH = 0$,于是

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial p} \right)_T \\ &= \left[- \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right] + \left[- \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right] \end{aligned}$$

对于理想气体,由于 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0$,因此其 $\mu_{J-T} = 0$.

而对于实际气体,由于其内能不仅是温度的函数,还与压力有关.对于一般的气体,等温下压力增大,必须吸收能量以克服分子间作用力,因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T < 0$$

而后一项则可以由等温 $p-V$ 图求出.

Joule-Thomson效应最重要的用途是给气体降温.显然,只有 $\mu_{J,T} > 0$ 的气体才能通过节流膨胀而降温.

实际气体的 U 和 H

在下一章中,借助Maxwell关系式可以得出

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

因此,只要知道实际气体的状态方程,就可以求出等温下实际气体的 U, H 随 p, V 变化的关系.下面以van der Waals气体为例求 U, H 随 p, V 的变化关系.

Derivation.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{nR}{V - nb} - p = \frac{an^2}{V^2}$$

所以等温条件下van der Waals气体从体积为 V_1 变化至体积为 V_2 的内能变和焓变为

$$\Delta U = an^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$\Delta H = an^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + \Delta(pV)$$

按照分子动理论的观点,体积膨胀后应当克服分子之间的引力做功.因此,可以用等温膨胀时反抗分子间引力(即我们在1C.3.1中提到的内压力 p_i)所做的功衡量此过程的内能变化,即

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} \quad \Delta U = p_i dV$$

可以发现,这样的推导和1C.3中的论述得到了相同的结果.这进一步表明了van der Waals方程的正确性.

Chapter 3 热力学第二和第三定律

沙漏里的粒子开始攀爬峭壁
最后一滴墨
在宣纸上晕染出
无限种灰
废墟中
所有钟表都指向同一处锈斑
齿轮咬碎的呼吸凝结成
不可逆的琥珀
我在绝对零度的冰晶体表面
反复擦拭指纹
那些被冻结的数字仍以恒定的速度
坠入熵的沼泽
公式在高温中解开发髻
散落成无法拾取的碎片
宇宙的账簿正在被夜蛾蚕食
每页都写着
借来的光
终将归还给永夜
而微观世界的深处
有座正在塌缩的圣堂
黑色十字架上
挂满结霜的证明

3A 熵与热力学第二定律

“既然大海是一个巨大的恒温热源,那么我们为什么不提取海水中的热量来给远洋航行的船功能呢?”

“傻瓜,你不知道热力学第二定律吗?”

3A.1 热力学第二定律

想象一个网球在地上弹跳的过程,显然它会随着弹跳次数的增加而降低高度,最终静止在地面上.在这一过程中,网球的机械能转化为地面和网球的热能.显然,这一过程是自发进行的,无需外力的干涉(除了重力,不过我们可以把地球和网球作为系统).

Hint.

关于自发过程的准确的描述,也许并没有一个很清晰的答案.一般来说,我们认为自发过程是使得系统从非平衡态趋向平衡态的过程,或者认为它是热力学上的不可逆过程.这两种说法应当是等价的,并且也符合我们对客观世界的认识.

然而,从来没有人看到过一个在地上的网球自发的降低它的温度而从地面上弹跳起来.换言之,在不施加干预的情况下,热能不能自发的转化为机械能.

种种迹象表明,热能和其余形式的能量似乎不能随意的转化.因此,在观察了大量实验现象后,Kelvin和Clausius分别总结出了热力学第二定律的两种表述.

Theorem 3A.1.1 热力学第二定律

热力学第二定律有如下两种自然语言表述方式.

Kelvin表述:不可能从单一热源取出热使其完全转化为功而不发生其它变化.

Clausius表述:不可能把热从低温物体传到高温物体而不发生其它变化.

尽管表述方法有差别,实际上两种说法是等价的.我们在此用Carnot热机做简单地说明.

Proof.

如果Clausius表述不成立,考虑一个工作于高温热源 T_h 和低温热源 T_c 之间的Carnot热机.假定Carnot热机从高温热源吸热 Q_h ,其中一部分 Q_c 传给低温热源,另一部分 $W = Q_h - Q_c$ 用于做功,然后再从低温热源传递 Q_c 的热量至高温热源.这一过程的净结果是Carnot热机从高温热源吸收了 $Q_h - Q_c$ 的热量并全部用于做功,这与Kelvin表述相悖.

如果Kelvin表述不成立,那么假定某热机能从低温热源 T_c 吸热 Q 并将其全部转化为功 W ,然后考虑另一个热机将功 W 全部转化为热 Q 并传递给高温热源 T_h (这在实际中是可以做到

的).这一过程的净结果是从低温热源吸热 Q 并全部传递给高温热源而不发生其它变化,这表明Clausius表述不成立.

于是我们可以知道两者是等价的.

热力学第二定律否定了第二类永动机¹的存在,我们不能随意地无限地从一个热源中提取热量,也不能将热全部转化为功而不引起其余变化.这表明热机的效率存在一定上限.下面我们来探究热机能达到的最高的工作效率.

3A.2 Carnot定理

Carnot循环为提高热机效率提供了理论指导.事实上,它也成了热机效率的上限.尽管提出这一点早于热力学第二定律的提出,不过正确地证明它仍然需要用到热力学第二定律.下面我们来论证之.

Proof.

设在高温热源 T_h 和低温热源 T_c 之间有可逆机 C (例如Carnot热机)和另一任意的热机 I 工作.调节两个热机做的功相等,即 C 从高温热源吸热 Q_C ,做功 W ,放热 $Q_C - W$ 到低温热源; I 从高温热源吸热 Q_I ,做功 W ,放热 $Q_I - W$ 到低温热源.于是两者的热机效率分别为

$$\eta_C = -\frac{W}{Q_C} \quad \eta_I = -\frac{W}{Q_I}$$

取 W 为其绝对值.

现在,假设 I 的效率大于 C ,于是

$$\eta_I = \frac{W}{Q_I} > \frac{W}{Q_C} = \eta_C$$

即 $Q_C > Q_I$.

现在以 I 带动 C 倒开,使得 C 成为制冷机.这样, I 从高温热源吸热 Q_I 后放热 $Q_I - W$ 到低温热源,然后 C 从低温热源吸热 $Q_C - W$,接受 I 做的功 W 后将 Q_C 的热量传递至高温热源.

由于 $Q_C - Q_I > 0$,于是这一过程的净结果是从低温热源吸收 $Q_C - Q_I$ 的热量传递至高温热源,而没有引起其它变化.这显然违反了Clausius表述,因此我们的假设不成立,于是

$$\eta_I \leq \eta_C$$

这就证明了我们的命题.

另外,这一证明过程还说明任何可逆机的效率都是相同的.考虑将上述热机 I 换成可逆机 C' ,则有

$$\eta_{C'} \leq \eta_C$$

¹第二类永动机即违反Kelvin表述的机器,例如从海水中提取热量驱动轮船工作(这实际上需要一个与海洋规模相当且温度低于海水温度的热源).因此Kelvin表述也可以表达为:第二类永动机不可能造成.

交换 C 与 C' 的位置,又可以得到

$$\eta_C \leq \eta_{C'}$$

于是

$$\eta_{C'} = \eta_C$$

Theorem 3A.2.1 Carnot定理

所有工作于同温热源和同温冷源的热机,其效率都不可能超过可逆机.

3A.3 熵

熵的热力学定义

回忆我们在2C.2.4中提到的Carnot热机的效率

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

这表明

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

再回想我们再上一节中所证明的所有可逆机的效率都相等,可逆循环过程是否都满足上面的条件呢?答案是肯定的².

Proof.

考虑一个可逆循环的过程 X ,在 $p - V$ 图上应当表现为一条闭合的曲线 L .我们为其选定一个方向(例如逆时针方向),并记作 L^+ .

在 L 上按循环的方向取两点 P, Q ,过 P, Q 两点作可逆绝热线 l_P, l_Q .

然后作等温线 l_1 分别交 l_P, l_Q 于 A, B ,并且使得气体按 $P - A - B - Q$ 和 $P - Q$ 的过程所作的功相等(这实际上只需要等温线截 L, l_P, l_Q 所得的两个三角形面积相等).

现在,假定 l_P, l_Q 再交 L 于 M, N ,类似地,作等温线 l_2 交 l_P, l_Q 于 C, D ,使得气体按 $M - C - D - N$ 和 $M - N$ 的过程所作的功相等.

这样, l_1, l_2, l_P, l_Q 分别是两条等温线和绝热线,于是 $A - B - D - C$ 构成一个Carnot循环.

我们用上述办法把 L 足够精细地划分,使得 L 的每一段都可以用Carnot循环来代替.

对于每一个小的Carnot循环,都有

$$\frac{\delta Q_{i,h}}{T_{i,h}} + \frac{\delta Q_{i,c}}{\delta T_{i,c}} = 0$$

²这里的证明只做简略的说明.

其中由于我们的分割足够精细,因此 Q 可以写成无穷小量 δQ .我们把上面的式子对 i 求和(高温热源和低温热源的温度/热量可以归属于 L^+ 这一整个循环,就不必区分),即有

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

由于可逆循环在 $p - V$ 图上是性质良好的光滑图像,因此将其无限细分并进行上述替代是可行的.将求和符号改写为积分,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

这里的 \oint 符号为环程积分符号,意为按照曲线 L^+ 的路径进行积分³.

考虑 L 上的两点 A, B ,有两种方向相反的沿 L 从 A 到 B 的路径,不妨记为 $(\widehat{AB})^+$ 和 $(\widehat{AB})^-$,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

于是

$$\int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T}$$

把任意两条从 A 到 B 的可逆过程对应的路径拼接成 L ,就可知对于任意可逆过程, $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$ 是定值.于是Clausius据此定义了一个状态函数 S ,其变化值就是任意可逆过程中 $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$ 的值,即

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$$

将上式两边微分可得

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

这个状态函数就是我们所说的熵.

Definition 3A.3.1 熵的热力学定义

熵(用符号 S 表示)是这样的一个状态函数,对给定系统的任意可逆过程 L 都有

$$\Delta S = \int_L \frac{\delta Q}{T}$$

其微分形式为

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

需要注意的是,上面的 δQ 指可逆过程的热量变化.

³实际上这是第一型曲线积分.关于曲线积分的内容详见数学基础部分.

Clausius不等式

我们已经定义了一个全新的热力学函数以描述系统的某种性质.尽管它的中文名——熵是好理解的,由胡刚复教授取热温商(即可逆过程中热量与温度的商)之意译成.

然而,Clausius给它取的名字却为Entropy,其希腊语意为:一个系统不受外部干扰时往内部最稳定状态发展的特性.这和我们刚刚的推导似乎没有什么关系,毕竟我们一直讨论的是可逆过程,而这里似乎谈论的是自发变化(即不可逆过程)的特性.为此,我们需要知道这句话和我们定义的熵之间的联系.

Derivation.

回忆我们在证明Carnot定理时使用的两个热机 C 和 I .不难知道

$$\eta_I = \frac{Q_{I,c} + Q_{I,h}}{Q_{I,h}} = 1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}}$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_h}{T_c}$$

现在假定 I 是不可逆机,则 $\eta_I < \eta_C$,于是

$$1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

即

$$\frac{Q_{I,c}}{T_c} + \frac{Q_{I,h}}{T_h} < 0$$

考虑由热机 I 完成的从状态 A 到状态 B 的不可逆过程 L_1 ,并假设 I 与多个热源 T_1, \dots, T_n 接触,分别吸收的热量为 Q_1, \dots, Q_n ,于是有

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0$$

再考虑状态 B 到状态 A 的可逆过程 L_2 . $L_1 + L_2$ 仍是一个不可逆过程,于是有

$$\oint_{L_1+L_2} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

这里把求和符号改为积分符号,且由于 $L_1 + L_2$ 是一个循环构成,故采取环程积分.又由于

$$\int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S = S_A - S_B$$

代入上式有

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} < S_A - S_B$$

这表明系统经历不可逆过程的热温商小于系统的熵变.如果 A 和 B 足够接近,就有微分形式

$$\frac{\delta Q}{T} < dS$$

这里的 δQ 是不可逆过程的热量变化.

这样就得到了热力学第二定律的数学表示形式——Clausius不等式.

Theorem 3A.3.2 Clausius不等式

对于任意过程都有

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

或其微分形式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

当且仅当该过程是可逆过程时等号成立.

现在,我们知道熵变可以判断过程是否是可逆变化.这就涉及到了熵增加原理.

熵增加原理

在一个绝热系统中, $\delta Q = 0$,于是根据3A.3.2就有

$$dS \geq 0$$

这表明绝热系统中的任意变化都不会使系统的熵减小.隔离系统当然也是绝热系统,于是上述结论可以表述为以下原理.

Theorem 3A.3.3 熵增加原理

绝热系统(或隔离系统)中的任意过程都不会使熵减小.特别地,如果这一过程是不可逆过程,那么系统的熵将增大.

熵增加原理也可以表述为:绝热系统中的任意自发变化都朝着熵增大的方向进行.

我们知道,一个自发过程是系统从非平衡态趋向平衡态的过程.倘若系统处于平衡态,那么其中发生的过程不可能为自发过程(否则这与系统达到平衡态相悖),也不可能是非自发过程(否则,将该过程反过来即为自发过程).这表明处于平衡态的系统中只能发生可逆过程.

综合上述论述,我们可以得出以下结论.

Theorem 3A.3.4 绝热系统熵最大的状态

处于平衡态的绝热系统的熵最大.

这是很好理解的,因为如果系统不处于平衡态,那么就会发生某些自发过程趋近平衡态并且使熵增大;直至达到平衡态时,不能再发生自发或非自发变化,只能发生可逆变化,熵也就不再改变了.

3A.4 熵和能量退降

我们似乎可以从Carnot定理发现这样一件事实,即能量是有区别的,同样的热在高温热源和低温热源上表现出的做功的能力是不同的.我们可以对这一过程进行具体地推导.

Derivation.

考虑三个热源 A, B, C ,其中 $T_A > T_B > T_C$.

考虑工作于 A, C 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{AC} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$.

考虑工作于 B, C 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{BC} = 1 - \frac{T_C}{T_B}$.

由于 $T_A > T_B$,于是 $\eta_{AC} > \eta_{BC}$.这表明同样从 A, B 吸热 Q ,所能做的功是不等的,温度更高的 A 中取出的热的做功能力就更强.我们有

$$W_{AC} - W_{BC} = Q(\eta_{AC} - \eta_{BC}) = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right)$$

考虑从 A 向 B 直接传热的过程,这显然是一个不可逆过程(否则将违背Clausius表述),于是这一过程的熵变

$$\Delta S = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} > 0$$

这就再一次验证了 $W_{AC} > W_{BC}$,即高温热源的热做功能力更强.

这就表明,系统熵的增加会导致其中一部分能量失去做功的能力.尽管能量是守恒的,但是功可以无条件地转化为热,热却不能无条件地转化为功,必须要将一部分热传递给低温热源.这说明功的“等级”是高于热的.同样,高温热源的热做功的能力就比低温热源要强,因此高温热源的热“等级”也是高于低温热源的.

因此,不同“等级”的能量的转化是不可逆的,尽管能量总体是守恒的,但是其做功的能力会越来越低.这就是我们说的能量退降.

3B 熵的统计学意义⁴

“如果下次你的家长指责你的房间太过混乱,你可以微微一笑,并指出你的衣服和书的混乱摆放是熵增的,因而是自发的.你在帮宇宙执行它的规律.”

3B.1 熵与热力学概率的关系——Boltzmann公式

回忆我们在3A.1中提到的网球,它经由一个不可逆过程将机械能(也就是功)转化为了热.我们在2A.3中提到了功与热的统计学意义,那么这一过程就是大量质点由有序运动传递的能量变为大量质点无需运动传递的能量.

我们再考虑一个经典的不可逆过程:气体在绝热容器中向真空膨胀.显然,气体不会自己坚决地待在容器的某一个角落,而是会自发地,均匀地布满容器.或者,更严谨地说,气体分子在宏观上均匀地处在容器中的概率最大.

显然,系统中的各分子处于一个无序运动的状态的概率要比它们同时做有序运动的概率大得多,系统中的各分子均布的概率也比它们同时处在系统中的某一部分的概率大.这似乎告诉我们熵与概率有一定的关系.为此,我们先定义热力学概率.

Definition 3B.1.1 热力学概率

系统处于某宏观状态时对应的微观状态数即为系统处于此宏观状态的热力学概率.

我们做一个简单的说明.假定一个容器中的分子有两种微观状态,即在左半部分和右半部分,处于这两种微观状态的概率是等同的.容器中的 $2N$ 个分子在左边有 n 个,在右边有 $2N - n$ 个的状态数为 C_{2N}^n ⁵,即处于此状态的热力学概率为 C_{2N}^n ,当 $n = N$ 时取到最大,即该系统的分子在左右均匀分布的热力学概率最大.

我们采取如下方式简单地推导熵与热力学概率的关系.

Derivation.

考虑一个体积为 V 的绝热容器,其中的气体分子数目为 N ,将其可逆膨胀至体积为 V' .

记膨胀前后气体的状态分别为 A 和 B .

膨胀后在原先的体积为 V 的部分中找到一个气体分子的概率为 $\frac{V}{V'}$,于是所有 N 个分子处于原先的部分的概率为

$$\left(\frac{V}{V'}\right)^N$$

⁴本节关于熵的统计学意义的解释是十分粗浅的,而在你学过统计热力学基础后会对这一内容有更深刻的理解.

⁵这是组合数公式, $C_n^m = \frac{n!(n-m)!}{m!}$.

因此, A 与 B 对应的微观状态数 W_A 和 W_B 之比为

$$\frac{W_A}{W_B} = \left(\frac{V}{V'} \right)^N$$

两边取对数就有

$$\ln \frac{W_A}{W_B} = N \ln \frac{V}{V'}$$

由于系统绝热, 于是根据热力学第一定律有

$$\delta Q = -\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

由于过程可逆, 于是将 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ 代入可得

$$dS = -nR \frac{dV}{V}$$

两端积分可得

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V}$$

于是

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V} = Nk_B \ln \frac{V'}{V} = k_B \ln \frac{W_B}{W_A} = k_B \ln W_B - k_B \ln W_A$$

于是就可以定义

$$S = k_B \ln W$$

Theorem 3B.1.1 Boltzmann公式

熵 S 与热力学概率 W 满足

$$S = k_B \ln W$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数.

Boltzmann 公式说明一切熵增的过程都是热力学概率由小变大的过程.

从统计学角度来说, 微观状态数越多表明宏观状态越无序. 例如, 所有分子向同一方向运动显然比所有分子向各个方向运动更加有序, 而前者对应的微观状态数也更少. 因此, 结合熵增加原理(3A.3.3)可知孤立系统总是朝着混乱程度变大的方向变化.

于是你可以向你的家长解释你的房间自发地变得混乱的原因. 一切都是熵增加原理导致的(笑).

Hint.

需要说明的是,在Boltzmann公式中的热力学概率并不是在经典力学下的微观状态数.由于经典力学框架下能量的分布等是连续的,而此处的微观状态数是定域子系统Boltzmann分布的状态数,它假定分子的状态只有特定的一些取值.这需要你学习统计热力学基础后才能有更深刻的认识.

3B.2 晶体的对称性与熵

你也许时常会见到晶体的对称性和熵呈现一种复杂的关系.我们在这里进行简单的讨论.

对于某些晶体,例如 C_2H_6 ,在高温下为立方晶系,低温下则为单斜晶系.这是由于高温下,每个 C_2H_6 分子有数种可能的取向,在晶体中统计地分布,不能分辨,从而使得各 C_2H_6 在宏观上等价,因而晶体对称性高;而单斜晶系中的乙烷则有确定的取向.这样,立方晶系这一宏观状态对应的微观状态数就多,而单斜晶系这一宏观状态对应的微观状态数就少.于是前者尽管对称性高,熵却更大.

对于某些晶体,例如 KrF_2 ,在高温下为简单四方点阵,最高次轴为 4_2 螺旋轴;在低温下为体心四方点阵,最高次轴为 C_4 轴.这是由于低温时 KrF_2 作为直线型分子排列地更为紧密,分子能振动的范围更小,因而相比于高温时的熵更小,对称性也更高.

3C 特定过程熵变的计算

熵不仅是一个抽象的衡量系统混乱度的状态函数,还是一个可以被度量的实际量.由于熵是状态函数,因此对于任意过程,我们都可以设计一个与它的始态和终态相同的可逆过程以计算系统的熵变.

3C.1 气体的膨胀与压缩

理想气体的等温可逆过程中气体的熵变可以按如下方式推导.

Derivation.

设理想气体的物质的量为 n ,体积等温可逆地从 V_1 膨胀至 V_2 .

等温过程的理想气体热力学能不变,根据热力学第一定律有 $Q + W = 0$.

我们已经在2A.3中知道

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

由于熵是状态函数,因此有

Theorem 3C.1.1 理想气体等温过程的熵变

对于理想气体的等温过程,其熵变为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

其中 p_1 , V_1 和 p_2 , V_2 分别为变化前后的压力和体积.

我们自然的可以想到一种简单的自发过程:气体的混合.这相当于各种组分的气体各自向真空膨胀.考虑下面的混合过程.

Problem 3C.1.2

设 m 种理想气体各自的压力都为 p ,物质的量为 n_i ,将其在温度为 T 时均匀混合,混合后各组分的摩尔分数为 x_i ,求此过程的熵变.

Solution.

均匀混合的过程相当于这 n 种气体各自向真空膨胀.

对于第 i 种气体,膨胀前压力为 p ,膨胀后压力为 px_i ,于是其熵变

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{px_i}{p} = -n_i R \ln x_i$$

于是总体熵变为

$$\Delta S = \sum_{i=1}^m \Delta S_i = - \sum_{i=1}^m n_i R \ln x_i$$

如果总体物质的量为 n ,就有

$$\Delta S = -nR \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i$$

上面的结论也可以作为一个公式进行简单的记忆,不过更重要的是理解熵变的计算方式,即设计可逆过程后求算热温商.这在下面的其它情况中也是类似的.

3C.2 相变

当物质从液态转变为气态时,分子运动的更为分散,可以预计的是熵会显著增大.同样地,当固体熔化为液体时也会产生显著的熵增.

一般的相变都是等温等压的可逆相变(例如恒压下物体在沸点的沸腾,在熔点的熔化等).如果这一过程不可逆(例如过热液体的暴沸,过冷液体的凝固等),那么应当设计适当的可逆过程以计算熵变.

可逆相变,由于是等压变化,因此过程的热效应就等于其焓变.于是有

Theorem 3C.2.1 可逆相变的熵变

设可逆相变的焓变为 ΔH ,相变温度为 T ,则有

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

人们测定了大量液体的摩尔蒸发熵,发现它们的值都接近于 $85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.这一经验规则也被称作**Trouton**⁶规则.不过,仍有一些明显偏离Trouton规则的物质,例如水.水的摩尔蒸发熵为 $109.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,可能是由于液态水中的氢键使其变得更加有序.

3C.3 加热与冷却

⁶ 音译为楚顿或特鲁顿.

物质的温度改变,显然也会引起熵的变化(毕竟温度变化一定会伴随热的吸收或放出).现在来简要推导可逆变温过程的熵变.

Derivation.

考虑我们在**2B.2.3**中提出的等压热容和等容热容的概念.

对于等压可逆变温过程有 $\delta Q_p = C_p dT$,于是其熵变

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

假定温度从 T_1 变化至 T_2 并且热容与温度无关,对上式两端积分就有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

同样地,对于等容可逆变温过程有

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Theorem 3C.3.1 等容或等压变温过程的熵变

物质以等容或等压过程由 T_1 变温至 T_2 的熵变分别为

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

如果热容与温度有关,则有

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

如果物质不能经由等容或等压变温过程从始态达到终态,则可以与**3C.1**结合.例如

Problem 3C.3.2

设物质的量为 n 的理想气体从状态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 变化至状态 $B(p_2, T_2, V_2)$.求此过程的熵变.

Solution.

Method I.

令系统从 A 等温可逆变化至状态 $C(p_3, V_2, T_1)$,然后再等容可逆变温至 B ,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

Method II.

令系统从A等温可逆变化至状态D (p_2, V_3, T_1),然后再等压可逆变温至B,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

两种方法求得的熵变相等,这是由于对于理想气体恒有 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$,于是

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

而

$$\ln \frac{p_1}{p_2} + \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

3D 热力学第三定律

热力学第三定律像一位低调的温度守门员,为宇宙划定了低温的终极底线.我们从未明确地讨论过温度的下限,也从未明确地规定熵的绝对值.在本节,我们就将为你解答这两个问题,并且给出温度的第二种定义.

3D.1 热力学温标

现在,抛开你对Carnot热机等一切以特定工作物质为基础的可逆机的一切想法,而从一个不依赖于理想气体的基础上来定义一种新的温标.在我们的重新定义中,只需要用到Carnot定理,而它是由热力学第二定律推出的一条无关热机的具体工作物质和流程的定理.

Derivation.

按照Carnot定理,可逆机的热机效率仅与温度有关.我们考虑一个二元函数 $\eta(\theta_1, \theta_2)$ 表示工作于某一温标下温度为 θ_1, θ_2 ($\theta_1 > \theta_2$)之间的可逆机 C_{12} 的效率,于是就有

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源 θ_1 吸收的热量⁷和向低温热源 θ_2 放出的热量.

现在,考虑一个更高温的热源 θ_3 ,可逆机 C_{31} 工作于 θ_3, θ_1 之间,并且假定它向 θ_1 放出的热量也为 Q_1 .再假定 C_{31} 此时从 θ_3 吸收的热量为 Q_3 ,就有

$$\eta(\theta_3, \theta_1) = 1 - \frac{Q_1}{Q_3}$$

考虑 C_{31} 和 C_{12} 联合工作,就构成了一个工作于 θ_3, θ_2 之间的可逆机 C_{32} ,于是有

$$\eta(\theta_3, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_3}$$

为了方便处理,我们令 $F(\theta_1, \theta_2) = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2)$,于是

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}$$

考虑到 θ_3 是任取的,而上面的式子总是成立,因此只有取

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

时才能成立,其中 $f(\theta)$ 是关于温度的函数.

这样,我们可以自然地选取 $T = f(\theta)$ 作为我们对温度的标定.

⁷为了方便考虑,在这里我们将热量都写成绝对值,其具体传递方向可以由上下文推定.

Definition 3D.1.1 热力学温标

定义热力学温度 T 使得在此温标下,工作于温度 T_1, T_2 的可逆机满足

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

其中 Q_1, Q_2 分别为从高温热源 θ_1 吸收的热量和向低温热源 θ_2 放出的热量,均取正值.

热力学温标的单位是开尔文,记为K.

这恰好与我们从理想气体的性质推出的Carnot热机的热机效率结果相同.因此,热力学温标实际上与理想气体温标是等价的(在3F中我们将进行更为严谨的理论推导).另外,你可以发现上面的定义式的值恰好就是系统的熵.一切都是那么完美地形成了闭环.

3D.2 热力学第三定律

如果你有足够敏锐的直觉,你就会发现我们似乎并没有提到温度的下限在哪里.一个比较符合直觉的想法是,根据热力学温标下可逆机的热机效率

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可知低温热源 T_2 的温度必须大于零(否则你将得到热机效率等于1的热机,这显然违反热力学第一和第二定律).或者,根据理想气体温标可知

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

由于动能不能为负值,故其温度 T 必须非负.

Definition 3D.2.1 绝对零度

定义热力学温标下 $T = 0$ 时的温度为**绝对零度**.

虽说如此,但这两种想法都是外推的结果.对于 $T = 0$ 的情况,根据Clausius不等式有 $\delta Q \leq TdS = 0$,因此热机不能与 $T = 0$ 的冷源进行热量交换,也就没有可逆循环一说;根据理想气体状态方程, $pV = nRT = 0$,这要求压强 p 和体积 V 至少有一个为0,这显然不符合我们对理想气体的假定,因此也是不正确的.

因此,我们需要一个更严谨的定律来描述温度的下限以及有关的性质.1906年,Nernst系统地研究了低温下的化学反应,得出了有关凝聚态系统的熵的理论.

Theorem 3D.2.1 Nernst定理

凝聚态系统在等温过程中的熵变随温度趋于零而趋于零,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

下标 T 表示过程为恒定温度为 T 的等温过程.

几年之后,Nernst又根据他的理论提出了一个重要的定律,即我们所熟知的热力学第三定律.

Theorem 3D.2.2 热力学第三定律

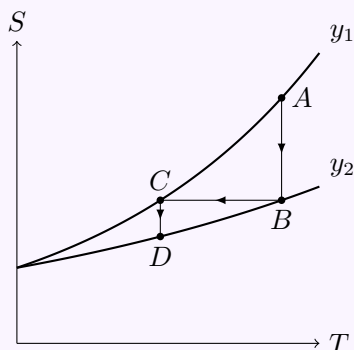
不可能用有限的步骤使得系统的热力学温度降低至热力学温标下的零度.

与热力学第一和第二定律相同,热力学第三定律也是无法从理论证明的,只能作为大量实验事实总结而成的结果.这三条热力学定律,连同热力学第零定律,构成了热力学中的四条铁律,维持着热力学研究的基础.

下面我们来证明热力学第三定律与Nernst定理等价.

Proof.

首先我们从热力学第三定律出发推出Nernst定理.考虑系统在两种状态 y_1 和 y_2 下熵随温度变化的 $S - T$ 图.



Nernst定理预言 y_1 和 y_2 的 $S - T$ 图将在 $T = 0$ 时交于一点.若否,那么可以想象从 A 出发经历等温过程到 B ,然后通过绝热可逆过程到 C ,如此周而复始,只要两条曲线在 $T = 0$ 处不相交,就能通过有限的步骤使得系统达到 $T = 0$,这与热力学第三定律相悖.

现在从Nernst定理出发推出热力学第三定律.为简单考虑,设系统的状态可以用两个状态函数 T, y 表示.考虑某一系统在 T_1 时的状态为 $A(T_1, y_1)$,则有

$$S_A = S(0, y_1) + \int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT$$

这是熵的定义式,其中 C_{y_1} 表示 y_1 固定时系统的热容.

现在将系统经绝热可逆过程变化至 $B(T_2, y_2)$,同理有

$$S_A = S(0, y_2) + \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

由Nernst定理可知 $S(0, y_1) = S(0, y_2)$,于是

$$\int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

当 $T > 0$ 时 $C_{y_1}, C_{y_2} > 0$ (否则系统将吸热而温度降低,这是荒谬的),所以上式的左边总是正值.这要求 $T_2 > 0$,否则右边即为0,不能成立.于是,不管起始温度 T_1 多小,只要 $T_1 > 0$,就有 $T_2 > 0$,因而不能通过有限的手段使得最终温度降至 0^8 .

这就证明了两种说法的等价性.需要注意的是,热力学第三定律并没有排斥人们向绝对零度的迈进,人们已经在实验室中实现了 10^{-14} K量级的低温,也许还会向更低的温度前进,探明绝对零度附近下物质的性质.

3D.3 规定熵

也许你已经发现我们并没有定义熵的绝对值,而是在过程中定义了熵的变化值.从之前的学习与论述来看,熵的绝对值并不重要,其变化值才是我们主要考虑的.在1912年,M. Planck提出了以下假设(后来又经Lewis和Gibson的修改).

Theorem 3D.3.1 完美晶体的熵

温度为0时,完美晶体的熵值为0,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

所谓完美晶体即晶体中的分子或原子只有一种有序排列的形式(例如NO在晶体中可以有NO和ON两种取向,所以不能认为是完美晶体).这是符合Boltzmann公式的,因为这样的晶体在0 K时微观状态数并不为1.

Exercise E.3D.1

求1 mol NO在0K的熵.

⁸事实上,绝热过程已经是降低温度效率最高的过程,因为其余过程会向系统引入额外的热.

Solution.

考虑到每个NO在晶体中的取向只有两种形式(NO或者ON),于是

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^{N_A} = k_B \cdot N_A \ln 2 = R \ln 2$$

Exercise E.3D.2

求1 mol六方冰⁹在0K的熵.

Solution.

考虑到六方冰中O原子做六方密堆积排列,因此O的位置就固定不动.

由于固态的冰中存在氢键网络,每个O原子都通过氢键和周围四个O原子连接,因此我们需要做一个假设,即每个O原子周围都有两个H与其距离较远,另外两个与其距离较近.这对应着O形成两根O—H化学键和两根O··H氢键.

这样,我们只需要考虑H的位置即可.对于1 mol冰中的2 mol H原子,都有两种状态,即处于两个O原子之间离其中某个O原子更近的位置.这样的微观状态数一共有 2^{2N_A} 种.

考虑到O原子对H原子的位置,每个O原子周围恰好有两个H靠近,两个H远离.这样的概率为

$$P_O = \frac{C_4^2}{2^4} = \frac{3}{8}$$

于是总的微观状态数为

$$\Omega = 2^{2N_A} \cdot (P_O)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$$

于是

$$S = k_B \ln \Omega = R \ln \frac{3}{2}$$

这些非完美晶体在0 K时的熵还有一个名称.

Definition 3D.3.2 残余熵

非完美晶体在0K的熵称为残余熵.

既然有0 K下物质的熵,我们就可以通过3C.3中的方法计算物质在任意温度下的熵.

⁹即自然界中最常见的冰的晶型.

Theorem 3D.3.3 规定熵

物质在温度为 T 的熵值可以由下式计算

$$S(T) = S(0 \text{ K}) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

采取恒压热容是因为我们在之后的化学反应热力学中讨论恒压过程较多.

如果过程发生相变,那么依然可以根据3C.2中的方法计算熵变.

由于物质在低温时缺乏热容数据,因此可以通过Debye给出的公式¹⁰进行估算.

Theorem 3D.3.4 Debye公式

固体的等容热容可以由

$$C_V = 9nR \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

推算.其中Debye温度 $T_D = \frac{h\omega_D}{2\pi k_B}$, ω_D 为Debye频率.

在低温下,经过一系列近似与数学变换后可得

$$C_V \approx \frac{12\pi^4 nR}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \approx 1943.8n \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

一般来说,如果要求应用此公式,则会给出相对应的简正振动频率 $\nu = \frac{\omega_D}{2\pi}$.

从上面的式子也可以看出低温下固体热容与 T 的三次方成正比.在低温下,等压热容近似地等于等容热容,于是就可以采用Debye公式辅助计算其规定熵.

另外一点较为有趣的是,Debye公式在高温下将近似为 $C_V = 3nR$,即Dulong-Petit定律:大部分固态物质在温度较高的情况下摩尔热容接近于 $3R$.

¹⁰关于Debye公式的推导,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/467448964>.

3E 自由能

衡量绝热系统中的变化是否自发可以用熵,那么衡量其它系统中的变化是否自发应当用什么状态函数呢?你也许在普通化学中的学习中简单了解过自由能的概念,那么它到底为何如此定义,并被用作自发变化的判据呢?

3E.1 Helmholtz自由能

热力学第二定律要求自发和可逆变化满足 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$,而热力学第一定律表明 $dU = \delta Q + \delta W$.可以想见,如果我们把这两个式子联系在一起,就可以导出一些新的结论.

Derivation.

设系统从温度为 T_{env} 的热源吸热 δQ ,根据热力学第二定律有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{env}}$$

由热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

可知

$$\delta W \geq dU - T_{env}dS$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,对上式积分可得

$$W \geq \Delta U - T_{env}\Delta S$$

于是,定义

$$A = U - TS$$

就有

$$W \geq \Delta A$$

如果过程是等容的且不做非体积功,就有 $W = 0$,此时有

$$\Delta A \leq 0$$

Definition 3E.1.1 Helmholtz自由能¹¹

定义系统的Helmholtz自由能 $A = U - TS$,亦称功函.

¹¹近来根据IUPAC的规定应当称为Helmholtz能,但由于历史原因称Helmholtz自由能的仍不在少数,后面的Gibbs自由能同理.

Theorem 3E.1.2 Helmholtz自由能用于自发过程的判据

根据我们前面的推导,可知等温(由于 U, T, S 都是状态函数,其实只需始态,终态的温度和环境温度一致即可)过程中,一个封闭系统能做的最大功等于其Helmholtz自由能的减少值.

系统在等温等容且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta A \leq 0$$

即等温等容的系统中的自发变化总是朝向Helmholtz自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

你可以将上述判据与熵增加原理进行对比,从而发现两者的相似性,即都是判断在某种限制条件下的系统中自发变化的方向.

3E.2 Gibbs自由能

Gibbs自由能的定义

我们已经提到化学反应中更常见的是恒压条件下的变化.在这样的系统里,自发变化的判据可以类似地通过如下方式推导.

Derivation.

将功 δW 写成两部分,即体积功 $\delta W_e = -p_e dV$ 和非体积功 δW_f .于是

$$\delta W_e + \delta W_f \geq dU - T_{env} dS$$

即

$$\delta W_f \geq dU - T_{env} dS + p_e dV$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,压强恒定为 p_e ,就有

$$W_f \geq \Delta (U + p_e V - T_{env} S)$$

定义

$$G = u + pV - TS = H - TS$$

就有

$$W_f \geq \Delta G$$

如果过程等温等压且不做非体积功,就有 $W_f = 0$,此时有

$$\Delta G \leq 0$$

Definition 3E.2.1 Gibbs自由能

定义系统的Gibbs自由能 $G = H - TS$.

Theorem 3E.2.2 Gibbs自由能用于自发过程的判据

等温等压过程中,一个封闭系统能做的最大非体积功等于其Gibbs自由能的减少值.

系统在等温等压且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta G \leq 0$$

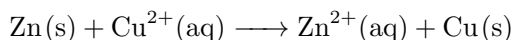
即等温等压的系统中的自发变化总是朝向Gibbs自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

一个非膨胀功的典型例子是等温等压的可逆电池反应中,非膨胀功即电功,故

$$\Delta G = -nFE$$

其中 n 是反应转移电子的物质的量, F 为Faraday常数, E 是电池的电动势¹².

系统在某一过程中是否做非膨胀功是与路径相关的.例如考虑置换反应



如果把这个反应放在电池中进行,那么就做电功;如果放在烧杯中直接进行反应,那么就不做非膨胀功.显然,后者放出的热会更多.然而,Gibbs自由能是状态函数,它不与具体过程相关, ΔG 只给出了获取非膨胀功的上限,却并不会指出具体方式.

¹²这些概念将在学习电化学时详细地解释

3F 热力学基本方程

我们已经学过了热力学的所有基本定律,现在是时候将它们结合起来了.通过一些数学推导,你将获得很多非常有用的结论.

3F.1 热力学基本方程

对于只做体积功的封闭系统有

$$\delta W = -p_e dV$$

根据热力学第二定律,系统发生可逆变化时有

$$\delta Q = T dS$$

假定系统的体积功是在准静态过程中做的(这也符合可逆变化的要求),就有 $p = p_e$.代入热力学第一定律的微分形式,就可以得到热力学的基本方程

$$dU = T dS - p dV$$

尽管我们推出这个方程是在过程可逆的基础上而得,不过由于 U, T, S, p, V 均为状态函数,因而这个式子在任何情况下都成立,但只有在可逆的情况下才有 $\delta W = -p dV$ 和 $\delta Q = T dS$.

同样地,对于 H, A, G 进行相似的操作可得四个热力学基本方程.

Theorem 3F.1.1 热力学基本方程

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

3F.2 Maxwell关系

Maxwell关系

我们首先讨论由简单的流体系统.假定系统只做体积功,那么根据热力学基本方程有

$$dU = T dS - p dV$$

这个方程可以看作内能 U 以熵 S 和体积 V 为独立变量的全微分表达式.根据全微分的性质,可以得出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

这个关系被称为Maxwell关系,它是 U 的全微分的数学性质的体现.

Hint.

如果一个关于 x, y 的函数 $z = f(x, y)$ 有全微分

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

那么令

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad B(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

对 A, B 分别微分就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

其中中间的等号正是全微分性质的体现.于是就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

类似地,我们还可以基于**3F.1.1**中其余式子得到对应的Maxwell关系,即

Theorem 3F.2.1 Maxwell关系

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Maxwell关系的重要意义在于可以把一些难以测定的量(尤其是有关熵的偏微分)转化为容易测定的量(例如与状态方程,热容等物理量相关的偏微分),从而起到重要作用.

Maxwell关系的应用

本节简单举一些应用Maxwell关系的例子以介绍其应用.

Problem 3F.2.2

将 U 写为关于 T, V 的微分方程.

Solution.

有关 U 的热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

熵 S 关于 T, V 的全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (4)$$

将(2)代入(1)有

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV \quad (5)$$

根据(3)就可以得到定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

将3F.2.1代入(3),即可得等温情况下热力学能 U 随体积 V 的变化关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (7)$$

特别地,对于理想气体来说有 $pV = nRT$,代入(5)中有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V}\right)}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0 \quad (8)$$

这也印证了2C.1中说明的理想气体的热力学能不随体积变化而变化.

对于其余实际气体,可以通过对应状态方程求算(5)而得到相应的结果.

Problem 3F.2.3

将 H 写为关于 T, p 的微分方程.

Solution.

采用与3F.2.2中一样的变换,可以得到

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp \quad (1)$$

于是等温情况下焓 H 随压强 p 的变化关系

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

对于理想气体来说有 $pV = nRT$,于是

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = V - T \cdot \frac{nR}{p} = 0 \quad (3)$$

于是理想气体的焓不随体积变化而变化.

Problem 3F.2.4

求 S 随 p 或 V 的变化关系.

Solution.

由3F.2.1有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1)$$

定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (3)$$

代入(1)(2)并积分可得

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp \quad (4)$$

又由3F.2.1可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

定义

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

代入(5)(6)并积分可得

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} p \beta dV \quad (8)$$

我们在推导中用到了两个参量 α 和 β .它们有明确的定义和物理含义.

Definition 3F.2.5 等压热膨胀系数,等温压缩系数,等体压强系数

定义等压热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

定义等温压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

定义等体压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Problem 3F.2.6

求 C_p 与 C_v 之差.

Solution.

由3F.2.2和3F.2.3可知

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

将 $S(T, V)$ 改写为 $S(T, V(T, p))$,则有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

于是

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

对于理想气体有 $pV = nRT$,于是

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \left(\frac{pV}{RT} \right)}{\partial V} \right)_p = T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{p}{RT} = nR$$

这与我们在2C.1.2中推出的结论一致.

或者可以用 α 和 κ 表示 $C_p - C_V$,即

$$C_p - C_V = \frac{VR\alpha^2}{\kappa}$$

最后,作为本节的结束,我们来讨论Gibbs自由能 G 随温度 T 的变化关系.

Derivation.

根据热力学基本公式有

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

又 $G = H - TS$, 于是

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T}$$

对上式两边同除 T 并移项可得

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

注意到

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2}$$

于是

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

保持压强恒等, 对上式移项积分可得

$$\frac{G}{T} = - \int \frac{H}{T^2} dT + I$$

其中 I 是积分常数.

如果还知道体系的 C_p , 就有

$$H = H_0 + \int C_p dT$$

假定 C_p 作为 T 的函数可以写作 $C_p = a + bT^2 + cT^3 + \dots$, 则有

$$H = H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots$$

最终代入上式可得

$$G = H_0 - aT \ln T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 - \dots + I$$

这就是Gibbs自由能关于温度的一个重要的定理.

Theorem 3F.2.7 Gibbs–Helmholtz方程

对于组成不变且只做非体积功的系统有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

或其积分形式

$$\frac{G}{T} = - \int \frac{H}{T^2} dT + I$$

这在我们研究化学热力学的时候非常有用.

3F.3 特性函数

本节我们将讨论如何从一些基本的热力学性质(例如物态方程,热容等)出发确定一个系统的重要的热力学函数(热力学能,熵等).我们先以焓 H 和熵 S 为例.

Derivation.

假定我们有系统的如下物态方程

$$V = V(T, p) \quad (1)$$

由3F.2.3(1)可得

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2)$$

对上式进行第二型曲线积分就有

$$H(p, T) = H_0 + \int_{(p_0, T_0)}^{(p, T)} \left\{ C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} \quad (3)$$

由于 H 是状态函数,因此上式实际上与积分路径无关.我们可以任意采取一种路径求算 H 的值(例如先等压变温至 T ,再等温压缩或膨胀至 p).只要规定某一基准点的焓和知道物态方程(1),就可以知道任意状态下焓的值.

事实上对于(3)式,我们并不需要知道所有压强下的定压热容,只需要知道某一压强下的定压热容即可.这是由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= T \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned} \quad (4)$$

其中第二步交换了求偏导的顺序,第三步代入了Maxwell关系式.

于是对(4)积分就有

$$C_p(p, T) = C_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (5)$$

将(5)代入(3)中即可完全由物态方程和某一状态的等压热容确定 H .

将熵 S 作为 p, T 的函数,对其全微分有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (6)$$

代入Maxwell关系和热容的定义可得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7)$$

仿照与(3)相同的步骤即可得到 S 关于 p, T 的表达式.

这样,我们就由物态方程 $V = V(T, p)$ 和某一状态 p_0, T_0 时的定压热容 C_{p_0} 得到任意状态下的焓和熵.

对于其余热力学函数,过程也是类似的.

1869年,Massieu证明如果独立变量选取地适当,那么只要知道一个热力学函数就可以完全确定一个均匀且平衡的热力学性质.这样的函数称为特性函数.

Definition 3F.3.1 特性函数

如果某个状态函数的独立变量选取适当,从而能通过此函数的偏微分求得系统的其余状态函数,进而确定系统的性质,就把这样的状态函数(和与之对应的独立变量)称为特性函数.

我们以内能 U 为例.根据热力学基本方程3F.1.1有

$$dU = TdS - pdV$$

将 S, V 作为 U 的独立变量,于是根据全微分的性质可得

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

然后根据 H, G, A 与 U 的关系就可以得到

$$H = U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$G = H - TS = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$A = U - TS = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

进而确定系统的性质.可以证明,如果选取其它的状态函数作为独立变量(例如 p, V)就不能将所有状态函数表示为偏微分的形式,进而不能确定系统的性质.

对于 U, H, A, G 作为特性函数的独立变量的选取,实际上只需关注其对应的热力学基本方程的全微分的对应变量即可.例如, U 的热力学基本方程是对 S, V 微分,这就是 U 对应的独立变量; G 的热力学基本方程是对 T, p 微分,这就是 G 对应的独立变量.

Chapter 4 相平衡与混合物

若你曾凝视一滴墨坠入清水,看它舒展成丝缕的烟霭,最终消融为一盏静谧的碧色;若你曾触碰冬日玻璃上的霜花,目睹冰晶与雾气在晨光中悄然谈判边界;若你煮咖啡时,牛奶的漩涡与棕褐的液体缠绵成大理石纹路——那么你早已在生活的褶皱里,窥见过相平衡的隐喻。

这是一场关于“共存”的哲学实验.在这里,乙醇与水不再争论谁更热情,而是牵起氢键的手,在微观世界里跳起优雅的圆舞曲;盐粒坠入大海时,结晶的执念被潮汐温柔瓦解,化作离子间无声的契约.相律如同一位沉默的指挥家,用 $F = C - P + 2$ 的韵律,为冰,水,蒸汽的三重奏谱写节拍。

我们将穿越由杠杆原理搭建的彩虹桥,在苯与水的分层中听见不溶的叹息,却又在乙醇与乙醚的拥抱里领悟混溶的浪漫.分馏塔像一首循环的十四行诗,用沸点的平仄将石油吟唱成汽油,柴油与沥青的韵脚;而Henry定律的常数,则是层叠在夏日汽水里的海潮,轻轻一摇便迸发出二氧化碳的浪沫。

当你在实验室摇晃分液漏斗,看两相液体在重力中缓慢诀别,那分明是宇宙在演示最古老的分离术——它让玫瑰提取液沉淀于醚,让叶绿素悬浮成翡翠的云.而相图里交错的曲线,原是物质写给温度与压力的情书;共晶点如一次宿命的邂逅,临界点则是液态与气态放弃界限的私奔。

翻开这一章吧,带上你的烧杯作茶盏,温度计当笔杆.我们将从咖啡杯里的扩散方程,一直航行到星际尘埃云的相变史诗.当科学的逻辑戴上诗意的冠冕,连蒸馏瓶折射的光,都成了实验室窗边未完成的十四行诗。

4A 纯物质的相平衡

一直以来,我们讨论的系统都是均一的流体系统,而忽略了事实上更常见的情形:系统很可能不是均一的,而是由多个性质不同的部分组成.这就需要对这样的系统做出定义和研究.

4A.1 相,相变与相平衡

相

我们知道,大多数物质在不同的温度和压强下都会呈现出不同的形态.关于实际气体的气态和液态的转变,我们已经在1C.1中进行了详细地讨论.现在,我们需要对这样的同一物质的不同状态做一个定义.

Definition 4A.1.1 相

相是一种化学组成和物理状态都均匀的物质存在形式.

常见的相包括固相,液相,气相等.一般来说,无论系统中有多少种物质,都应当只有一个气相,但液相和固相则视情况而定.同一种物质的固相也并非只有一种,典型的例如固态的碳单质有立方金刚石,六方金刚石和石墨三种(经典的)相.

相变与相平衡

施加一定的条件,相就可能发生变化.

Definition 4A.1.2 相变

物质在一定条件下发生不同相之间的转变称为相变.

相变在生活中是很常见的,例如水的沸腾和凝固,冰的融化等等.如果系统中相的组成不随时间发生变化,我们就认为系统在宏观上不再发生相变,这时系统的平衡称为相平衡.

Definition 4A.1.3 相平衡

如果系统的各相组成不随时间发生变化,就称系统达到了相平衡.

相平衡也可以认为是相变过程达到极限后的状态.现在,我们来进一步地讨论相平衡的系统除了热平衡和力平衡之外(对于一般的系统而言,这两点应当是显然的)应当满足的条件.由于本节讨论的是纯物质组成的系统(又称单组分系统),因此不涉及化学平衡.

Derivation.

设系统由 α 和 β 两相构成.

在定温定压下,假定有 dn (此处 n 为物质的量)的物质从 α 相转移到 β 相.

对于纯物质的某一特定相而言,其性质是均一的.因此,可以假设在此温度和压强下 α 相和 β 相的摩尔Gibbs自由能分别为 $G_{m,\alpha}$ 和 $G_{m,\beta}$.

于是该过程的Gibbs自由能变

$$dG = G_{m,\beta}dn - G_{m,\alpha}dn = (G_{m,\beta} - G_{m,\alpha})dn$$

如果 $G_{m,\beta} < G_{m,\alpha}$,则有 $dG < 0$,于是根据**3E.2.2**可知物质从 α 相转移到 β 相的过程是自发的.反之,如果 $G_{m,\beta} > G_{m,\alpha}$,则这样的转移过程是非自发的.只有 $G_{m,\beta} = G_{m,\alpha}$ 时, $dG = 0$,表示这样的相变过程是平衡的.

Theorem 4A.1.4 相平衡的条件

纯物质在 α 和 β 两相之间达到相平衡需满足

1. 热平衡,即 $T_\alpha = T_\beta$.
2. 压力平衡,即 $p_\alpha = p_\beta$.
3. 相平衡,即 $G_{m,\alpha} = G_{m,\beta}$.

总结来说,对于单组分多相平衡系统,平衡时系统的各相有共同的温度和压力,并且该物质的各相的摩尔Gibbs自由能¹相等.

关于相平衡,还有一些概念需要介绍.

Definition 4A.1.5 相平衡中的概念

在研究固相,液相和气相的相平衡中,我们会用到以下概念.

1. (饱和)蒸气压:在指定温度下,液相与气相达到平衡的压力.
2. 沸点:蒸气压达到指定压强时的温度.
3. 熔点/凝固点:在指定压强下,固相与液相达到平衡的温度.
4. 三相点²:物质的固相,液相和气相同时平衡时的温度和压强.

¹对于多组分系统,这里的摩尔Gibbs自由能实际上应当由化学势来代替.我们将在本章之后的部分对化学势进行详细介绍.

²我们一般所说的三相点都是固相,液相和气相.当然,它们也可以是其它三个相.

Definition 4A.1.6 自由度

确定平衡系统的状态所需要的独立的强度量³的数目称为系统的自由度,记作 f .

因此,我们采取压强 p 和温度 T 作为变量描述系统的状态(体积 V 是广度量,就不作为我们此处描述系统性质的变量了).对于纯物质构成的系统,有如下的性质.

Theorem 4A.1.7 单组分系统的相律⁴

单组分平衡系统的自由度 f 和相的数目 Φ 满足

$$f + \Phi = 3$$

当相数 $\Phi = 1$ 时 $f = 2$,此时(至少在一个范围内) p 和 T 可以自由变动而不改变相的数目.

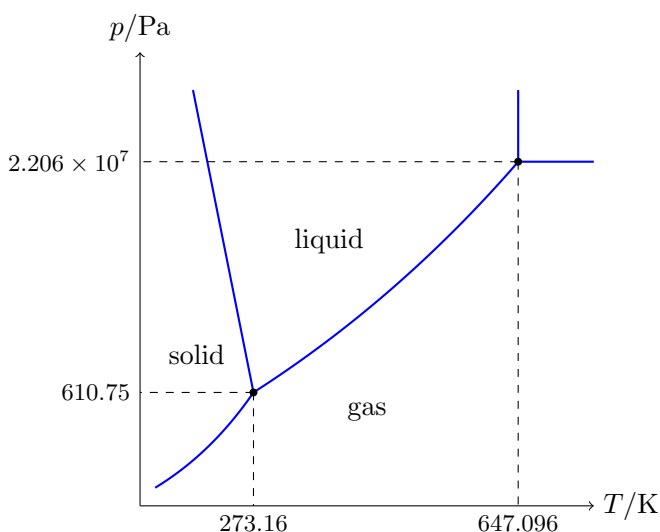
当相数 $\Phi = 2$ 时 $f = 1$,此时 p 和 T 中只有一个是独立变量,确定其中之一就确定了另一变量.

当相数 $\Phi = 3$ 时 $f = 0$,此时 p, T 是固定的,因而三相点的状态是确定的.

单组分系统不可能存在四相(及以上)平衡的状态.

4A.2 单组分系统的相图

我们以水的相图为例向你介绍一般的单组分系统的相图.



由于相的数目 $\Phi \geq 1$,因此系统的自由度至多为2.因此,采取温度 T 和压强 p 描述系统的性质即可(在4D中还会用到某一组分的摩尔分数 x).

对于给定的温度和压强(p_0, T_0),在相图上对应的点的位置就对应了此时系统的状态.如果

³系统的广度性质和强度性质(详见2A.1.5)又分别叫做广度和强度量.

⁴关于完整的相律(涉及到多组分系统)及其证明,我们将在本章之后的部分介绍.

这一点落在相图中gas/liquid/solid区域中,就表明此时系统为纯气相/液相/固相,在这三个区域内,可以有限地改变 p 和 T ,而系统仍然保持原来的相。

图中的实线即**相界线**.在相界线上,两相平衡共存,各自的摩尔Gibbs自由能相同.以气-液相界线为例,我们可以在给定温度下读出此时物质的饱和蒸气压,也可以在给定压强下读出此时物质的沸点.其余相界线的识读方法也是类似的.相界线的斜率可由**4A.3.1**介绍的Clapeyron方程确定.

当气相,液相和固相共存时,系统的自由度为0,对应相图中的一点,即**三相点**. H_2O 在三相点的压强为610.75 Pa,温度为273.16 K.需要注意的是,这与水的常压冰点相差0.01 K.⁵

气-液相界线并不能无限地向右上方延伸.在温度和压强提高的过程中,液相的密度将由于热膨胀而减小,气相的密度将由于压力增大而增大.当两相的密度相同时,相界线消失,这就是我们在**1C.1.3**中提到的超临界态. H_2O 的临界温度为647.096 K,压力为 2.206×10^7 Pa,高于此温度和压力时就处于超临界态.在相图上,这表现为两条与坐标轴平行的相界线.

4A.3 相变热力学

Clapeyron方程

由**4A.1.7**可知,在相平衡时 p 和 T 中只有一个是独立变量,亦即它们存在一定的函数关系.这在**4A.2**中的相图中可以观察地十分明显.现在我们着手通过数学推导求出它们的关系.

Derivation.

设在一定的压力 p 和温度 T 下,某物质的两个相 α 和 β 呈平衡关系.当温度改变 dT ,压力改变 dp 后,系统仍呈现相平衡.此时,两相的摩尔Gibbs自由能发生变化,但仍保持相等.于是有

$$G_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} \quad (1)$$

$$G_{\text{m},\alpha} + dG_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} + dG_{\text{m},\beta} \quad (2)$$

由(1)(2)可得

$$dG_{\text{m},\alpha} = dG_{\text{m},\beta} \quad (3)$$

根据热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

可知

$$-S_{\text{m},\alpha}dT + V_{\text{m},\alpha}dp = -S_{\text{m},\beta}dT + V_{\text{m},\beta}dp \quad (5)$$

整理后可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{m},\alpha} - S_{\text{m},\beta}}{V_{\text{m},\alpha} - V_{\text{m},\beta}} = \frac{\Delta S_{\text{m}}}{\Delta V_{\text{m}}} \quad (6)$$

⁵这一差别主要由三相点压力与常压相差较大,以及空气在水中溶解所致.我们将在本章的习题中半定量地对此进行计算.

如果代入3C.2中关于相变的熵变的结论,就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (7)$$

上面的(6)(7)两式就是Clapeyron方程.

Theorem 4A.3.1 Clapeyron方程

单组分系统两相平衡时满足

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

对于特定过程的摩尔焓变和摩尔体积变化,我们有如下记号表示.

Definition 4A.3.2 蒸发,熔化的符号表述

蒸发用下标vap表示,熔化用下标fus表示.例如,摩尔蒸发焓可以记作 $\Delta_{\text{vap}}H_m$.

我们现在将4A.3.1应用于固液相的分界线.

Derivation.

通常假定融化过程的 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 和 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 随 p 和 T 变化很小,可以看作定值.因此对4A.3.1移项积分可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_0}$$

其中 p_0, T_0 为固相和液相平衡时的某一已知状态.考虑到 $\ln(1+x)$ 的Taylor展开

$$\ln(1+x) = x - o(x)$$

因此在 T 与 T_0 较为接近时有

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left(\frac{T - T_0}{T_0} + 1 \right) \sim \frac{T - T_0}{T_0}$$

对 $\ln \frac{p}{p_0}$ 做同样近似,最后移项就有

$$p = p_0 + \frac{\Delta H_m}{T_0\Delta V_m} (T - T_0)$$

因此通常纯物质的相图上固相和液相的分界线近似于一条直线(通常较为陡峭,这是因为 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 较小而 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 较大).

Clausius–Clapeyron方程

我们将接下来讨论液相与气相之间的平衡条件.

Derivation.

由于气相的摩尔体积远大于液相的摩尔体积,因此 $\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}} \sim V_{\text{m,g}}$.

再假定气相是理想气体,就有

$$V_{\text{m,g}} = \frac{RT}{p}$$

代入4A.3.1中就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

又因为 $\frac{dp}{p} = d \ln p$,于是移项后就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关,对上式移项积分就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这就是Clausius–Clapeyron方程.

Theorem 4A.3.3 Clausius–Clapeyron方程

如果假定气相的摩尔体积远大于液相摩尔体积,并假定气相是理想气体,那么气相和液相平衡时就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关(或者在一定温度范围内变化很小),就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

固相和气相的平衡可以参照上述推导过程,只需把蒸发焓替换成升华焓.

外压对蒸气压的影响

我们在之前讨论的是单组分系统的液相和气相平衡,但是一般置于大气中的液体的蒸发并不满足单组分的条件.现在假定空气是惰性而不溶于水的,我们来推导外界压力对蒸气压的影响.

Derivation.

设在一定温度 T 和一定外压 p_e 下液体与其气相平衡,设此时的蒸气压为 p_g .

等温下假定外压改变了 dp_e ,蒸气压相应改变了 dp_g .

由于改变前后都达到相平衡,于是与4A.3.1的推导同理有

$$dG_{m,l} = dG_{m,g}$$

在等温条件下有 $dG = Vdp$,于是就有

$$V_{m,l}dp_e = V_{m,g}dp_g$$

假定气相是理想气体,就有

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p_g}$$

代入上式有

$$d \ln p_g = \frac{V_{m,l}}{RT} dp_e$$

由于液体一般具有明显的不可压缩性,因此可认为 $V_{m,l}$ 不受压力的影响,于是对上式积分就有

$$\ln \frac{p_g}{p_0} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_e - p_0)$$

其中 p_0 是纯物质的饱和蒸气压.

从上面的推导可以看出,外压越大 p_e 越大则蒸气压 p_g 越大.不过,由于一般液体的 $V_{m,l}$ 都较小,因此外压变化对蒸气压变化的影响在大部分情况下可以忽略.

4B 混合物的热力学

我们在4A中已经简单探讨了单组分多相系统的热力学.现在我们把目光转向另一种极为常见的体系,即混合物.

4B.1 混合物的分类与组成表示法

混合物的分类

我们首先来界定混合物的概念.

Definition 4B.1.1 多组分系统与混合物

系统中不同种类的物质称为**组分**.两种及以上组分构成的系统称为**多组分系统**.

多组分系统可以有多个相.称仅含一个相的系统为**均相的**.称均相的多组分系统为**混合物**.

由此界定的混合物就是我们本章主要讨论的对象.由此可见,一定范围内的大气可以视作各种气体的混合物,可溶物质的溶液也是混合物,诸如此类等.现在,我们对溶液这一概念做更严格的界定.

Definition 4B.1.2 溶液

称固相或液相的混合物为**溶液**(不包含气相混合物).

将溶液中的一种组分称为**溶剂**,其余组分称为**溶质**.通常将含量高的称作溶剂,含量低的称作溶质.

如果溶质的含量足够小,就称这样的溶液为**稀溶液**.

在热力学中将按照不同方法对溶质和溶剂进行处理,我们将会在后面的讨论中看到.溶质又有电解质和非电解质之分,本章主要讨论非电解质溶液(电解质溶液将在**Chapter 6**中讨论).

混合物的组成表示法

对于一个混合物系统,除了像单组分系统那样用温度,压力和体积等参数描述其状态之外,还应表明各组分的相对含量(即浓度).浓度的表示方法有很多种,下面给出了一些常见的表示方法.

Definition 4B.1.3 混合物中组分浓度的表示方法

对于混合物中某一组分X的浓度,有下面的表示方法.

1. 浓度(又称物质的量浓度)

$$c_X = \frac{n_X}{V}$$

其中 n_X 为X的物质的量, V 为混合物的体积. c_X 也可以用 $[X]$ 表示,这在化学动力学中应用得较为广泛.

2. 摩尔分数

$$x_X = \frac{n_X}{\sum_A n_A}$$

其中分母的求和项表示混合物中所有组分的总的物质的量.

3. 质量分数

$$w_X = \frac{m_X}{\sum_A m_A}$$

其中 m_X 为X的质量,分母的求和项表示混合物的总质量.

4. 质量浓度

$$\rho_X = \frac{m_X}{V}$$

5. 溶质的质量摩尔浓度

$$m_X = \frac{n_X}{m_S}$$

其中 m_S 为溶剂S的物质的量.这一浓度表示方法仅限于描述溶液的组成.

4B.2 偏摩尔量

偏摩尔体积

不论在什么系统中,质量总是具有加和性的.如果系统中的各组分不发生化学反应,那么物质的量也是具有加和性的.然而,系统的某些广度性质却并不像这两个量一样有加和性.

实验表明,向大量 H_2O 中加入1 mol H_2O 后,系统的体积增加 18 cm^3 ,说明纯水的摩尔体积为 $18\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;而向大量乙醇中加入1 mol H_2O 后,系统的体积仅增加 14 cm^3 .相应的,如果是向大量一定浓度的水和乙醇的溶液中加入1 mol H_2O ,体积变化应当与溶液的浓度有关.这说明体积并不在任何时候都具有加和性.

Hint.

造成上述情况的原因主要是少量的水在大量的乙醇中没有办法形成纯水那样的氢键网络,导致这些水实际上在乙醇中堆积地更加紧密,因此所占的体积更小.

我们需要想办法求算这样的系统的体积.

Derivation.

假定系统中 k 中组分的物质的量为 n_1, \dots, n_k , 温度为 T , 压强为 p .

系统的体积 V 应当可以由上述参数唯一确定, 即有函数关系

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

对 V 做全微分有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

在等温等压下假定向系统中加入第 i 种物质, 加入的量为 Δn_i , 造成系统的体积改变为 ΔV . 于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_i}$$

其中下标的 n' 代表系统中其余组分的量不变. 这一偏微分就是系统在该特定组成下, 体积 V 对组分 i 的物质的量 n_i 的变化率.

从上面的式子中可以看出, 如果令 Δn_i 为单位的物质的量, 那么系统的规模足够大时 Δn_i 也可以视作无穷小量, 因此上述偏微分的值就等于向大量的一定成分的系统中加入单位的物质的量的组分 i 造成的体积变化.

我们在上面的推导中定义了一种新的与体积相关的量.

Definition 4B.2.1 偏摩尔体积

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 i 而保持其余组分的量不变而引起的系统的体积变化称为**偏摩尔体积**, 记作 $V_{m,i}$, V'_i 或 \overline{V}_i .

偏摩尔体积等价于在等温等压下这样的系统中, 体积 V 对组分 i 的物质的量 n_i 的变化率.

纯物质的(偏)摩尔体积记作 V_m^* , 上标 $*$ 表示纯物质.

你可以发现, 偏摩尔体积所规定的“保持其余组分的量不变”实际上就是保证系统中各组分的浓度不变. 因此, 系统的偏摩尔体积与系统的规模大小无关, 只要它们的组分浓度都相等.

通过偏摩尔体积就能计算指定组成的系统的体积.

Derivation.

在等温等压下, 系统的体积 V 的全微分为

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i$$

我们按照目标系统中各物质的比例同时加入组分 $1, \dots, k$. 由于这一比例与终态(即目标系统)中各组分的比例相同, 并且在过程中保持不变, 因此各物质的偏摩尔体积在这一过程中是定值.

假定各组分在目标系统中的物质的量分别为 n_1, \dots, n_k , 则对上式积分就有

$$V = \sum_{i=1}^k \left(\int_0^{n_i} V_{m,i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k \left(V_{m,i} \int_0^{n_i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i$$

由此可以发现, 偏摩尔体积是有加和性的, 系统的体积等于各物质的偏摩尔体积与其物质的量之积的加和. 最终, 我们找到了计算多组分系统的体积的方法.

需要说明的是, 尽管看起来求和项中的 $V_{m,i} n_i$ 像是第 i 中组分对系统贡献的体积, 但实则不然. 在纯水(或者你可以认为是无限稀的溶液)中, MgSO_4 的偏摩尔体积为 $-1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. 显然在这一体系中 MgSO_4 所占的体积并不是负数, 但向该体系中加入 MgSO_4 的确会导致系统体积的减小.

Hint.

造成 MgSO_4 此时的偏摩尔体积为负数主要是因为 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 水合后破坏了水中原有的氢键结构, 导致溶液体积减小.

显然, 在这样的体系中分别讨论水所占的体积和 MgSO_4 所占的体积是较为困难的. 不过, 在热力学中我们更加关心体积的变化量而非各组分占的绝对的体积值, 因此也就无需单独考虑每个组分的情况.

偏摩尔量

现在我们把偏摩尔体积的定义应用在系统的其它不具有加和性的广度性质上, 就有了偏摩尔量的定义.

Definition 4B.2.2 偏摩尔量

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 i 而保持其余组分的量不变而引起的系统的某种广度性质 Z 的变化称为**偏摩尔量**, 记作 $Z_{m,i}$, Z_i 或 \overline{Z}_i .

偏摩尔量等价于在等温等压下这样的系统中, 广度量 Z 对组分 i 的物质的量 n_i 的变化率. 纯物质的(偏)摩尔量记作 Z_m^* , 上标*表示纯物质.

系统的热力学能 U , 焓 H , Gibbs自由能 G 等等都有相应的偏摩尔量. 与偏摩尔体积相似的, 所有偏摩尔量都遵循如下定理.

Theorem 4B.2.3 偏摩尔量的加和公式

系统的广度量 Z 满足

$$Z = \sum_{i=1}^k Z_{m,i} n_i$$

其中 $Z_{m,i}$ 为组分 i 在此时系统组成下的偏摩尔量, n_i 为组分 i 的物质的量.

具体推导过程和系统体积的求算是类似的.上面的定理告诉我们,系统的偏摩尔量之间满足一定的关系,并不是彼此无关的.具体关系的推导如下.

Derivation.

假定我们向系统中随意地加入各种组分,此时 $Z_{m,i}$ 和 n_i 都成为了变量,但仍然满足**4B.2.3**中的等式.对该式做全微分可得

$$dZ = \sum_{i=1}^n d(Z_{m,i} n_i) = \sum_{i=1}^k (n_i dZ_{m,i} + Z_{m,i} dn_i)$$

又根据等温等压下 Z 本身的全微分

$$dZ = \sum_{i=1}^n Z_{m,i} dn_i$$

可知

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

对上式两边除以系统的总物质的量,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

其中 x_i 为组分 i 的摩尔分数.

Theorem 4B.2.4 Gibbs–Duhem公式

等温等压下,系统各组分的偏摩尔量满足

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

或写作

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

这表明系统中各组分的偏摩尔量互为盈亏关系,一个组分的偏摩尔量增加必将导致其余组

分的偏摩尔量减少.

4B.3 化学势

化学势的定义

对于多组分系统,热力学基本方程还需考虑组成成分对系统的热力学函数的影响,这也可以用偏摩尔量进行研究.我们先以Gibbs自由能为例讨论多组分系统中热力学函数的变化.

Derivation.

多组分系统的Gibbs自由能 G 的全微分为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

当系统的组成不变时,有

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp$$

下标 n 表示所有组分的量保持一定.此时,系统仍然满足热力学基本方程,即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} = V$$

从而 G 的全微分就可以写作

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

为了方便考虑,我们将 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'}$ 记作 μ_i ,这样就有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

这就是多组分系统的热力学基本方程(之一).

Definition 4B.3.1 偏摩尔Gibbs自由能与化学势

定义多组分系统中组分 i 的偏摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}$ 为其化学势,记作 μ_i .

对于其它热力学函数,也可以通过相似的方法推出基于它们给出的化学势的定义.我们以热力学能 U 为例.

Derivation.

对于多组分系统的热力学能 U ,我们以 S, V 和 n_1, \dots, n_k 作为其独立变量,则 U 的全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

类似地,对于组成一定的系统总有 $dU = TdS - pdV$,于是

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

我们知道 $U = G + TS - pV$,对该式微分并代入 dG 的全微分可得

$$\begin{aligned} dU &= dG + TdS + SdT - pdV - Vdp \\ &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

将上面的式子与 dU 的全微分比较系数,就可以得到

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'}$$

一点奇怪而需要注意的是,我们在上述推导中的右边一项并非组分 i 的偏摩尔热力学能.因为偏摩尔量的定义是定温定压的,而上式的右边一项是保持熵和体积恒定的,因此两者略有区别.

对其余热力学函数进行相似的处理,就可以得到化学势的四个定义式.

Definition 4B.3.2 化学势

多组分系统中组分 i 的化学势 μ_i 满足

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n'} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n'}$$

其中常用的仍为第一个等式,因为大多数化学反应都是等温等压条件下进行的,在这样的过程中研究Gibbs自由能更加便捷.

化学势与温度和压力的关系

根据简单的偏微分关系,就可以导出化学势与温度和压力的关系.

Derivation.

考虑多组分系统中组分 i 的化学势 μ_i ,有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right]_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = V_{m,i}$$

其中第二个等号用到了偏微分的可交换性,第三个等号是因为我们已经知道对于组成不变的系统有 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$.

由此可见,对于多组分系统,每个组分的化学势 μ_i 对压强 p 的变化率即为其偏摩尔体积,这与纯物质系统是一致的,只需把对应的广度性质改写为偏摩尔量即可.

对于化学势与温度的关系,类似地有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right]_{T,p,n'} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = -S_{m,i}$$

考虑Gibbs-Helmholtz方程的推导过程,我们对 $G = H - TS$ 两边对 n_i 微分可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} - T \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$$

于是

$$\mu_i = H_{m,i} - TS_{m,i}$$

于是同理地有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = \frac{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} - \mu_i}{T^2} = -\frac{TS_{m,i} + \mu_i}{T^2} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

这也符合Gibbs-Helmholtz方程的结果.

于是我们可以得到如下定理.

Theorem 4B.3.3 化学势与温度和压力的关系

多组分系统中组分 i 的化学势 μ_i 满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = V_{m,i} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

由此可见,多组分系统中的各种热力学性质与纯物质系统具有完全一致的形式,只是把对应的广度性质换成偏摩尔量即可.

化学势的意义

与Gibbs自由能用于判断等温等压下系统自发变化的方向类似地,化学势可以判断多组分

系统中某一组分自发“移动”的方向.

Derivation.

我们考虑多组分系统中某一组分*i*.假定*i*在这一系统中的不同部分*A*, *B*的化学势为 μ_i^A, μ_i^B . 这里的*A*和*B*可以是不同的相,也可以是半透膜隔绝(但允许组分*i*通过)的两个部分,总之是可以直接或间接地使组分*i*在*A*, *B*之间发生物质交换的部分.

在等温等压下,假定有 dn_i 的物质*i*从*A*转移至*B*,这一过程的Gibbs自由能变化

$$dG = dG^A + dG^B = -\mu_i^A dn_i + \mu_i^B dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

根据等温等压下系统自发变化方向的判据(即3E.2.2),如果 $\mu_i^A > \mu_i^B$,那么这一转移过程就是自发的,直至 $\mu_i^A = \mu_i^B$ 为止,此时组分*i*在*A*, *B*两个部分的转移达到平衡.从宏观上来讲,这时*A*, *B*两部分中组分*i*的量不再变化.

上面的推导实际上和我们在4A.1.4推导相平衡的条件是极为相似的,区别只在于把纯物质的摩尔Gibbs自由能换成某一组分*i*的化学势即可⁶.

由此,我们可以得到用化学势判断多组分体系中自发变化的方向的方法.

Theorem 4B.3.4 多组分体系自发变化的方向

等温等压下不做非体积功的多组分封闭体系中,任意组分总是从化学势大的地方转移至化学势小的地方,直到该组分在系统各处的化学势相等.

如此,我们可以更严谨地表述相平衡的条件.

Theorem 4B.3.5 相平衡的条件

如果系统的各个组分在各相中的化学势相等,系统就达到相平衡.

4B.4 气体混合物中各组分的化学势

许多化学反应都是在气相中进行的,因此我们需要知道混合气体中各组分的化学势.另外,由于气体混合物相对较为简单,从这样的体系入手也方便我们之后讨论溶液中各组分的化学势.

我们先从理想气体混合物开始讨论.

理想气体及其混合物的化学势

我们现在来推导理想气体混合物的化学势.

⁶事实上我们在之后讨论混合物的相平衡时就要用到这一结论.

Derivation.

考虑理想气体混合物中的某种气体组分*i*.

纯的*i*的化学势,实际上就是其摩尔Gibbs自由能,满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad (8)$$

移项积分,在恒定温度*T*下从标准压力 p^\ominus 积分至任意压力*p*,则有

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

其中 μ_i^\ominus 是压力为标准压力 p^\ominus (T, p^\ominus),给定温度为*T*纯的理想气体*i*的化学势.由于压力 p^\ominus 为定值,因此也常常简写为 $\mu^\ominus(T)$.

现在我们考虑混合物中的所有组分.根据Dalton分压定律, $p_i = x_i p$ 对所有组分都成立.

为了求出这些气体混合后某一组分的化学势,考虑一个容器,其中一边装有要研究的理想气体混合物,另一边装有组分*i*的纯物质,中间有一层仅能通过组分*i*的半透膜,在平衡时*i*在两边的分压相同⁷.

在等温等压下达达到平衡后,两边组分*i*的压力和化学势都应当相等.于是在混合物中组分*i*的化学势与另一侧纯的*i*的化学势相同,即

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (9)$$

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为纯的气体*i*在温度为*T*,压力为*p*的化学势(实际上就是摩尔Gibbs自由能).

于是我们就得到了想要求的某一组分的化学势.

Theorem 4B.4.1 理想气体混合物中各组分的化学势

温度为*T*,压力为*p*的理想气体混合物中组分*i*的化学势 μ_i 满足

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为该条件下纯的气体*i*的化学势(实际上就是其摩尔Gibbs自由能), x_i 为组分*i*的物质的量分数.

需要注意的是, $\mu^*(T, p)$ 显然不是气体*i*的标准态下的化学势.标准态要求压力为标准压力 p^\ominus .

实际气体及其混合物的化学势,逸度

同样地,我们采取类似的步骤推导实际气体混合物的化学势.

⁷虽然看起来符合直觉,但这一点实际上需要统计力学的知识来严格证明,在热力学的范畴内我们只能接受这一实验事实.

Derivation.

为了方便考虑,依然先考虑纯的实际气体的情况.

我们采取变形的维里方程,即

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1)$$

代入 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_m$ 后,在恒定温度 T 下做不定积分可得

$$\mu(T, p) = \int V_m dp = RT \ln p + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots + I(T) \quad (2)$$

积分常数 $I(T)$ 是 T 的函数.为了求得 $I(T)$,考虑 $p \rightarrow 0$ 时(4)中所有 p 的幂次项相对 $\ln p$ 都可以忽略,于是

$$\mu(T, p) = RT \ln p + I(T), p \rightarrow 0 \quad (3)$$

理想气体的化学势为

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4)$$

实际气体的压力 $p \rightarrow 0$ 时就满足理想气体状态方程,于是对比(3)和(4)可得

$$I(T) = \mu^\ominus(T) - RT \ln p^\ominus \quad (5)$$

将(5)代入(2)中可得

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (6)$$

为了更简单地表示该式,不妨令

$$RT \ln \gamma = Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (7)$$

则上式可以改写成

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} \quad (8)$$

为了和理想气体的化学势保持一致,再令 $p\gamma = f$,就有

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (9)$$

为了更简单地表示实际气体的化学势,我们引入了一个新的变量.

Definition 4B.4.2 逸度

实际气体的逸度 f 是满足

$$\mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{f}{p^{\ominus}}$$

的变量,其物理意义是与实际气体具有相同化学势的理想气体的压力,也可以视为实际气体的压力的修正值.

逸度因子 γ 是实际气体逸度与压力的比值,即 $\gamma = \frac{f}{p}$.

有了逸度因子和逸度的概念,再同样地根据半透膜平衡原理(详见4B.4.1的推导),就可以给出实际气体混合物中各组分的化学势.

Theorem 4B.4.2 实际气体混合物中各组分的化学势

温度为 T ,压力为 p 的实际气体混合物中组分 i 的化学势 μ_i 满足

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln \frac{f_i}{p^{\ominus}}$$

其中 $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ 为该温度下处于标准态的纯的气体 i 的化学势, f_i 为其逸度.

对于非理想气体混合物,Lewis-Randall给出了各组分逸度的近似计算方法.

Theorem 4B.4.3 实际气体混合物中各组分逸度的近似计算

对于一些常见的气体,在相当大的一部分压力范围内有

$$f = f^* x$$

其中 f^* 为纯物质的逸度, x 为该物质在混合物中所占的摩尔分数.

4C 溶液

在系统地探讨了化学势和气体混合物中各组分的化学势后,我们将把目光放在一种更加复杂的体系——溶液上.研究溶液,事实上包括系统中液相和气相的相平衡问题,因此这一节也将作为联系4B和4D的桥梁.事实上,由于液相反应在化学中也十分广泛,因此研究溶液的热力学性质也是很有必要的.

4C.1 理想溶液和理想稀溶液

理想溶液与Raoult定律

我们从考虑多组分系统的液相与气相之间的相平衡开始.

Derivation.

假定多组分系统中有气液两相,假定组分*i*的蒸气为理想气体.

首先考虑纯的物质*i*的相平衡,根据4B.4.1,其气相的化学势为

$$\mu_{i,g}^* = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\ominus}$$

其中 p_i^* 即为纯物质*i*在此温度下的饱和蒸气压.又根据4B.3.5,相平衡时有

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,g}^*$$

现在考虑多组分系统,假定组分*i*的蒸气压变为 p_i ,在液相的化学势变为 $\mu_{i,l}$,则有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

联立上面三个式子可得

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

以上是我们基于气相是理想气体的假设所导出的结论.

Hint.

如无额外说明,我们都假定研究的理想溶液或理想稀溶液的蒸气是理想气体.

事实上,理想溶液和理想稀溶液并不要求气相是理想气体,相应地在相平衡时应当用逸度代替压力,并且仍需要运用Lewis-Randall定律进行进一步的简化.

由于这样会使得推导复杂化,因此我们做如上的假设,以得到更简洁的结果.

显然,式中的最后一项 $\frac{p_i}{p_i^*}$ 与溶液的组成有关.1887年,在对一系列性质相近的液体混合物的

蒸气压研究后,Francois Raoult发表了如下重要的实验事实.

Theorem 4C.1.1 Raoult定律

温度一定时,溶液中组分的蒸气压与该组分的纯物质的蒸气压之比等于该组分在液相中的摩尔分数,即

$$p_i = p_i^* x_i$$

我们把Raoult定律代入上述推导中,就能得到理想溶液的定义.

Definition 4C.1.2 理想溶液

如果溶液中的任意组分*i*都满足

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

则称该溶液为**理想溶液**.换言之,任意组分都满足Raoult定律的溶液为理想溶液.

需要注意的是,上述定义意味着Raoult定律的成立,而非来源于Raoult定律,你需要明确两者的因果关系.这一定义也比用Raoult定律作为理想溶液的定义更好,因为它事实上并不依赖于理想气体模型.

Raoult定律的微观解释有两种:

- (1) 从蒸发的微观过程考虑,理想溶液的组分之间相互作用的差异可以不计,而形成液体混合物将导致对于每个组分来说,其单位体积和单位表面积内的分子数目都将小于纯物质时的分子数目,因而单位时间内离开溶液的分子数目相较纯液体将减少,使得该组分在更低的蒸气压下就能达成气液平衡.
- (2) 从熵的角度考虑,蒸发是熵增过程,而溶液的熵相较纯液体应当更大,于是就有更小的趋势通过蒸发使系统获取最高的熵,因而各组分的蒸气压都将下降.

尽管实际情况下大部分溶液都对Raoult定律有一定偏离,但是在溶质极稀的情况下,溶剂总是满足Raoult定律的(对4C.1.1中取 $x_i \rightarrow 1$ 即可得知),因此Raoult定律也可以视作一种极限状态下的定律(就和理想气体状态方程是所有气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况那样).不过,由于离子的库仑作用,强电解质的溶液即使在很稀的情况下也与Raoult定律有所偏离.

理想稀溶液与Henry定律

对于低浓度的实际溶液,尽管溶剂是满足Raoult定律的,但William Henry却发现溶质的蒸气压与其摩尔分数虽然也成正比,但比例系数并非纯溶质的饱和蒸气压.总结实验数据之后,他提出了以下定律⁸.

⁸尽管我们叙述上的逻辑如此,但事实上Henry定律的提出是在1803年,比Raoult定律早84年.

Theorem 4C.1.3 Henry定律

温度一定时,气体*i*在溶液中的摩尔分数(也就是气体的溶解度)与该气体的平衡分压成正比,比例系数记为**Henry常数** k_i ,即

$$p_i = k_i x_i$$

以及,我们可以根据前面的两条经验定律给出理想稀溶液的定义.

Definition 4C.1.4 理想稀溶液

溶剂满足Raoult定律,溶质满足Henry定律的溶液称为理想稀溶液.

对于溶剂和溶质的行为差异,我们给出一种定性的微观解释:对于理想稀溶液,溶剂分子附近仍然是大量的溶剂分子,因此对溶剂分子的作用力实际上相当于纯溶剂液体并未改变多少,于是溶剂符合Raoult定律.与之相反,溶质分子周围几乎全部都是溶剂分子,这使得其周围的环境与纯溶质时完全不同,因此遵守Henry定律.如果溶剂分子和溶质分子足够相似,那么溶质就满足Raoult定律,此时的Henry常数 k 就是纯溶质的饱和蒸气压.

在实际应用中,Henry常数常常由以下方式给出.

Derivation.

对于稀溶液,设溶剂的物质的量为 n_s ⁹,其余溶质的物质的量为 n_1, \dots, n_k .对于溶质*i*,Henry定律可以化简如下

$$p_i = k_i x_i = k_i \frac{n_i}{n_s + \sum_{j=1}^k n_j} \xrightarrow{n_s \gg n_j} k_i \frac{n_i}{n_s} = k_i \frac{n_i M_s}{m_s}$$

令 $k_{m,i} = k_i M_s$,于是就有

$$p_i = k_{m,i} m_i$$

其中 m_i 为*i*的质量摩尔浓度.实际应用常常用此种单位的 $k_{m,i}$ 来给出Henry常数.

应用Henry定律,需要注意两相中的物质的存在形式应当相同.例如,如果考虑CO₂的稀溶液,Henry定律给出的关系应为CO₂分子在溶液中的摩尔分数,而非各种存在形式(例如H₂CO₃等等)的和.

理想稀溶液的溶质的化学势

前面我们已经知道满足Raoult定律的组分的化学势(也即理想溶液中各组分的化学势).可以看出,Henry定律与Raoult定律具有十分相似的形式,那么理想稀溶液的溶质的化学势是否具有类似的表达式呢?下面我们来尝试推导.

⁹下标s代表solvent,意为溶剂.

Derivation.

对于溶质*i*而言,在气相和液相平衡时有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

根据Henry定律有

$$p_i = k_i x_i$$

代入上式有

$$\mu_{i,l} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_i}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

需要注意的是,这里的 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的那个纯态.对于大部分稀溶液而言,这样的纯态实际上是不存在的,因此这是一个假想的情形.在之后我们会证明,对于理想溶液,这一纯态就是满足Raoult定律的纯态.

Theorem 4C.1.5 理想稀溶液的溶质的化学势

理想稀溶液的溶质*i*的化学势

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

其中 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的纯态,尽管在客观上它可能并不存在.

4C.2 理想溶液的性质

基于4C.1.2,我们可以推导出理想溶液的诸多热力学性质.

Derivation.

由化学势与温度,压强的关系(见4B.3.3)有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad (2)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \quad (3)$$

以及理想溶液的定义

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i \quad (4)$$

将(4)代入(1)有

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial \mu_{i,l}}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_{i,l}^*}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i}^* \quad (5)$$

其中第二个等号是因为各组分的物质的量 n 一定时 x_i 是定值.

于是理想溶液中各组分的偏摩尔体积等于纯的该组分的摩尔体积.应用偏摩尔量加和公式有

$$V = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k V_{m,i}^* n_i \quad (6)$$

于是理想溶液的体积就等于混合前的各组分的体积之和,即混合过程中没有体积变化.

将(4)代入(2)有

$$-S_{m,i} = \left(\frac{\partial \mu_{i,1}}{\partial T} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \mu_{i,1}^*}{\partial T} \right)_{p,n} + R \ln x_i = -S_{m,i}^* + R \ln x_i \quad (7)$$

于是将各组分混合形成理想溶液的混合熵

$$\Delta S = \sum_{i=1}^k S_{m,i} n_i - \sum_{i=1}^k S_{m,i}^* n_i = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = -nR \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (8)$$

其中 n 为总物质的量.可以看出,理想溶液的混合熵与理想气体混合物的混合熵具有完全一致的形式.

将(4)代入(3)有

$$H_{m,i} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_{p,n} = H_{m,i}^* \quad (9)$$

与(6)同理有

$$H = \sum_{i=1}^k H_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k H_{m,i}^* n_i \quad (10)$$

于是理想溶液的焓就等于纯的各组分的焓的和,混合过程的焓变 ΔH 为零,不产生热效应.

将Gibbs自由能的定义与(8)和(10)相结合可得

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = nRT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (11)$$

可见混合过程的 $\Delta G > 0$,因而是自发过程.

于是我们就得到了理想溶液的一些热力学性质.

Theorem 4C.2.1 理想溶液的热力学性质

由纯的组分混合得到理想溶液的过程满足

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} V &= \Delta_{\text{mix}} H = 0 \\ \Delta_{\text{mix}} S &= -R \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

事实上,理想溶液并不仅仅满足Raoult定律,它其实也满足Henry定律.

Theorem 4C.2.2 理想溶液的Henry定律与Raoult定律

对于理想溶液,Henry定律和Raoult定律是等价的.

Proof.

考虑理想溶液的组分*i*在气相和液相的平衡.根据4B.4.1和4C.1.2以及相平衡条件可得

$$\mu_{i,l}^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

移项后可得

$$\frac{p_i}{x_i} = p^\ominus \exp \left[\frac{\mu_{i,l}^*(T, p) - \mu_{i,g}^\ominus(T)}{RT} \right] \quad (2)$$

在等温等压下,(2)的右边是定值,不妨记为 k_i ,于是就有

$$p_i = k_i x_i \quad (3)$$

这就是Henry定律.令 $x_i \rightarrow 1$,就可以得到 $k_i = p_i^*$,代入(3)中有

$$p_i = p_i^* x_i \quad (4)$$

这就是Raoult定律.这就表明,理想溶液组分的Henry系数与纯的该组分的饱和蒸气压一致.

4C.3 稀溶液的依数性

大量实验表明,非挥发双组分稀溶液的某些性质仅与溶质的摩尔分数有关,而与溶液的组成物质无关.这些性质被称为稀溶液的依数性.

凝固点降低

我们知道向水中加入盐可以显著降低其凝固点,一些除雪剂就是根据这一原理工作的.我们可以从理想稀溶液的定义来定量地确定溶液中溶剂的凝固点降低的程度.

先从简单的情况入手,假定溶质和溶剂不形成固溶体,固相是纯的溶剂.

Derivation.

设在压力为 p 时,溶液的凝固点为 T_f ,溶剂 A 的摩尔分数为 x_A .此时固相和液相平衡,即

$$\mu_{A,l}(T_f, p, x_A) = \mu_{A,s}(T, p) \quad (1)$$

保持压强恒定,若使得溶液浓度变化 dx_A ,则凝固点相应地变化 dT .与Clapeyron方程的推导过程类似地,可知此时有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (2)$$

将 $\mu_{A,l}$ 和 $\mu_{A,s}$ 的全微分代入(2),并令 $dp = 0$,就有

$$\left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial x_A}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \mu_{A,s}}{\partial T}\right)_p dT \quad (3)$$

对于理想稀溶液有

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln x_A \quad (4)$$

又根据化学势与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_{p, x_A} = -S_{m,A} \quad (5)$$

将(4)(5)代入(3)就有

$$-S_{m,A,l}dT + \frac{RT}{x_A}dx_s = -S_{m,A,s}^*dT \quad (6)$$

又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s}^* = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m,A}}{T} \quad (7)$$

式中 $\Delta H_{m,A}$ 是在凝固点时单位量的固态溶剂 A 熔化进入溶液所吸收的热.由于溶液是稀溶液,因此其性质与纯的液态 A 接近, $\Delta H_{m,A}$ 也就近似地与纯的 A 的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 相等.将这一近似关系和(7)一起代入(6)就有

$$\frac{RT}{x_A}dx_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{T}dT \quad (8)$$

对于纯的 A ,即 $x_A = 1$,设此时的凝固点为 T_f^* .对(8)积分可得

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{RT^2}dT \quad (9)$$

由于溶液很稀,那么凝固点改变不大,于是再假设这一温度范围内 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 为定值,于是由(9)可得

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (10)$$

你可以发现(10)与Clausius–Clapeyron方程在形式上的一致.

现在我们进一步简化该式.令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$,又因为 T_f 与 T_f^* 接近,于是 $T_f T_f^* \sim (T_f^*)^2$.据此由(10)可得

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \cdot \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (11)$$

设溶质的物质的量为 n_B ,并考虑函数 $\ln(1+x)$ 在0处的一阶Taylor展开,于是

$$-\ln x_A = -\ln(1-x_B) \sim x_B \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (12)$$

于是(11)式可以改写为

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} \quad (13)$$

将 $\frac{n_B}{n_A}$ 继续改写如下

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m(A)} \cdot M_A = M_A m_B \quad (14)$$

其中 m_B 为溶质的质量摩尔分数, M_A 为溶剂分子的摩尔质量.将(14)代入(13)就有

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A \cdot m_B = k_f m_B \quad (15)$$

$$\text{其中 } k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A.$$

现在,我们得到了一个简洁的式子,以近似地确定稀溶液凝固点下降的程度.

Theorem 4C.3.1 凝固点降低

理想稀溶液凝固点降低的大小(即 $T_f^* - T_f$)为

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

其中 m_B 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为凝固点降低常数,其中 T_f^* 为纯溶剂的凝固点, $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的熔化焓(取正值), M_A 为溶剂分子的摩尔质量.

可以看出,凝固点下降的程度与溶质的质量摩尔分数成正比.

现在,你可以尝试推导固相和液相都是溶液(我们一般称固相的溶液为固溶体)的情形.过程相较前面的推导也许会复杂一些,不过你应当已经有足够的知识以解决它.

Derivation.

现在假定压力为 p 时,溶液的凝固点为 T_f ,溶剂 A 在液相和固相的摩尔分数分别为 $x_{A,l}$ 和 $x_{A,s}$.于是跟前面的推导类似地有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (1)$$

代入化学势的全微分和理想稀溶液中溶剂的性质(这在固相和液相中都成立),就有

$$-S_{m,A,l}dT + \frac{RT}{x_{A,l}}dx_{A,l} = -S_{m,A,s}dT + \frac{RT}{x_{A,s}}dx_{A,s} \quad (2)$$

又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s} = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}}{T} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{T} \quad (3)$$

其中 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$ 为此情况下单位物质的量 A 从固相进入液相的焓变.将(3)代入(2)即可得

$$\frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{RT^2}dT \quad (4)$$

对上式从纯溶剂的情形(即 $x_{A,l} = x_{A,s} = 1, T = T_f^*$)开始积分,可得

$$\int_1^{x_{A,l}} \frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \int_1^{x_{A,s}} \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{RT^2}dT \quad (5)$$

同样地,我们做出 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$ 随温度变化不大的假设,就有

$$\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (6)$$

在对 T_f 和 T_f^* 做近似后就有

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (7)$$

这就得到了两相均是理想稀溶液时的凝固点降低公式.我们也可以从上式推出凝固点下降或升高的情况.

Theorem 4C.3.2 固相为固溶体时的凝固点变化

液相和固相都是稀溶液时,凝固点变化可由

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

近似地给出.

如果 $x_{A,l} > x_{A,s}$,即液相中 A 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f < 0$,凝固点升高.

如果 $x_{A,l} < x_{A,s}$,即固相中 A 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f > 0$,凝固点降低.

沸点升高

Raoult定律告诉我们,理想稀溶液的溶剂的蒸气压会降低,于是达到沸点的温度就应当升高.事实上,气液两相的平衡和液固两相的平衡具有诸多相似之处,采用与上一节完全相同的方法就可以得到理想稀溶液的沸点升高的程度.

Theorem 4C.3.3 沸点升高

非挥发性溶质的理想稀溶液沸点升高的大小(即 $T_b - T_b^*$)为

$$\Delta T_b = k_f m_B$$

其中 m_B 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为沸点升高常数,其中 T_b^* 为纯溶剂的沸点, $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的蒸发热, M_A 为溶剂分子的摩尔质量.

同样地,如果溶质有挥发性,那么液相是稀溶液,气相则可以假定为理想气体混合物.与前面
对固溶体-溶液平衡的推导类似地有

Theorem 4C.3.4 溶质和溶剂均可蒸发时的沸点变化

液相是理想稀溶液,气相为理想气体混合物时,沸点变化可由

$$\ln \frac{x_{A,g}}{x_{A,l}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_b$$

近似地给出.

如果 $x_{A,g} > x_{A,s}$,即液相中A的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b < 0$,沸点降低.

如果 $x_{A,g} < x_{A,s}$,即气相中A的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b > 0$,沸点升高.

渗透压

我们知道理想稀溶液中溶剂的化学势为 $\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$.在恒定温度下, x_s 越大(即越接近纯溶剂),化学势越大.这表明我们将同一溶剂形成的不同浓度的稀溶液用仅能通过溶剂分子的半透膜隔开时,溶剂分子总是向溶质浓度高的地方移动(这也符合我们对浓度不同的溶液混合情况的直觉).

如果想要阻止这一移动的过程,我们需要想办法提高更浓的一侧的 μ_s .最简单的办法就是提高对溶液的压力,以阻止另一侧的溶剂向此处扩散.

Definition 4C.2.5 渗透压

为了阻止溶剂从(溶质)浓度低的一侧经由半透膜扩散至浓度高的一侧而向高浓度溶液施加的最小压力即渗透压.

同样地,利用化学势,我们也可以推出渗透压的大小.

Derivation.

我们假定半透膜两侧溶剂A的摩尔分数为 $x_{A,l}^l$ 和 $x_{A,l}^r$ (上标 l 和 r 分别表示左右),于是

$$\mu_{A,l}^l(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^l \quad (1)$$

$$\mu_{A,l}^r(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^r \quad (2)$$

假定 $x_{A,1}^l < x_{A,1}^r$, 那么应当向右边的溶液施加压力 Π 使得两边化学势相等, 即

$$\mu_{A,1}^l(T, p) = \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) \quad (3)$$

考虑到恒定温度下化学势随压力的变化

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,A} \quad (4)$$

于是

$$\begin{aligned} \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) &= \mu_{A,1}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + \int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \end{aligned} \quad (5)$$

将(5)和(1)代入(3)有

$$\mu_{A,1}^*(T, p) + RT \ln x_{A,1}^l = \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \quad (6)$$

对(6)移项化简可得

$$RT \ln \frac{x_{A,1}^l}{x_{A,1}^r} = V_{m,A} \Pi \quad (7)$$

考虑到两边都是稀溶液, 因此 $x_{A,1}^l, x_{A,1}^r \rightarrow 1$. 假定两边溶质的摩尔分数分别为 x_B^l, x_B^r , 利用近似 $\ln(1+x) \sim x (x \rightarrow 0)$ 就有

$$RT (x_B^r - x_B^l) = V_{m,A} \Pi \quad (8)$$

而稀溶液中有近似

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (9)$$

将(9)代入(8)并移项可得

$$RT (n_B^r - n_B^l) = n_A V_{m,A} \Pi = V_A \Pi \quad (10)$$

又因为稀溶液的体积可以近似地看作溶剂的体积, 并且 $c_B = \frac{n_B}{V}$, 于是

$$\Pi = (c_B^r - c_B^l) RT \quad (11)$$

或者可以写作

$$\Pi = \Delta c RT \quad (12)$$

特别地, 如果左侧是纯溶剂, 就有 $\Pi = c RT$.

这样, 我们就得到了一个简洁的关于渗透压和溶质浓度的(近似的)等式, 即

Theorem 4C.2.6 van't Hoff 公式

理想稀溶液的渗透压 Π 满足

$$\Pi = cRT$$

其中 c 为溶质的浓度.

渗透压常常被用于测定大分子(例如蛋白质)的摩尔质量,只需知道质量摩尔浓度和渗透压即可根据 $M = \frac{m}{c}$ 求算摩尔质量.不过,由于大分子溶液对van't Hoff公式有明显偏差,因此我们可以对上式virial展开¹⁰,即

$$\Pi = cRT (1 + Ac + Bc^2 + \cdots)$$

一般取到 Ac 项即可,通过拟合数据得到virial系数 A ,就可以求得待测分子的摩尔质量.

4C.4 Duhem-Margule公式¹¹

我们已经知道,偏摩尔量总是满足Gibbs-Duhem公式.在溶液中,我们可以对这一公式进行延伸,以得到溶液中各个状态函数的关系.

Derivation.

当系统中气相和液相平衡时,对任意组分 i 在两相中都有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \quad (1)$$

其中 p_i 是 i 在蒸气中的分压.对上式微分即可得

$$d\mu_{i,l} = RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (2)$$

现在考虑液相.根据偏摩尔量的加和公式的微分形式有

$$dG_l = \sum_{i=1}^k (n_{i,l} d\mu_{i,l} + \mu_{i,l} dn_{i,l}) \quad (3)$$

又因为

$$dG_l = -SdT + V_l dp + \sum_{i=1}^k \mu_{i,l} dn_{i,l} \quad (4)$$

保持温度恒定,比较上面两式就有

$$\sum_{i=1}^k n_{i,l} d\mu_{i,l} = V_l dp \quad (5)$$

¹⁰ 多么令人熟悉的操作.

¹¹ 本节内容仅做相关介绍,并不要求掌握.

将(2)代入(5)就有

$$RT \sum_{i=1}^k n_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = V_l dp \quad (6)$$

在(6)式两边同除以液相总物质的量,移项后可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = \frac{V_l dp}{RT \sum_{i=1}^k n_{i,l}} = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_{i,l}} \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{dp}{p} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p} \quad (7)$$

一般情况下,气相的摩尔体积总是远大于液相,即 $V_{m,g} \gg V_{m,l}$. 于是略去上式中右边的项即可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = 0 \quad (8)$$

现在,对于只含有A和B的双组分系统,由上式有

$$x_{A,l} \frac{dp_A}{p_A} + x_{B,l} \frac{dp_B}{p_B} = 0 \quad (9)$$

在恒定温度和压力下,分压的改变仅与液相的组成有关,即

$$x_{A,l} \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} dx_{A,l} + x_{B,l} \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} dx_{B,l} = 0 \quad (10)$$

又因为 $dx_{A,l} + dx_{B,l} = 0$, 于是可以将(10)写为

$$x_{A,l} \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = x_{B,l} \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (11)$$

或者可以对(11)变形得到

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_{A,l}} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (12)$$

和

$$\frac{x_{A,l}}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = \frac{x_{B,l}}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (13)$$

这样,我们就得到了具有气液两相的多组分系统的各组分分压与在液相中的含量应当遵守的关系.

Theorem 4C.4.1 Duhem-Margule公式

对于具有气液两相的多组分系统,如果把气相视作理想气体混合物,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln p_i = 0$$

其中 x_i 为组分 i 在液相的摩尔分数, p_i 为组分 i 在气相的分压.

特别地,对于由A和B组成的双组分系统有

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$$

其中各符号的意义与前面相同.并且,这式子还有其等价形式(11)与(13).

通过Duhem-Margule公式,我们也可以得到一些有用的推论.

Problem 4C.4.2

试通过Duhem-Margule公式证明:如果双组分溶液的组分A满足Raoult定律,那么另一组分B一定满足Henry定律.

Proof.

根据Raoult定律有 $p_A = p_A^* x_A$,于是

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{1}{p_A^*} \cdot p_A^* = 1$$

根据Duhem-Margule公式,就有

$$\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,1}} \right)_{T,p} = 1$$

即

$$d \ln p_B = d \ln x_B$$

对上式两边积分可得

$$\ln p_B = \ln x_B + C$$

其中C为积分常数.再变形可得

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

这就说明B满足Henry定律.

以上这一点说明,如果稀溶液的溶剂满足Raoult定律,那么它就是理想稀溶液.

Theorem 4C.4.3 科诺瓦洛夫规则

在溶液的 $p-x$ 图(或 $T-x$ 图)上,如果有最高(或最低)点,则在该点时气液两相的组成相等.如果增加溶液的蒸气中一个组分的含量,能使溶液的总蒸气压增加,则该组分在气相中的含量要比在液相中的含量大.

这是由俄国人亚历山大·科诺瓦洛夫总结出的经验规则.上述两条规则也被称作科诺瓦洛夫第一规则和科诺瓦洛夫第二规则.根据Duhem-Margule公式,我们可以在理论上对其进行证明.

Proof.

现在考虑由A和B组成的双组分系统.假定气相仅由A和B组成,就有

$$p_A = px_{A,g} \quad p_B = px_{B,g} = p(1 - x_{A,g})$$

根据Duhem-Margule公式有

$$x_{A,l} \frac{d(px_{A,g})}{px_{A,g}} + (1 - x_{A,l}) \frac{d[p(1 - x_{A,g})]}{p(1 - x_{A,g})} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

将微分项分离变量有

$$x_{A,l} \left(\frac{dp}{p} + \frac{dx_{A,g}}{x_{A,g}} \right) + (1 - x_{A,l}) \left(\frac{dp}{p} - \frac{dx_{A,g}}{1 - x_{A,g}} \right) = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

移项可得

$$\left(\frac{x_{A,l}}{x_{A,g}} - \frac{1 - x_{A,l}}{1 - x_{A,g}} \right) dx_{A,g} = \left(\frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right) \frac{dp}{p}$$

即有

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g})} \left(\frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right)$$

由于 $\frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \ll 1$, 于是上式可以写为

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g})}$$

因此,如果增加 $x_{A,g}$ 时 p 也增加,说明 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T > 0$,即 $x_{A,g} > x_{A,l}$.反之如果增加 $x_{A,g}$ 时 p 减小,说明 $x_{A,g} < x_{A,l}$.

如果 $p - x$ 图像上出现最高点,那么此时就有 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = 0$,这就要求 $x_{A,g} = x_{A,l}$,于是两相的成分相同.

4C.5 分配定律与萃取

前面我们已经比较系统地讨论了理想溶液和理想稀溶液中的性质,而溶剂总是只有一种(或者更严谨地说,溶剂只有一项).事实上我们知道,大多数溶质在各种不同的溶剂中都有一定的溶解性,有时这些溶剂也并不互溶.可以想见的是,溶质 i 应当在不互溶的溶剂 s_α 和 s_β 中都占有一定的比例.而实验证实了这一比例是定值.

Theorem 4C.5.1 分配定律

在等温等压下,如果一个溶质 i 同时溶解在两个同时存在的不互溶的液相 α 和 β 中,那么达到平

衡之后,该物质在两相中的浓度之比为定值,即

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = K_i$$

常数 K_i 称为分配系数.

同样地,分配定律也可以通过理想稀溶液的性质来证明.

Proof.

平衡后溶质 i 在 α 和 β 两相中的化学势相等,即

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$$

代入理想稀溶液中溶质的化学势就有

$$\mu_{i,\alpha}^* + RT \ln x_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^* + RT \ln x_{i,\beta}$$

移项整理可得

$$\frac{x_{i,\alpha}}{x_{i,\beta}} = \exp \left(-\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT} \right)$$

我们在推导稀溶液的渗透压时已经用过近似 $x_i \sim \frac{n_i}{n_s} = \frac{n_i}{V_s} \cdot V_{m,s} = c_i V_{m,s}$,于是上式可变形为

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = \frac{V_{m,\beta}}{V_{m,\alpha}} \exp \left(-\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT} \right)$$

在恒定温度与压强下,右边的式子是常数,即我们所述的分配系数 K_i .这就证明了分配定律.

你可以看出,上式右边的指数部分与我们在普通化学中的平衡常数的表达式十分类似.我们将在**Chapter 5**中详细讨论化学平衡与分配平衡(乃至所有类型的相平衡)之间的联系.

需要注意的是,两相中的溶质的存在形式应当相同.如果溶质在某一相中会发生缔合或解离等等一系列改变形态的变化,那么这些变化后的形体都不应当计入分配平衡的等式中.这与我们讨论Henry定律的应用条件是一致的.

分配定律在化学中的一个重要的应用就是萃取.利用溶质在不同溶剂中的溶解度的差异,可以将溶质从一相转移到另一相,从而实现物质的分离.

Definition 4C.5.2 萃取

萃取是利用系统中组分在溶剂中有不同的溶解度来分离混合物的单元操作.

利用分配定律,我们可以推算萃取操作的效率,以指导这一步骤的高效进行.

Problem 4C.5.3

设在体积为 V_β 的溶剂为 β 的溶液中含有溶质 i 的浓度为 c_0 .用体积为 V_α 的溶剂 α 对其萃取.假定分配系数为 $K = \frac{c_\alpha}{c_\beta}$,试计算萃取效率 η (即被 α 带走的 i 的占总体的比例).假定两相的体积不发生变化.

Solution.

平衡时有

$$\begin{cases} c_0 V_\beta = c_\alpha V_\alpha + c_\beta V_\beta \\ \frac{c_\alpha}{c_\beta} = K \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \\ c_\alpha = \frac{KV_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \end{cases}$$

于是萃取效率

$$\eta = \frac{c_\alpha V_\alpha}{c_0 V_\beta} = \frac{KV_\alpha}{KV_\alpha + V_\beta}$$

由此可见,分配系数 K 越大,萃取剂体积 V_α 越大,萃取效率 η 越高.

实际情况中我们并不会只萃取一次,而是尽量用少量萃取剂萃取多次以达到更好的效果.现在我们来着手证明之.

Theorem 4C.5.4 多次萃取

用同样的总体积为 V 的萃取剂平均地萃取,多次萃取的总效率更高.

Proof.

我们在4C.5.3的解答过程中考虑留存于 β 相中的溶质 i 的浓度 c_β ,有

$$c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0$$

因此进行 m 次萃取后的留存浓度

$$c_{\beta,k} = c_0 \prod_{i=1}^m \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} = \frac{c_0}{\prod_{i=1}^m \left(1 + \frac{K}{V_\beta} \cdot V_\alpha\right)}$$

又因为进行平均萃取,则每次用去的萃取剂的体积 $V_\alpha = \frac{V}{m}$.于是

$$\eta = 1 - \frac{c_{\beta,k}}{c_0} = 1 - \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

令

$$f(m) = \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

我们有

$$f'(m) = -\frac{KV}{V_\beta} \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m} \ln \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)$$

当 $m > 1$ 时 $f'(m) < 0$,这表明 $f(m)$ 随 m 的增大而减小,于是 $\eta = 1 - f(m)$ 随 m 的增大而增大. 这就证明了萃取次数越多,萃取效率越高.

需要注意的是,尽管我们在理论上验证了萃取次数越多越好,实际上因为重复萃取几次后浓度便可降得很低,又考虑到操作的损耗,因此一般萃取次数在三到四次为宜.

4C.6 非理想溶液的性质¹²

活度与活度系数

在研究实际气体的性质时,我们曾经引入了逸度这一概念以计算实际气体的化学势,这里的逸度可以视作校准后的压力.同样地,在面对偏离Raoult定律的非理想溶液时,我们也可以定义一个新的变量来校准各组分的浓度.

考虑Raoult定律 $\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$.我们对摩尔分数 x_i 做校准,令

$$\frac{p_i}{p_i^*} = \gamma_{x,i} x_i$$

这样,组分 i 的化学势就可以改写为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(\gamma_{x,i} x_i)$$

为了方便考虑,我们不妨把 $\gamma_{x,i} x_i$ 定义为一个新的变量以描述非理想溶液中各组分的化学势.

Definition 4C.6.1 活度与活度系数

非理想溶液中组分 i 的用摩尔分数表示的**活度** a_i 是满足

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_{x,i}$$

的变量.用摩尔分数表示的**活度系数** $\gamma_{x,i}$ 定义为 $\gamma_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i}$.

对于纯物质的情况,有

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_{x,i} = 1$$

这时纯物质的活度就与其浓度相同.

¹²除了解活度的概念外,本节的其余内容也仅作相关介绍,并不要求掌握.

需要注意的是,尽管我们仍然用Raoult定律引入活度的概念,但它的定义仍应基于化学势¹³.从上面的定义可以看出, $\gamma_{x,i}$ 实际上也可以看作组分*i*对Raoult定律的偏离系数.

可以看出,上述表达式和用逸度表示实际气体的化学势的式子具有相同的形式.这再一次印证了两种体系具有某种程度上的相似性.

可以想见的是,对于双组分系统,两个组分的活度应当存在一定的联系.

Derivation.

由Gibbs-Duhem公式可知,在双组分系统的液相中有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

又因为

$$d\mu = d(\mu^* + RT \ln \gamma x) = RT \left(\frac{dx}{x} + \frac{d\gamma}{\gamma} \right)$$

代入上式有

$$x_A \left(\frac{dx_A}{x_A} + \frac{d\gamma_A}{\gamma_A} \right) + x_B \left(\frac{dx_B}{x_B} + \frac{d\gamma_B}{\gamma_B} \right) = 0$$

又因为 $dx_A + dx_B = 0$,于是

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

根据上式移项积分可得 γ 的值.

Theorem 4C.6.2 双组分系统中活度的关系

在由A和B构成的双液系中,两者的(摩尔分数表示的)活度系数满足

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

对于理想稀溶液,由于其溶质多是固体或气体,很难找到实际存在的纯液相的溶质作为标准态.此时,我们更常用物质的量浓度表示的活度系数 $\gamma_{c,i}$,而它衡量的实际上是溶质对Henry定律的偏离程度.在研究电解质溶液的性质时,我们会更加详细地讨论活度及其应用.

渗透因子

尽管看起来,我们已经找到了一个实用的参数——活度来描述非理想溶液,并且活度对非理想稀溶液的溶质也能很好地描述.然而,用活度表示此时溶剂对理想情况的偏差时,却会遇到活度与浓度差异很小的问题.例如,室温下水的KCl溶液(水的摩尔分数 $x_s = 0.9328$)中水的活度 $a_s = 0.9364$,活度系数 $\gamma_s = 1.004$,这几乎与理想溶液相似,因此偏差难以得到更加精确的衡量.为此,我们定义一个新的变量描述此时溶剂对理想情况的偏离程度.

¹³这和我们讨论理想溶液的热力学定义是同理的.

Definition 4C.6.3 渗透因子

定义非理想稀溶液中溶剂的渗透因子 ϕ 为满足

$$\mu_s = \mu_s^* + \phi RT \ln x_s$$

的参数,并且满足

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \phi = 1$$

不难看出 ϕ 与 γ_s 满足

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_s}{\ln x_s}$$

的关系.

对于上述KCl溶液,水的渗透因子 $\phi = 0.944$,这比用 γ 描述水对理想情况的偏离程度要显著得多.

超额函数

以上我们总体讨论了理想溶液和理想稀溶液中各组分的性质.如果要衡量整个溶液对理想情况的偏离,可以通过观察由各个组分混合成溶液前后的热力学函数的变化,于是就引出了下面的定义.

Definition 4C.6.4 超额函数

实际溶液的热力学性质可以用超额函数 Z^E 衡量,定义为实际观察到的混合过程的热力学函数 Z 的变化值与形成理想溶液时 Z 的变化值,即

$$Z^E = \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{ideal}}$$

我们在4C.2.1已经讨论过混合得到理想溶液这一过程的各热力学函数的变化.类似地,我们也可以通过活度求得超额函数.

Derivation.

我们首先讨论超额Gibbs自由能 G^E .利用活度和偏摩尔量的加和公式可得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{real}} &= G_{\text{after}} - G_{\text{before}} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \sum_{i=1}^k \mu_i^* n_i \\ &= RT \sum_{i=1}^k n_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^k n_i (\ln x_i + \ln \gamma_i) \end{aligned} \quad (1)$$

又因为理想溶液混合时

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ideal}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \quad (2)$$

于是(1)减去(2)可以得到

$$G^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i \quad (3)$$

我们已经知道

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (6)$$

理想溶液混合的体积变化 $\Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = 0$,于是超额体积

$$\begin{aligned} V^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} \\ &= \left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial p} \right)_T = RT \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

理想溶液混合的焓变 $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = 0$,于是超额焓

$$\begin{aligned} H^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} \\ &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^{\text{E}}}{T} \right) \right]_p = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (8)$$

同理,超额熵

$$\begin{aligned} S^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} S^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}} \\ &= - \left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial T} \right)_p \\ &= -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (9)$$

由(3)(8)和(9)可以得到

$$G^{\text{E}} = H^{\text{E}} - TS^{\text{E}}$$

这样我们就得到了用活度描述几个主要的超额函数的方法.

Theorem 4C.6.5 混合得到非理想溶液的热力学函数变化

混合得到非理想溶液的过程满足

$$G^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i$$

$$V^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

$$S^E = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

并且有

$$G^E = H^E - TS^E$$

对于某些溶液,也许其不理想性的来源是比较单一的,例如可能主要来源于混合焓或者主要来源于混合熵(这正好对应引起超额Gibbs自由能 G^E 的两项).我们尝试通过一定的近似寻找这样的溶液中组分的活度和温度的关系.

Derivation.

考虑

$$G^E = H^E - TS^E$$

如果 $H^E \gg -TS^E$,说明溶液的非理想性主要由混合热引起.此时(近似地)有 $S^E = 0$.于是

$$S^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

考虑各组分的超额化学势 μ_i^E ,就有

$$\left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial T \partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

于是我们知道定压下 μ_i^E 不随温度变化.又因为

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

于是

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

如果 $H^E \ll -TS^E$,说明溶液的非理想性主要由混合熵引起.此时(近似地)有 $H^E = 0$.于是

$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^E}{T} \right) \right] = 0$$

于是

$$0 = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^E}{T} \right) \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^E}{T} \right)_p = 0$$

于是

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0$$

即此时活度不随温度变化.

我们讨论了超额Gibbs自由能(在某种程度上衡量了液体对理想情况的偏离程度)的主要来源,而上述两种情形各有对应的定义.

Definition 4C.6.6 正规溶液和无热溶液

满足 $H^E \gg -TS^E$ 的溶液称为**正规溶液**.正规溶液的各组分的活度满足

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

满足 $H^E \ll -TS^E$ 的溶液称为**无热溶液**.无热溶液的各组分的活度不随温度变化而变化.

4D 多组分系统的相变与相图

在经历了漫长的对溶液的讨论后,我们终于来到了多组分系统与相图这一节.尽管我们没有对多组分系统相变的规律进行总结,不过我们在4C已经不计其数地使用了多组分系统相平衡的条件.因此,本节事实上没有多少新的知识,更多的是总结与归纳,以及引入一些新的方法描述多组分系统各相的平衡情况.

4D.1 多组分系统的相律

我们已经在4A.1.7中不加证明地给出了单组分系统的相律.对于更一般的多组分系统,我们也需要给定一定数量的状态函数(例如温度 T ,压力 p 等等)来确定系统的状态.可以想见,需要给定的条件数应当与系统中的组分数和相数都有关系.下面我们来确定其具体关系式.

Derivation.

考虑某个平衡的系统,组分数为 S ,相数为 Φ ,并且假定各组分在每个相中都存在,且不发生化学反应.

采取摩尔分数 x_i 表示每个相的组成.因为有 $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ 的限制存在,于是每个相都需要 $S - 1$ 个独立的变量以描述其组成.由于相数为 Φ ,再加上相平衡时各相的温度 T 和压力 p ,就需要 $\Phi(S - 1) + 2$ 个变量描述该系统.

然而,由于我们需要保证各组分在各相中的化学势 μ 相等,于是就有

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \cdots = \mu_{i,\phi} (i = 1, 2, \cdots, S)$$

其中 $\alpha, \beta, \cdots, \phi$ 为系统的所有 Φ 个相.

由于化学势是温度 T ,压力 p 和摩尔分数 x_i 的函数,因此对于每个 i ,只需任意地确定某一相 λ 中的 $x_{i,\lambda}$,就可以通过上述等量关系求得所有相中的 x_i .因此,对于每个组分 i ,上述等式意味着 $\Phi - 1$ 个需要满足的等量关系,一共就有 $S(\Phi - 1)$ 个需要满足的等量关系.

每个等量关系都可以使我们描述系统的独立变量减少1个.根据自由度的定义,就有

$$f = (\Phi(S - 1) + 2) - (S(\Phi - 1)) = S - \Phi + 2$$

稍作整理,就可得

$$\Phi + f = S + 2$$

推广而言,如果某一组分 i 在某一相 λ 中不存在,那么 $x_{i,\lambda}$ 就不需要被描述,保证化学势相等的等量关系也减少一个.这样,变量数和等量关系同步减少,对我们的结论没有影响.

Theorem 4D.1.1 简单多组分系统的相律

对于一个不发生化学反应的系统,其自由度 f 满足

$$\Phi + f = S + 2$$

其中 S 为系统的组分数, Φ 为系统的相数.

对于可能发生化学反应的系统,根据我们在普通化学中学过的知识可知一个平衡相当于一个等量关系,相当于这些组分之间并不独立.为此,我们需要把组分数 S 改写成独立组分数 C ,即总的组分数减去需要满足的平衡关系数.

对于凝聚态系统(例如具有很低的蒸汽压的液体和固体),压力对系统的改变可以忽略,此时等式右边的2也可以改写为1.

总结上述讨论,我们可以得出相律的更一般的形式,它由Gibbs在1877年首次提出.

Theorem 4D.1.2 Gibbs相律

多组分系统的自由度 f 满足

$$\Phi + f = C + n$$

其中 C 为系统的独立组分数, Φ 为系统的相数, n 为外界因素的数目(多数时候取2,代表温度 T 和压力 p ;如果压力对系统影响可忽略不计,那么也可以取 $n = 1$).

Gibbs相律是我们描述多组分系统的相图时所应当遵守的基本规律.

对于双组分系统, $S = 2$,就有 $f = 4 - \Phi$.由于我们讨论的系统至少有一个相,因此,系统的状态可以用至多三个变量来确定.我们一般采取温度 T ,压力 p 和组成 x 描述其状态,这样系统的相图就是一个具有三个坐标轴的立体图.

实际情况中,我们常常采取固定某一变量的方法描述双组分系统的相图(即上述立体图的截面).通常来说,我们会使用 $p - x$ 图和 $T - x$ 图描述系统的状态.我们将在接下来的几节中介绍各种双组分系统的相图.

4D.2 双组分溶液的相图

双组分理想溶液的相图

我们先讨论 $p - x$ 图.

Derivation.

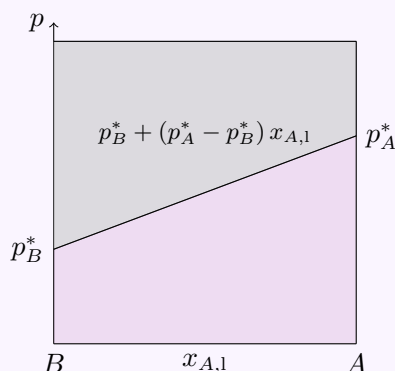
根据Raoult定律,组分A和组分B形成的理想溶液满足

$$\begin{cases} p_A = p_A^* x_{A,l} \\ p_B = p_B^* (1 - x_{A,l}) \end{cases}$$

于是总蒸气压

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}$$

如果我们以 $x_{A,l}$ 为横轴, p 为纵轴,就可以得到如下的相图.



可以看到,选取某组分在液相中的摩尔分数 x_l 和压力 p ,作出的理想溶液相图中两相的分界线为直线.其中上面灰色的部分为液相,下面紫色的部分却是意义尚且不明的.事实上,紫色的部分中有一块区域是气-液共存相,而另一部分则为气相(在只有气相时 $x_{A,l}$ 也就失去意义).我们将在介绍 $T - x_{A,g}$ 图后详细阐明这一点.

显而易见的,两种组分在气相中的含量与它们在液相中的含量并不相同.我们有

$$x_{A,g} = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_{A,l}}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}}$$

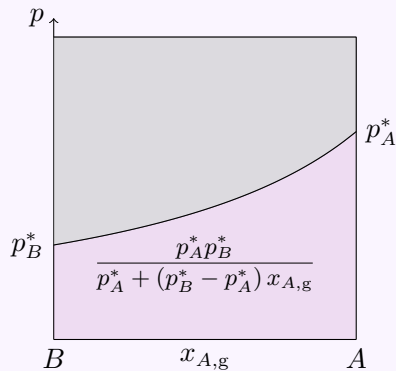
于是

$$x_{A,l} = \frac{p_B^* x_{A,g}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

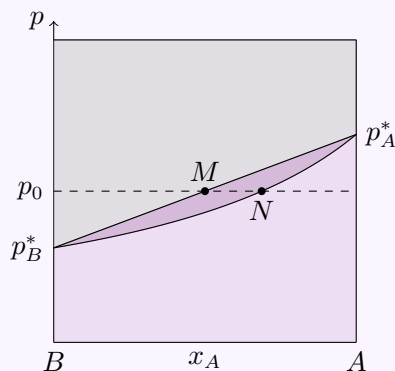
从而

$$p = p_B^* + \frac{p_B^* x_{A,g} (p_A^* - p_B^*)}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

我们以 $x_{A,g}$ 为横轴, p 为纵轴,可以得到如下的相图.



可以看到,以气相中A的摩尔分数作出的相图的分界线是一条下凹的曲线,总是处于液相线之下.如果我们把两条线画在同一张图中,就有



在此我们有必要解释梭形区域(即图中颜色加深的部分)的物理意义.前面已经说到在 $p - x_{A,l}$ 线(也称为液相线)之上的区域一定是纯液相,同样地也可以知道在 $p - x_{A,g}$ 线(也称为气相线)之下的区域一定是纯气相,而中间的梭形区域就是液相和气相共存的区域.

根据相律,在梭形区域两相平衡,系统的自由度为 $f = C + n - \Phi = 2 + 2 - 0$,只要给定压强 p_0 和温度 T 就可以确定其组成和状态.因此,如果给定系统中A的总含量 x_A 和压力 p_0 ,如果作一条直线 $p = p_0$ 分别交两条分界线于M, N两点,满足 $x_M < x_A < x_N$,那么此时系统就存在气液两相,液相的成分就是M点,而气相的成分就是N点.当 x_A 在上述范围内变动时,液相和气相的组成都不变,但是物质的量之比会发生变化.

从上面的图中也容易看出在平衡时,蒸气压大的组分在气相中的摩尔分数总是比在液相中的摩尔分数高.

通常来说,我们更常在恒定压力下对系统进行改变,例如蒸馏和精馏等操作.因此, $T - x$ 图更为常用.

Derivation.

我们仍然讨论由组分A和组分B组成的理想溶液,并保持总压力为 p 不变.

根据Clausius-Clapeyron方程有

$$\frac{d \ln p_i^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{RT^2} \quad (1)$$

其中 $i = A, B$.我们再假定摩尔蒸发焓随温度变化很小,设纯的 i 在 p 下的沸点为 T_i^* ,对(1)定积分有

$$\ln \frac{p_i^*}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

移项并取指数就有

$$p_i^* = p \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

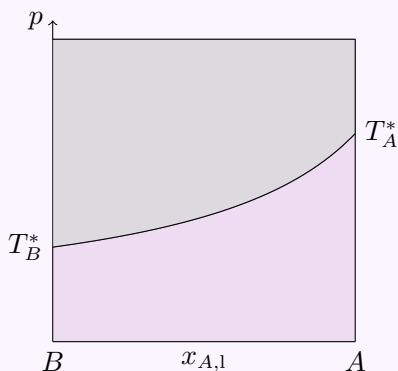
根据Raoult定律有

$$p = p_A^* x_{A,l} + p_B^* (1 - x_{A,l}) \quad (4)$$

将(3)代入其中就有

$$x_{A,l} \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right] + (1 - x_{A,l}) \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1 \quad (5)$$

这就给出了 T 与 $x_{A,l}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.



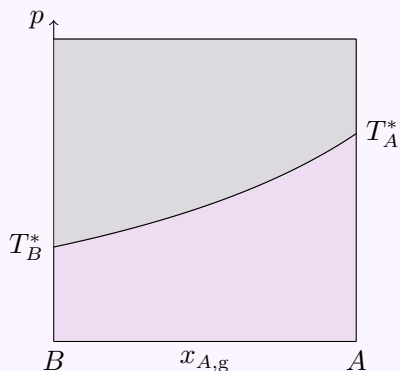
现在我们仍尝试用 $x_{A,g}$ 来代替 $x_{A,l}$ 作出相图.在推导 $p - x$ 图时我们已经知道

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} \quad (6)$$

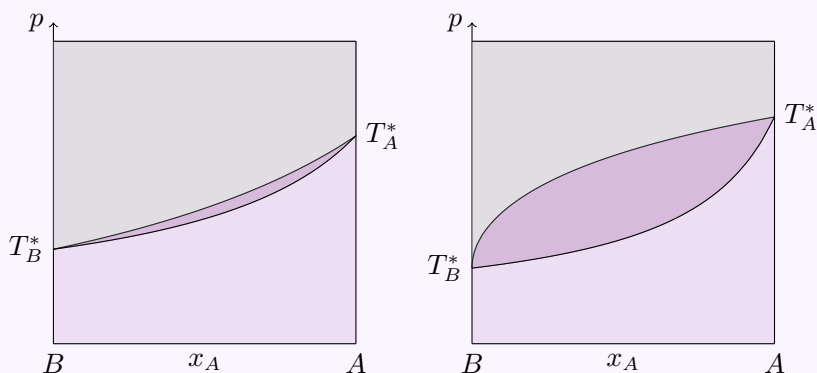
将(3)代入(6)就有

$$\frac{1 - x_{A,g}}{\exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} + \frac{x_{A,g}}{\exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} = 1 \quad (7)$$

这就给出了 T 与 $x_{A,g}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.



你可能觉得两张图看起来并没有什么区别.为了方便演示,我们将它们放在同一幅图中,即下面左边的相图.



这和你以往见到的 $T-x$ 图似乎有所不同,因为两条线都是下凸的.不要着急,我们再稍稍调整一下A与B的蒸发焓之比,就可以得到上面右边的相图.这就与我们常常见到的 $T-x$ 图相一致了¹⁴.我们不难发现,这里的液相线总是在气相线的下方,这与 $p-x$ 图恰好相反.

我们将用此图来解释很多重要操作的原理.

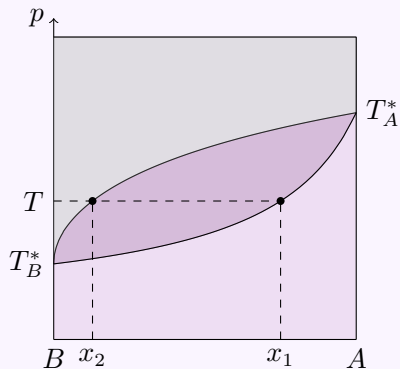
蒸馏和分馏的基本原理

在有机化学实验中常常使用蒸馏和分馏方法分离沸点不同的物质.我们从 $T-x$ 图入手对这两种体系进行简单的解释.

Proof.

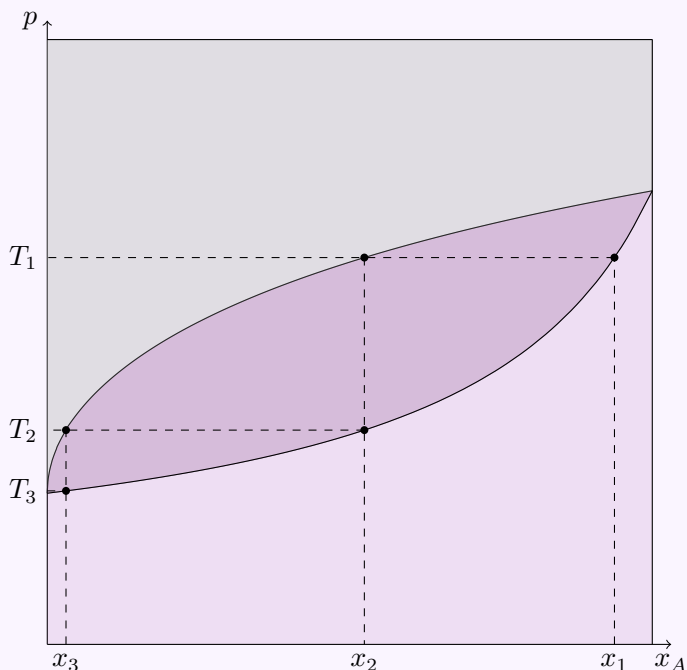
我们假定待分离的混合物是由A和B组成的理想溶液.最初,溶液成分为 x_1 .将其加热到温度为 T 时,溶液就应当沸腾,对应的气相中A的含量为 x_2 .

¹⁴其实右图并不是精确绘制的,因为表达式太过冗长,于是笔者采取了一些小小的简化,至少形状看着像就行.



再将气相导出体系后冷凝,就可以得到低沸点组分 B 含量大大提高的馏分,从而实现收集(或除去)低沸点组分的操作。

从上面的图中也可以看出,有时蒸馏的效果也并不好(我们只将 B 的含量从 $1-x_1$ 提高到了 $1-x_2$)。这时,可以采用分馏的方法。分馏的本质就是进行多次蒸馏,就像下面这样。

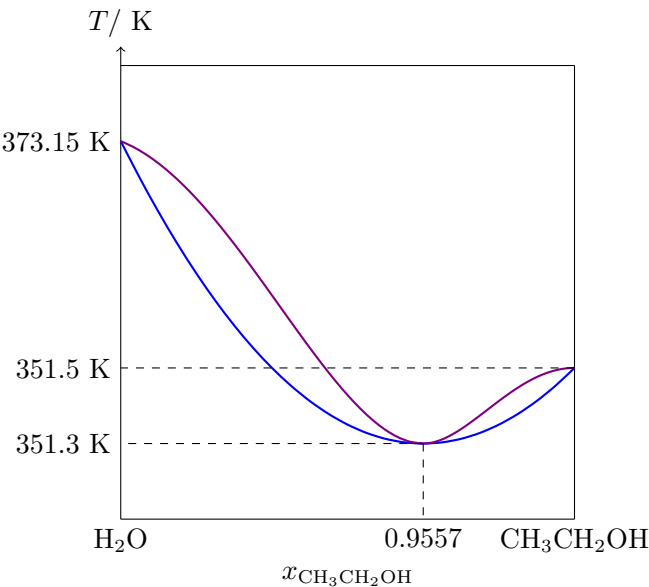


我们将一步蒸馏得到的液体继续进行蒸馏操作,就可以使得到的液体中 B 的含量进一步提高。在实验中,这样的操作可以通过韦氏分馏柱达成,每一步蒸馏得到的气相都将在分馏柱的更上端(温度更低处)发生冷凝,此时气相中 B 的含量继续增大,向上移动,而液相中 A 的含量增大,向下流动回到反应体系中。反复这样的过程,我们就能在分馏柱的顶端得到几乎纯的 B ,而最终下端的容器中得到几乎纯的 A ,从而实现对两种物质的良好的分离。

双组分非理想溶液的相图与共沸混合物

我们已经讨论了理想溶液的情况,而实际情况有时会比较复杂.在本节,我们主要把目光放在可以任意互溶的两种液体组成的非理想溶液上.

非理想溶液对理想情况的偏离与两种组分的分子间作用力是密切相关的.假设这两种组分为A和B.如果A-B间作用力小于A-A或B-B间作用力,那么混合后分子受到的作用力减小,其蒸气压相对理想值就会偏高,沸点也相应地会降低. H_2O 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 组成的非理想溶液就属于这一种情形.这一系统在常压下的 $T-x$ 图如下.



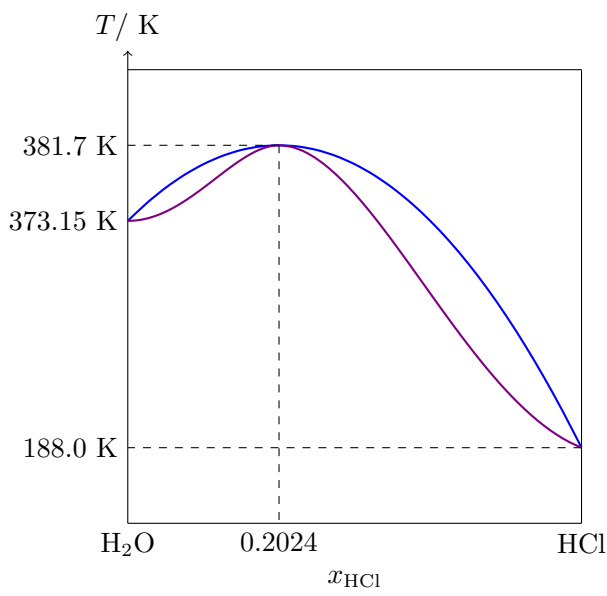
与理想溶液不同,这张 $T-x$ 图上出现了最低点,我们称之为**最低共沸点**.在此处,气相线和液相线重合,即两相具有相同的组成.

Definition 4D.2.1 共沸
共沸(或称**恒沸**)是指非理想液体混合物以特定比例组成时,在一定压力下沸腾,其蒸气组成比例与溶液相同的现象.共沸时,沸腾产生的蒸气与液体本身有着完全相同的组成.

Definition 4D.2.2 最低共沸点
如果溶液达到共沸的温度低于其所有组成成分的沸点,则称该共沸温度为**最低共沸点**,此时的溶液称为**最低共沸混合物**.

对于上述混合物而言,达到共沸时 H_2O 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的摩尔分数分别为4.43%和95.57%.参考蒸馏的原理,对组成为 $0 < x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} < 0.9557$ 的溶液,蒸馏只能得到纯 H_2O 蒸汽和上述组成的共沸混合物.因此,如果起始时乙醇浓度不太高,我们无论如何都无法通过蒸馏得到纯的乙醇,只能采取别的手段(例如加入活泼金属后回流除水)来得到无水乙醇.

类似地,我们前面说的组分A和B间的作用力也可能比各自之间作用力都要大,那么混合后分子受到的作用力增大,其蒸气压相对理想值就会偏低,沸点也会相应升高. H_2O 和 HCl 组成的非理想溶液就属于这一种情形.这一系统在常压下的 $T - x$ 图如下.



与前面的体系不同的是,这张 $T - x$ 图上出现了最高点,我们称之为**最高共沸点**.

Definition 4D.2.3 最高共沸点

如果溶液达到共沸的温度高于其所有组成成分的沸点,则称该共沸温度为**最高共沸点**,此时的溶液称为**最高共沸混合物**.

类似地,不论起始时 HCl 的摩尔分数为多少,在蒸馏后都将得到 $x_{\text{HCl}} = 0.2024$ 的蒸汽.如果起始时 $x_{\text{HCl}} < 0.2024$,那么液相将得到纯 H_2O ,反之则将得到纯 HCl .

由此, $x_{\text{HCl}} = 0.2024$ 也可以作为区分稀盐酸和浓盐酸的一个自然的分界线.低于此浓度的盐酸蒸发的蒸汽中 H_2O 更多,而高于此浓度的盐酸蒸发的蒸汽中 HCl 更多.只有恰好为这一浓度时,气相与液相的组分相同.

Chapter 5 热化学和化学平衡

兜兜转转,我们终于从物理的部分抽身,得以将我们的热力学知识应用于化学中.有词为证:

焰烬余温犹缱绻,冰晶噬暖成烟.

双生箭底叩重渊.

算尽千钧终有定,焓熵各执权.

星罗棋布皆循法,扰时偏又回圆.

风摧铁幕竟通联.

须弥藏芥子,一念沸冰川.

列位看官,欲知平衡几何,且听下回分解.

5A 热化学

终于,在经历一百多页的物理学后,我们走向了与化学变化有关系的一部分——热化学.化学反应常常伴有吸热或者放热现象,对这些热效应进行精密测定并做详尽的讨论,即热化学着重研究的方向.

Hint.

需要说明的是,我们在Chapter 5中所述的化学反应系统,大部分(除非特殊说明)是指等温等压且不做非体积功的系统.这和一般的化学反应进行的条件是一致的.

5A.1 反应进度与标准反应焓变

反应进度

为了方便讨论化学反应进行的程度,我们需要用一个统一的量对“反应进行了多少”进行衡量.这一衡量方式应当与参与反应的物质的计量比无关,以具有更好的普适性.因此,我们定义了反应进度.

Definition 5A.1.1 反应进度

考虑反应



用 ν_X 表示物质X的计量系数.对于反应物, ν 取负值;对于产物, ν 取正值.定义反应进度 ξ 为

$$n_X(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} n_X(0) + \nu_X \xi$$

其中 $n_X(0)$, $n_X(\xi)$ 分别代表起始时和反应进度为 ξ 时X的物质的量.因此, ξ 的单位是mol.

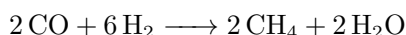
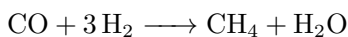
对 ξ 的定义式微分可得

$$d\xi = \frac{dn_X}{\nu_X}$$

引入反应进度最大的优点在于你可以用任意一种反应物或者产物的物质的量的变化衡量反应进行的程度.例如,对于我们在2D.1.1提到的反应有

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$$

反应进度必须与具体的化学反应方程式相对应,否则我们无法得知各物质的计量数,也就不能定义反应进度.例如下面的两个反应:



虽然它们描述的是同一个反应,然而同样生成1 mol CH₄时,两者的反应进度分别为1 mol和0.5 mol.

等压热效应和等容热效应

系统发生化学反应后可能与环境有热的交换.为了衡量反应的热的大小,进而研究化学反应系统的热力学性质,我们需要定义热效应.

Definition 5A.1.2 热效应

系统发生化学变化后,其温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量称为该反应的热效应.

需要注意的是,系统的温度一定要回复反应前始态的温度.热效应可以通过各种量热计进行¹.热效应的正负仍采取热力学惯例,系统吸热为正值,放热为负值.

通常如果不特别说明,反应热都是指等压热效应.然而,常用的量热计都是测定的热效应都是等容的.因此,有必要知道等容热效应 Q_V (根据热力学第一定律,即等容情况下反应的内能变化 $\Delta_r U$)和等压热效应 Q_p (同理,即反应在等压情况下的焓变 $\Delta_r H$)的差值.

Derivation.

我们假定反应可以通过等压和等容两种方式进行.考虑体系的三种状态,即

A : 反应物, T, p_1, V_1

B : 产物, T, p_1, V_2

C : 产物, T, p_2, V_1

那么 $A \rightarrow B$ 即为等压反应, $A \rightarrow C$ 即为等容反应.由于焓是状态函数,于是

$$\Delta_r H_{A \rightarrow B} = \Delta_r H_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B} = (\Delta_r U_{A \rightarrow C} + \Delta(pV)_{A \rightarrow C}) + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

又反应的等压热效应和等容热效应分别为

$$Q_p = \Delta_r H_{A \rightarrow B} \quad Q_V = \Delta_r U_{A \rightarrow C}$$

于是

$$Q_p - Q_V = \Delta(pV)_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

¹在普通化学书中有详细介绍.

²这里的下标r代表reaction,意为“反应”.

先考虑 $A \rightarrow C$ 过程中系统的 pV 的变化. 对于凝聚态(即液相和固相), 其体积较小, $\Delta(pV)$ 可忽略不计. 再假定气相是理想气体, 就有

$$\Delta(pV) = RT\Delta n$$

其中 Δn 是反应前后气体的物质的量之差.

对于 $C \rightarrow B$, 焓随压力和体积的变化相比于化学反应的热效应是微不足道的, 因此 $\Delta H_{C \rightarrow B}$ 可以被忽略. 这样, 我们就得到了如下结论

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

Theorem 5A.1.3 等压热效应与等容热效应之差

一般而言, 同一化学反应的等压热效应和等容热效应(近似地)满足

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

其中 Δn 为反应前后气体的物质的量之差. 这个等式也可以写作

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\Delta n$$

在只有等容热效应的数值时, 可以用此式求出等压热效应.

标准摩尔焓变

一个显而易见的事实是, 反应的热效应一定随着反应进度的变化而变化, 毕竟它们都是广度性质. 如果我们需要一个更为普适的强度性质描述反应的热效应, 就可以定义摩尔焓变.

Definition 5A.1.4 摩尔焓变

定义化学反应的摩尔焓变为

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$$

即每进行 1 mol 反应时体系的焓变.

Hint.

事实上, 在我们学过偏摩尔量的概念之后应当知道, 反应体系中各物质的焓会随着含量的变化而变化, 因此焓变 $\Delta_r H$ 也会随着反应的发生而变化. 于是, 上述定义最好写作

$$\Delta_r H_m = \frac{d(\Delta_r H)}{d\xi} = \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

其中 ν_i 为体系中物质在反应方程式中的计量数。

可以看出,反应的摩尔焓变不仅与系统的压力和温度有关,还有可能与系统的组成变化有关.即使是完全相同的反应,在不同条件下进行也会导致不同的焓变.

为此,我们可以规定物质的标准状态,让反应物和产物都处于这一标准状态下进行反应.

Definition 5A.1.5 标准态

标准态要求压力为100 kPa,即1 bar,用符号 p^\ominus 表示(这与我们在4B.4中的表示方法一致).

标准态并没有给定温度,因此在每个温度下物质都有相应的标准态.

习惯上,如果没有注明温度,则默认温度为298.15 K.

一般来说,标准态总是要求物质为纯物质.溶液中的标准态则有所不同,我们将在后面提到.

再次强调,标准态是没有给定温度的,这一点很容易与**标准状况**混淆.这里我们给出标准状况的定义供你参考.

Definition 5A.1.6 标准状况

标准状况(简称为**标况**)是指物质处于温度为273.15 K,压力为101325 Pa的状态,也即温度为0 °C,压力为1 atm(即一个标准大气压)的状态.

给定标准态之后,我们就可以给出标准反应焓变的定义.

Definition 5A.1.7 标准摩尔焓变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的焓变即为**标准反应焓变**.

在此基础上规定 $\xi = 1 \text{ mol}$,则这一过程的焓变即为**标准摩尔(反应)焓变**,记为 $\Delta_r H_m^\ominus$.

上面的定义中还强调了**完全转变**这一点.例如



这一反应在298.15 K下的标准摩尔焓变为 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 意味着在此温度和 p^\ominus 下,纯的1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和纯的1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 完全转变为纯的2 mol $\text{HI}(\text{g})$ 这一过程的焓变为53.0 kJ.需要注意的是这里的 H_2 和 I_2 并没有混合,因此这是一个假想的过程.我们将在5B中用van't Hoff平衡箱间接地实现这一过程.

Hint.

直接将1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 在此条件下混合,实际上会由于反应并不能进行地很彻底,从而反应的焓变小于 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

如果在恒定温度为298.15 K和压强为 p^\ominus 的大容器中将足量 H_2 和 I_2 混合,并测定反应进度为1 mol时系统的焓变 $\Delta_r H'$,这一焓变从定义上来说也不是标准摩尔焓变(我们要求所有反应物和产物都处于标准态,而这里显然发生了混合).

不过,如果把 H_2 、 I_2 和 HI 都视作理想气体,由于理想气体混合或改变压强时焓变为零,因此 $\Delta_r H'$ 与 $\Delta_r H_m$ 应当相同.这也是我们有时并不严格要求反应物和产物都保持纯态的原因(尽管定义要求如此).

5A.2 Hess定律与标准摩尔生成焓

Hess定律³

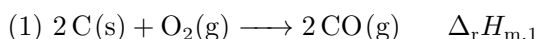
在你学习普通化学时,一定学习过Hess定律,它可以很好地用成语“殊途同归”来概括.

Theorem 5A.2.1 Hess定律

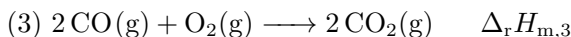
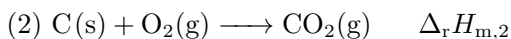
在等容或等压条件下发生的反应的热效应与反应的途径无关.

Hess是根据实验数据总结出此规律的,而我们在高中化学书上也仅仅是在直觉上认为这一点正确.现在,我们知道等容或等压过程的热效应分别等于反应的内能变化 $\Delta_r U$ 和焓变 $\Delta_r H$,而在2B.1.2和2B.2.1中我们已经知道系统的 U 和 H 都是状态函数,其变化值仅与始态和终态相关,与变化的途径无关.

利用Hess定律,我们可以间接地测量很多难以发生(或难以测准)的反应的焓变.例如



由于C与 O_2 反应会不可避免地生成 CO_2 ,因此上面反应的焓变很难测准.因此,我们考虑下面两个反应:



这样就有 $(2) - \frac{1}{2}(3) = (1)$,于是 $\Delta_r H_{\text{m},1} = \Delta_r H_{\text{m},2} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{\text{m},3}$.只要测定在相同条件下后两个反应的焓变,就可以得出反应(1)的焓变.

利用Hess定律,我们将在接下来做出一个重要的定义.

标准摩尔生成焓

从标准反应焓变的定义可以看出,等温等压下反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 的值就等于标准态下产物的总焓与反应物的总焓的差值.

如果我们想知道任意一个反应的焓变,一种直接的想法是罗列一张表写出所有可能发生的反应的焓变以供查找.但显然,由于化学反应数量众多,这样的方式太过繁琐.另一种想法是给出

³音译为“盖斯”,这就是我们所熟知的盖斯定律.

所有物质的焓的值,这样计算焓变就可以用产物的焓减去反应物的焓而得.

由于我们无法获知焓的绝对值,因此合适的方法是规定某些物质为基准,然后其余物质以这些基准为起点规定其焓.由于焓是状态函数,并且我们主要关心在各种变化的焓变而非焓的绝对值,因此这样的处理是合适的.

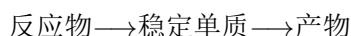
由于化学反应不涉及原子的变化,保持元素守恒,因此我们可以选取各元素的单质作为基准.

Definition 5A.2.2 标准摩尔生成焓

在标准压力下和给定的温度 T 下,由单质生成物质 X 的标准摩尔焓变即 X 的**标准摩尔生成焓**,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(X, \text{物态}, T)$ 表示⁴.

一般来说,选取的单质是该元素最稳定的单质,其标准摩尔生成焓即为0;不过也有例外,例如P选取的单质是白磷而非红磷(这可能是由于白磷更容易重复制取).在物态明确的情况下,有时也省去物态的描述.

规定标准摩尔生成焓后,我们就可以通过Hess定律计算任意反应的标准摩尔焓变,即按照



的步骤计算,这样就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(i, T)$$

注意计量数 ν_i 的正负.

标准摩尔离子生成焓

在溶液中,相当一部分反应是有离子参与的.如果知道每种离子的生成焓,就同样可以知道有离子参与的反应的焓变.然而,我们无法制备出只含阳离子或只含阴离子的溶液,因此可以额外规定

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) = 0$$

其中 aq^∞ 表示无限稀溶液.

如果我们想据此知道 Cl^- 的标准生成焓,只需考虑HCl的溶解热(稀释至无限稀)即可.我们有

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{HCl} &\longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

⁴这里的下标f代表formation,意为“形成”.

于是

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}^\infty) &= \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) \\ &= (-92.31) + (-74.85) - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -167.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

同样地,根据KCl的摩尔溶解热和标准摩尔生成焓可以得出 K^+ 的标准摩尔生成焓.运用相似的方法,就可以得出所有离子的标准摩尔生成焓,进而为溶液中反应的焓变的衡量提供了标准.

标准摩尔燃烧焓

由于大部分焓变数据都来源于量热计中物质的燃烧热,因此我们专门为燃烧过程定义对应的焓变.

Definition 5A.2.3 标准摩尔燃烧焓

在标准状态下物质X完全燃烧生成指定稳定产物时的摩尔焓变记为X(在此条件下的)标准摩尔燃烧焓记作 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{X}, \text{相态}, T)$ ⁵.燃烧产物一般指定如下:X中的C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$,H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (需要着重注意的是这里是液态水),N变为 $\text{N}_2(\text{g})$,S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 等等.

一般的燃烧反应都是放热的,因此燃烧焓一般为负值.由Hess定律和燃烧焓数据可以求得很多物质的生成焓,方法是类似的,这里就不再赘述了.

5A.3 Kirchhoff 定律

测定各个温度下的反应焓变是相当麻烦的,并且在某些温度下反应也并不能发生.实际给出的标准生成焓和反应焓大多都是298.15 K下的,因此我们需要一些间接的方法求得任意温度 T 下反应的焓变.

Derivation.

假定等压下某反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T_1)$ 已知,现在要求 T_2 下反应的标准摩尔焓变.

我们考虑如下四个状态(假定反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$).

A : 反应物, T_1, p^\ominus B : 产物, T_1, p^\ominus

C : 反应物, T_2, p^\ominus D : 产物, T_2, p^\ominus

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T_2) &= \Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow D} \\ &= \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{B \rightarrow D} + \Delta_r H_m^\ominus(T_1)\end{aligned}$$

⁵这里的下标c代表combustion,意为“燃烧”.

在2B.2.3中我们知道等压下组成不变的系统的焓变可以由等压热容对温度积分得到,即

$$\begin{aligned}\Delta H_{C \rightarrow A} &= \int_{T_2}^{T_1} C_{p, \text{反应物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{反应物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

注意到对于反应物, ν_i 为负值, 因此需要交换积分的上下限.

同理, 对于产物有

$$\begin{aligned}\Delta H_{B \rightarrow D} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p, \text{产物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{产物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

这样对于所有 k 种反应物和产物就有

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

应当注意的是, 如果在 $C \rightarrow A$ 或 $B \rightarrow D$ 的过程中有物态的变化, 应当单独考虑相变过程的焓变.

Theorem 5A.3.1 Kirchhoff 定律

同一反应在不同温度 T_1 和 T_2 下的标准摩尔焓变满足

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

如果有各物质的标准摩尔热容的具体数值或其与温度的函数关系, 就可以通过积分求出标准摩尔焓变的差值, 进而根据某一给定温度下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 计算任意温度下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$.

5A.4 绝热反应

在某些特殊的反应体系中, 并不能保持体系等温. 如果反应发生的速度很快, 系统来不及与环境进行热交换, 就会使得系统的温度发生变化. 绝热反应的温度变化可由如下方式求出.

Derivation.

我们假定系统在给定的温度 T_0 下发生反应的焓变为 $\Delta_r H(T_0)$.

不妨假定系统先等温等压进行反应, 然后再等压变温至最终温度 T , 最终与环境的热交换为 0.

这表明第一步反应的等压热效应 Q_p 全部用于第二步等压下的温度变化. 设反应后系统的等

压热容为 C_p 于是就有

$$\Delta_r H(T_0) = Q_p = \int_{T_0}^T C_p dT$$

需要注意的是,即使系统中有不参加反应的物质,考虑 C_p 时也要将其计算在内.

5B 化学平衡

正如我们在3E.2.2中讲的那样,等温等压下系统自发变化的方向总是向着Gibbs自由能 G 减小的方向进行,直到系统平衡为止.这一原理自然也可以用于发生化学反应的系统,我们需要通过 G 的变化来研究系统达到平衡的条件.

5B.1 平衡常数与标准摩尔Gibbs自由能变

化学反应的Gibbs自由能变

显然的,达到化学平衡的体系必然是混合物,因此我们需要用化学势代替纯物质的Gibbs自由能以对体系进行研究.我们不妨从最简单的平衡反应 $A \rightleftharpoons B$ 开始研究.

Derivation.

在等温等压下,含有上述A和B物质的系统的Gibbs自由能的微分

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

依照反应进度的定义,如果反应进行了 $d\xi$,那么 $dn_A = -d\xi$, $dn_B = d\xi$.这样就有

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

亦即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A$$

回顾化学势的定义, $\mu_B - \mu_A$ 不仅代表B与A在这样的系统组成下的化学势的差值,也等于在大量(该组成的)系统中反应进行1 mol上述反应的Gibbs自由能变.这就是摩尔Gibbs自由能变的定义.

Definition 5B.1.1 反应摩尔Gibbs自由能变

发生化学反应的系统的反应摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m$ 定义为

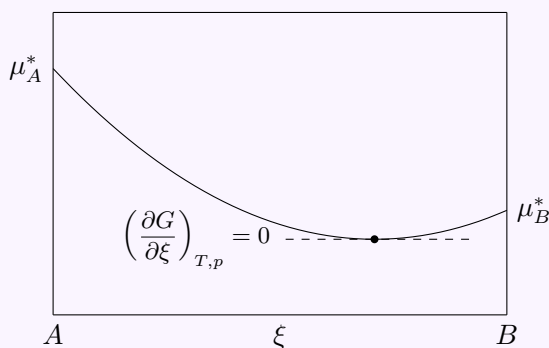
$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

在系统的组成一定时, $\Delta_r G_m$ 既可以定义为单位物质的量的产物与反应物的化学势之差,也可以定义为系统的Gibbs自由能 G 对反应进度 ξ 的变化率.这两种定义是等价的.

我们仍然以上述反应为例讨论系统的Gibbs自由能何时达到最小值.

Derivation.

等温等压下,系统的Gibbs自由能 G 只与 ξ 有关,可以作图如下.



当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 时, G 随 ξ 的增大而减小,系统自发地向 ξ 增大的方向变化,这时有 $\mu_B < \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 时, G 随 ξ 的增大而增大,系统自发地向 ξ 减小的方向变化,这时有 $\mu_B > \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 时, G 达到最小值,即系统达到平衡,这时有 $\mu_B = \mu_A$.

这和我们在相平衡用到的判据是一致的,只不过把达成平衡的两相改成达成平衡的两种物质.

理想气体混合物的平衡

如果我们知道体系中各种物质的化学势的表达式,就可以得出平衡的条件.现在我们从最简单的情况,假定 A 和 B 都是理想气体开始.

Derivation.

我们已经知道理想气体混合物的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

我们需要根据 $\mu_B - \mu_A$ 的值判断反应是否平衡(或者自发地向哪个方向移动).将(1)代入,则有

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= \left(\mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \left(\mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= (\mu_B^\ominus(T) - \mu_A^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned} \quad (2)$$

我们知道 $\mu_i^\ominus(T)$ 实际上就是纯的 i 在压力为 p^\ominus 时的摩尔Gibbs自由能,于是可以将(2)改写为

$$\Delta_r G_m = (G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (3)$$

现在,我们把 $G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)$ 记为 $\Delta_r G_m^\ominus$,这就是我们接下来要定义的标准反应Gibbs自由能变;把分压之比 $\frac{p_B}{p_A}$ 记为 Q ,这就是我们接下来将要定义的反应商.当 $\Delta_r G_m = 0$ 时,反应达

到平衡,又因为 $G_{m,A}^{\ominus}(T)$ 和 $G_{m,B}^{\ominus}(T)$ 在等温条件下都是常数,因此平衡时的 Q 满足

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m}{RT}\right)$$

在等温条件下也是常数,这就是我们接下来要定义的平衡常数.

标准反应Gibbs自由能变

在前面的推导中首先出现了一个量,即纯的 i 在压力为 p^{\ominus} 时的摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}^{\ominus}(T)$.与焓相同,我们无法确定 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的绝对数值.但因为我们只需知道 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的差值,因此我们可以采用与定义标准焓变相似的办法定义一个类似的量,即标准反应Gibbs自由能变.

Definition 5B.1.2 标准反应Gibbs自由能变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的Gibbs自由能的变化即为标准反应Gibbs自由能变.如果令 $\xi = 1 \text{ mol}$,则这一过程的焓变即为标准摩尔(反应)Gibbs自由能变,记为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$.

这样,对于反应 $A \rightleftharpoons B$ 就有

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = G_{m,A}^{\ominus}(T) - G_{m,B}^{\ominus}(T)$$

可以看出,标准反应Gibbs自由能变(5B.1.3)与反应Gibbs自由能变(5B.1.1)的定义完全不同.前者强调完全转化(因此也是假想的情况),是处于标准态的所有产物与反应物的Gibbs自由能之差(或者更准确地说是它们的化学势之差);后者则是一个微分量,与系统的组成相关,并且当 $\Delta_r G = 0$ 时系统就达到平衡.

由于Gibbs自由能也是状态函数,因此Hess定律对它仍然适用.于是为了方便计算所有反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$,我们可以定义各物质的标准生成Gibbs自由能.

Definition 5B.1.3 标准生成Gibbs自由能

在标准压力下和给定的温度 T 下,由稳定单质生成物质X的标准摩尔Gibbs自由能变即X的标准摩尔生成Gibbs自由能,用符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}(X, \text{物态}, T)$ 表示.

这样,就可以通过标准生成Gibbs自由能来推算各个反应的标准反应Gibbs自由能变.

反应商与平衡常数

前面我们已经知道了理想气体混合物的化学平衡存在平衡常数.那么,是否所有化学反应都如此呢?答案是肯定的.

Derivation.

我们考虑一个具有 k 种物质的系统,并假定它们由一个化学反应联系.

在等温等压下,系统的Gibbs自由能的微分为

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i (\nu_i d\xi) = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (1)$$

于是

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (2)$$

根据4B.4.1,理想气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (3)$$

根据4B.4.2,实际气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (4)$$

根据4C.1.2和4C.1.5,理想溶液和理想稀溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (5)$$

需要注意的是 μ_i^\ominus 可能因为选取的标准态满足Henry定律还是满足Raoult定律而有所不同.

根据4C.6.1,非理想溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6)$$

观察上述所有化学势的计算公式,我们都可以把它们写作

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (7)$$

其中 a_i 即为组分 i (广义的)活度.将(7)代入(2)就有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^k (\nu_i \ln a_i) \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

前面一项即为标准反应Gibbs自由能变的定义.现在,定义后面括号内的一项为反应商 Q .由于反应物的计量系数为负数,因此它们的活度将自然地出现在分母上,而产物的活度将出现在分子上.于是可以将(8)改写为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (9)$$

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时反应达到平衡,记此时的反应商 Q 为**标准平衡常数** K^\ominus ,于是平衡时就有

$$\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad (10)$$

亦即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (11)$$

一般来说,出现在(7)式中的活度 a_i 和标准态时的 μ_i^\ominus 将按照如下方式进行替换.

- a. 对于气相物质,活度 $a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$,其中 f_i 为组分 i 的逸度.

一般而言,我们总是近似地**假定气相为理想气体混合物**,这样就有 $a_i = \frac{p_i}{p^\ominus}$.
选取的标准态即为纯的气体 i 在指定温度 T 和标准压力 p^\ominus 下的状态.

- b. 对于溶液(不管是液相还是固相),我们一般讨论稀溶液的溶质,并有 $a_i = \frac{a_{i,c}}{c^\ominus}$.

如果**假定溶液是理想的**,就有 $a_i = \frac{c_i}{c^\ominus}$,其中 c_i 为 i 的物质的量浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

选取的标准态即为物质的量活度 $a_{i,c} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (非理想情况)或浓度 $c_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (理想情况).

- c. 对于纯的液相或固相,化学势不变,其活度就恒定为1,标准态即为纯的液相或固相.

一般的稀溶液的溶剂(例如水溶液中的水) x_s 几乎恒定为1,根据Raoult定律

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$$

其化学势变化很小且几乎与纯态一致,因此这时也可以将溶剂视为纯液相,活度恒定为1,标准态即为纯溶剂.

事实上,为了方便考虑,在无特殊说明的情况下总是假定我们的反应体系是理想混合物(气相为理想气体混合物,溶液相为理想溶液或理想稀溶液).

这样,所有的活度的量纲⁶为1,因而平衡常数 K^\ominus 的量纲也为1.

现在我们可以说,任意的反应都存在反应商和平衡常数.

Definition 5B.1.4 反应商与平衡常数

对于一个化学反应,其**反应商** Q 定义为

$$Q = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

其中 ν_i 为物质 i 的化学计量数, a_i 为选定标准态后的活度.

⁶通俗地说,物理量的量纲就是它的单位.

标准平衡常数 K^\ominus (亦称为热力学平衡常数)定义为反应平衡(即 $\Delta_r G_m = 0$)时的反应商,满足

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

需要注意,如果选定的标准态不同,那么活度和标准反应Gibbs自由能都会发生变化.

上述定义中的最后一个式子是非常重要的,它将处于标准态的各物质与平衡时的体系联系在了一起,成为沟通理想和现实的桥梁.从今往后,只要知道反应在某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$,我们就能知道该温度下的平衡常数,进而方便地计算平衡时系统的组成.

由反应焓变和熵变求算反应Gibbs自由能变

Gibbs自由能 G 是难以测定的状态函数,因而反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也是难以直接测定的.因此,我们需要考虑以容易测定的量来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$.

Derivation.

在恒定温度 T 下,首先有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus$$

又根据Gibbs自由能的定义

$$G_{m,i}^\ominus = H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus$$

其中 $H_{m,i}^\ominus$ 和 $S_{m,i}^\ominus$ 分别为纯的 i 在标准态下的摩尔焓和摩尔熵.

采取我们在3D.3.3中已经给出的物质的规定熵作为其标准摩尔熵,代入上式就有于是我们就有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i (H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变.

Theorem 5B.1.5 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus$

我们有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

这样就可以由反应的标准摩尔焓变和熵变求算标准摩尔Gibbs自由能变.需要注意的是,所使用的数据要求温度为 T .

我们将在下一节讨论温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响.

5B.2 条件对化学平衡的影响

Le Chatelier原理⁷

除了Hess定律之外,我们在普通化学中学到的另一个重要的经验定律就是Le Chatelier原理.

Theorem 5B.2.1 Le Chatelier原理

化学平衡是动态平衡,如果改变影响平衡的一个因素,平衡就向能够减弱(或消除)这种改变的方向移动,以抗衡该改变.

需要注意的是,如果反应体系的多个条件同时发生了改变,Le Chatelier原理可能失效.

如果你学习过楞次定律,就会发现它们实际上都是负反馈调节的经典的例子⁸.我们将在接下来的几小节中用严谨的推导说明这一原理的正确性,并定量地衡量条件变化对化学平衡的影响.

温度对化学平衡的影响——van't Hoff方程

温度对化学平衡的影响是很常见的.恒压条件下装有 N_2O_4 的容器,随着温度升高其颜色会变浅;抽成真空的容器放入 CaCO_3 ,容器内气体的压力随着温度升高而增大,等等.究其原因,是因为各物质的标准摩尔Gibbs自由能会随温度变化而变化.现在我们来具体推导温度对平衡的影响.

Derivation.

根据3F.2.7(或4B.3.3),纯物质*i*的标准摩尔Gibbs自由能满足

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^\ominus}{T} \right) \right]_p = -\frac{H_{\text{m},i}^\ominus}{T^2} \quad (1)$$

又因为

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^\ominus \quad (2)$$

将(2)代入(1)中有

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus}{T} \right) \right]_p &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^\ominus \right) \right]_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^\ominus}{T} \right) \right]_p \\ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \left(-\frac{H_{\text{m},i}^\ominus}{T^2} \right) = -\frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\ominus}{T^2} \end{aligned} \quad (3)$$

又因为标准平衡常数 K^\ominus 满足

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (4)$$

⁷音译为“勒夏特列”,这就是我们所熟知的勒夏特列原理.

⁸笔者曾经读过一篇名为《勒夏特列原理与老庄思想》的文章,其中提到了《道德经》中“反者,道之动”与该原理的相似性.

将(4)代入(3)中有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (5)$$

这就是van't Hoff方程.

将此式在等压条件下移项积分就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad (6)$$

或其不定积分形式

$$\ln K^\ominus(T) = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \quad (7)$$

积分常数可以由给定的数据求得(例如给出的298.15 K下的各标准数据).

如果假定反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化不大,就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

你可以发现此式与Clausius-Clapeyron方程是极其相似的.事实上,如果你愿意的话,可以把所有相平衡都当作化学平衡处理,这在物理上是等价的.

如果已知反应的标准等压热容变化 $\Delta C_{p,m}$,根据**5A.3.1**Kirchhoff定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT \quad (9)$$

就有不妨对 $\Delta C_{p,m}$ 做Taylor展开(一般展开两到三项即可满足精度需求),就有

$$\Delta C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (10)$$

然后将(10)代入(9)并写成不定积分形式,就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \quad (11)$$

理论上,(11)式中的积分常数 ΔH_0 为该反应在0 K时的标准焓变,不过在温度接近绝对零度时(10)的Taylor展开将失效,因此最好只把它当作一个常数,不去深究其物理意义.这一常数亦可以通过给定温度下的标准焓变得出.

由此,我们将(11)代入(7)可得

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(T) &= \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \\ &= \int \frac{1}{RT^2} \left(\Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \right) dT + I \\ &= \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_0}{T} + a \ln T + \frac{1}{2}bT + \frac{1}{6}cT^2 + \dots \right) + I \end{aligned} \quad (12)$$

这样,只需要知道某一给定温度 T_0 下反应的标准平衡常数 $K^\ominus(T_0)$ 和标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(7)式求出积分常数 I ,再由 ΔC_p 对 T 的级数展开式和 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(11)求得另一积分常数 ΔH_0 ,进而根据(12)式求出任意温度 T 下反应的标准平衡常数.

Theorem 5B.2.2 van't Hoff方程

等压条件下有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

van't Hoff方程的积分形式和各种近似计算的方式已经在前面的推导中给出.

如果将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视作常数,就可以得出以下经验定律.

Theorem 5B.2.3 温度对平衡的影响

如果一个反应是放热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 减小,平衡逆向移动.

如果一个反应是吸热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 增大,平衡正向移动.

这里的逆向或正向移动对应 $d\xi < 0$ 或 $d\xi > 0$.这是符合Le Chatelier原理的,即温度升高会使得平衡向吸热的方向移动,以期阻止温度升高带来的影响.

压力对化学平衡的影响

尽管标准平衡常数 K^\ominus 与压力 p 无关,但改变系统的压力 p 仍然可能会导致平衡移动.这主要取决于施加压力的方式.具体而言,如果各组分的分压发生变化,那么平衡就有可能发生改变.

如果是向系统中充入惰性气体并保持气体体积不变,并且假设系统是理想气体混合物,那么各参与反应的组分的分压并不改变,因而此时仍有 $K^\ominus = Q$,即充入惰性气体不会使平衡发生移动.

Theorem 5B.2.4 充入惰性气体对平衡的影响I

如果系统是理想气体混合物,那么恒容时充入惰性气体对平衡没有影响.

在研究普通的气相的化学平衡中,由于我们总是假定各组分理想气体,因而5B.2.4一般而言是成立的.

如果我们以压缩系统的方式增大系统的压力,就会导致各组分的分压也随之增大.仍然假设系统是理想气体混合物,我们现在来简单地讨论此时平衡移动的方向.

Derivation.

设系统的总压力为 p ,组分 i 的摩尔分数 $x_i = \frac{p_i}{p}$.

于是有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (1)$$

令 $K_x = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$,就可以用 K_x 衡量系统中反应物和产物的相对含量. K_x 越高,产物的含量越

高;反之, K_x 越低,反应物的含量越高.将 K_x 代入(1)式就有

$$\ln K^\ominus = \ln K_x + \frac{p}{p^\ominus} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (2)$$

在恒定温度下, K^\ominus 是常数.将(2)式对 p 求偏微分可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (3)$$

考虑到各组分都是理想气体,因此

$$\Delta_r V_m = \sum_{i=1}^k \nu_i V_{m,i} = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (4)$$

代入(3)式可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (5)$$

从(5)可以看出,如果 $\Delta_r V_m < 0$,则 K_x 随 p 的增大而增大,反之则 K_x 随 p 的增大而减小.

总结地说,压力增大会使得平衡向体积减小的方向移动.

Theorem 5B.2.5 压缩系统对平衡的影响

以压缩系统的方式增大压强,会使得平衡向体积减小的方向移动.

这也是符合Le Chatelier原理的,反应向体积减小的方向进行是为了减小压缩系统带来的体积减小的效应.特别地,如果我们在恒压条件下向系统充入惰性气体,那么各组分的分压也会等比例地减小,等效于使系统膨胀.这时有

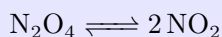
Theorem 5B.2.6 充入惰性气体对平衡的影响II

如果系统是理想气体混合物,那么恒压时充入惰性气体会使得平衡向体积增大的方向移动.

我们以一个简单的例子让你更直观地感受压力对反应的影响.

Problem 5B.P.1

假定初始状态下系统中充入一定量的 N_2O_4 .考虑反应



在温度为 T 时的标准平衡常数为 K^\ominus .求 N_2O_4 的解离度 α 和系统总压 p 之间的关系.

在解答这道题目之前,我们首先需要介绍解离度的概念.正如它的名字所说的那样,解离度衡量了某一物质(一般是分解反应的反应物)在平衡时分解的比例.

Definition 5B.2.7 解离度

在一定条件下物质达到解离平衡时,已解离的分子数与原有的分子数之比即为该物质在此条件下的解离度.

一般来说,我们要求系统在起始时只有反应物.如果反应物和产物都存在,并且产物又不成比例,就很难界定解离度了.

现在我们来求解**5B.P.1**.

Solution.

假定初始时 $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n$.根据解离度的定义有

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1 - \alpha)n \quad n_{\text{NO}_2} = 2\alpha n$$

于是 NO_2 和 N_2O_4 的摩尔分数分别为

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

于是

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}\right)} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

于是

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4\frac{p}{Kp^\ominus}}}$$

这表明解离度随着压强的增大而减小.这也符合**5B.2.5**的结论.

5B.3 可逆反应与不可逆反应

或许你已经注意到,我们前面并没有界定一个反应可逆还是不可逆.这或许是因为反应可逆与否与化学反应动力学也有着相当的联系.因此,我们在这里仅对“可逆”与否这一概念做简单的讨论.

Definition 5B.3.1 热力学中的可逆反应

在一定条件下,正方向和逆方向都可以明显地进行的反应称为可逆反应.

准确来说,如果在同一温度和压强下,我们既能在某一组成的反应体系中观察到 ξ 随时间明显地增大(即反应正向进行),又能在另一组成的反应体系中观察到 ξ 随时间明显地减小(即反应

逆向进行),就认为反应是可逆反应.例如,在室温常压下向容器充入一定量 N_2O_4 ,其颜色会随时间明显变淡,表明此时反应可以(显著地)向正方向进行;同样向容器中充入一定量 NO_2 ,其颜色又会迅速地变深,表明此时反应也可以(显著地)向逆方向进行.利用热力学与化学平衡的知识,我们可以知道在平衡时体系中总是有大量的 N_2O_4 和 NO_2 存在.

因此,化学热力学要求的“可逆反应”是一个相对的概念,只要平衡时产物和反应物都有相当的量,就认为反应是可逆反应,因为我们总是能在系统只有反应物时观察到反应明显地向正向进行,也可以在系统只有产物时观察到反应明显地向逆方向进行.

基于这样的要求,我们也经常用标准平衡常数 K^\ominus (也经常用其它各种平衡常数,这将在5C中介绍)衡量反应可逆与否.

Theorem 5B.3.2 用平衡常数衡量反应的可逆性

一般而言,如果反应的平衡常数 K 不大于 10^5 ,也不小于 10^{-5} ,我们就认为反应是可逆的.

这确实是一个非常粗糙而主观的判断方式.如果你把计量系数倍增或减半,平衡常数就会平方或开平方,因此同一个反应事实上有着可以任意改变的平衡常数.不过大部分时候,我们遇到的反应的计量系数都相当正常,不会太大也不会太小,因此5B.3.2的判断方式也还算有可取之处.

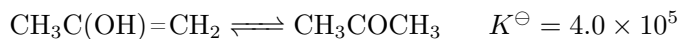
相对的,我们也可以给出不可逆反应的定义.

Definition 5B.3.3 (热力学中的)不可逆反应

在一定条件下,逆反应能进行的程度相对正反应相当小(以至于可以忽略不计)的反应称为不可逆反应.

我们一般认为逆反应进行程度很小的反应为不可逆反应.如果一个反应与上述定义正好相反,那么这个反应也许称为不可发生的反应比较合适.不过交换它的反应物与产物就是一个不可逆反应,因此上面两种情况实际上是相同的.

在绝大多数情况下,不可逆反应和可逆反应一样,都是相对的概念.我们考虑下面的反应:



这是你熟悉的丙酮的烯醇式向酮式的转化.它的平衡常数相当大,因此无论系统的组成如何,我们都很难观察到逆反应的显著发生,但这并不意味着产物丙酮完全无法转化为反应物丙烯醇.无论如何,体系中总是存在(尽管很少)反应物,这是不可改变的.

有时,你也会遇到平衡常数非常非常大的情形(例如 $K > 10^{100}$),以至于体系中反应物的分子数目可能小于1.不过,由于这样稀少的数目已经远远偏离了我们讨论的热力学,因此讨论此时反应物的量也许没有什么意义(甚至可能在达到理论浓度之前,普通的热力学规律就对它失效了).你只需要知道它很少很少即可.

然而,上面的“绝大多数情况”也是存在反例的.我们考虑下面的反应:



反应商 $Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$. 当系统(假定不含有其它气体)的压力小于 $1.16p^\ominus$ 时,简单的计算表明体系中将不再含有 CaCO_3 . 这里的不再含有是绝对意义上的,即热力学要求系统中不能存在 CaCO_3 . 因此,在这样的压力条件下,反应是严格意义上不可逆的.

Hint.

造成这一现象的原因主要是我们一般讨论的体系都是混合物体系(无论气相还是液相),混合过程本身就会带来Gibbs自由能的减小.例如,我们假定系统内没有产物*i*,这样 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$ 总是无穷小的,因此系统在此时总是会自发的向生成产物的方向变化.而对于上面的纯相反应,没有物质的混合(CaCO_3 和 CaO 分属两个不同的固相),各组分的化学势在等温等压下是定值,不会因为组成的改变而改变,故 $p_{\text{CO}_2} < K^\ominus p^\ominus$ 时系统Gibbs自由能最低的情形就是不存在 CaCO_3 的情形⁹.

这一现象的产生可以与纯物质的相平衡做类比.当压力等于蒸气压时,液相和气相的组成比例可以任意改变,这时系统就处于相平衡;而当压力大于蒸气压时,系统将只有液相;压力小于蒸气压时,系统将只有气相.这也是由于各相组成不变导致的.

在有纯液相或纯固相参与的化学反应中,这样的现象是比较容易出现的.

本节自此之后的部分,你可以在学习**Chapter 7**之后再来深入理解.

在化学动力学中,根据微观可逆性原理(你可以粗浅的理解为反应对时间反演¹⁰的对称性),一个基本的正反应(即基元反应)必然有其对应的逆反应,而化学反应本身就由一系列基元反应构成,因此事实上所有反应在微观上都是可逆的.这样,我们可以给出可逆反应与不可逆反应的动力学定义.

Definition 5B.3.5 动力学中的可逆反应与不可逆反应

理论上所有化学反应都是可逆反应(更形象的说是**对峙反应**),但有时因为逆反应速率很慢而可以忽略,就认为这样的反应是**不可逆反应**.

因此,在化学动力学中可逆反应是绝对的概念,不可逆反应则是相对的概念.

再次回到上面的 CaCO_3 热分解的反应上.即使在热力学上不可能存在 CaCO_3 ,在动力学上仍有 CaO 和 CO_2 化合生成 CaCO_3 ,但此时 CaCO_3 的分解速率与生成速率相同,因此宏观上系统中没有 CaCO_3 的生成.

⁹因此,对于这样的例外情形,笔者更倾向于认为这是热力学上的不可逆过程,而与我们一般讨论的不可逆反应有所区别(我们也许普遍地认为化学平衡应当发生在混合物体系中).这一过程的逆反应不是相对正反应可以忽略,而是在热力学上根本就不能发生.

¹⁰通俗的说就是时间倒流

总结地说,热力学研究的是宏观的系统,是以平衡态统计物理学为基础的;动力学研究的是微观的系统,是以非平衡态统计物理学为基础的,因此两者看待反应的视角也有所不同.

5C 化学平衡的应用

尽管化学平衡在理论上不过是化学势的简单推论,但它在实验与工业过程中的广泛应用以及由此衍生的诸多问题却构成了物理化学中的一块重要的内容.如何使用除了标准平衡常数以外的其它经验平衡常数,如何用标准Gibbs自由能变粗略判断反应的可行性...都是我们需要在本节探讨的问题.

5C.1 经验平衡常数

标准平衡常数是精确的,但由于实际上我们一般测量的是溶液中组分的浓度或气相混合物中气体的分压,由此也引出了各类经验平衡常数.

首先考虑气相反应.我们尝试将 K^\ominus 中的标准项分离以得到以各组分压力 p_i 表示的平衡常数.

Derivation.

我们有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left(\frac{f_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

其中 f_i 为平衡时各组分的逸度.将 p^\ominus 项分离,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k f_i^{\nu_i}$$

其中上标中的求和项省略了从 $i = 1$ 到 $i = k$.

鉴于逸度难以直接测量,因此我们将逸度 f_i 改写为分压与逸度系数之积 $f_i = \gamma_i p_i$.这样就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i} \cdot \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

令 $K_\gamma = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i}$, $K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_\gamma K_p$$

活度系数必须在系统的组成给定时才能知道,这可能引起复杂的计算,因为我们在计算前并不知道系统的平衡组成.在实际应用中,我们常常假定各组分的活度系数 $\gamma_i = 1$,从而 $K_\gamma = 1$,然后由此开始进行迭代计算.

鉴于这样带来的困难,在基础的应用中(你遇见的绝大部分问题都属于此范畴)我们总是假定 $K_\gamma = 1$,即各组分组成的混合物为理想气体混合物,从而就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_p$$

Definition 5C.1.1 压力平衡常数 K_p

在平衡时,气相混合物中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

称为压力平衡常数.如果忽略活度的影响,就有

$$K_p = K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, K_p 的量纲就不再为1,而是压力单位的指数(或负指数).

同样地,对于溶液中的反应(事实上对气相反应也成立),我们也可以给出浓度平衡常数 K_c .

Definition 5C.1.2 浓度平衡常数 K_c

在平衡时,溶液中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i}$$

称为浓度平衡常数.如果忽略活度的影响,就有

$$K_c = K^\ominus (c^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, K_c 的量纲就不再为1,而是浓度单位的指数(或负指数).

我们在5B.2.5的推导中定义了以摩尔分数表示的“平衡常数” K_x .由于我们已经知道在改变压强时 K_x 就会变化,因此它不是真正意义上的常数.

5C.2 估计反应进行的方向

估计反应进行的有利温度

系统的Gibbs自由能 G 可以看作由 H 和 TS 两项构成.由于 $G = H - TS$,因此焓的减少(即放热)和熵的增加(即混乱度增大)都有利于 G 的减小,从而使得反应能自发进行的程度更大.

对于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 符号相同的反应,焓变和熵变对于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响恰好相反.这时,反应的进行方向就取决于温度.定性地来说,如果反应吸热且熵增,那么高温对反应有利;如果反应放热且熵减,那么低温对反应有利.

为了知道这两类反应在怎样的温度范围内进行时比较合适,我们引入转折温度这一概念.

Definition 5C.2.1 转折温度

对于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 符号相同的反应,转折温度 T 定义为 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时的温度.如果忽略温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响,就有

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$

选取 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 即使得 $K^\ominus = 1$,这(大体上)能表明正反应和负反应进行的程度近似相同.对于吸热反应,高于转折温度时正反应有利;对于放热反应,低于转折温度时反应有利.

Ex5 习题

在开始本章的习题之前,应当说明的是本章的习题应该是这几章以来最多的.掌握热力学与平衡计算对你的化学无疑十分重要,因此笔者希望这些习题能给你带来启发.

Problem P.5.1

在恒定压力为 p^\ominus 和298.15 K时将 $\text{CH}_4(\text{g})$ 与理论量的空气($n(\text{N}_2) : n(\text{O}_2) = 4 : 1$)混合后点燃.求火焰能达到的最高温度.各物质(均为气体)的热力学数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$a / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$b / (10^{-3} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$
CO_2	-393.51	CO_2	44.22	8.79
H_2O	-241.82	H_2O	30.00	10.7
CH_4	-74.6	N_2	28.58	3.77

其中 a, b 为定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 的级数展开的前两项,有 $C_{p,m} = a + bT$.

Solution.

在开始求解之前,我们需要说明一点:求火焰能达到的最高温度等价于求恒压绝热反应体系能达到的最高温度.因为物质燃烧是迅速的,完成反应后其热量来不及与外界交换,因而体系可以近似地看作绝热的.如果是在密闭容器内进行的爆炸过程,应当采取定容热容和反应的内能变进行计算.

现在我们来考虑该体系.不妨假定发生反应之前 $n(\text{CH}_4) = 1 \text{ mol}$ (这里系统的规模与火焰温度无关,因此我们可以任意地指定一个值以方便计算),发生反应

$$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

因此反应前 $n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2) = 8 \text{ mol}$.先假定系统在恒温下反应,该过程的焓变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1 &= \sum_i n_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus \\ &= 1 \cdot ((-393.51) + 2 \times (-241.82) - (-74.6) + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -802.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

反应后,系统的组成为1 mol CO_2 , 2 mol H_2O , 8 mol N_2 .系统的定压热容为

$$\begin{aligned} C_{p,\text{tot}} &= \sum_i n_i C_{p,m,i} \\ &= [(44.22 + 2 \times 30.00 + 8 \times 28.58) + (8.79 + 2 \times 10.7 + 8 \times 3.77) \times 10^{-3}] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= (332.86 + 60.35 \times 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

假定最终系统的温度为 T_1 K,那么升温过程的焓变

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298.15 \text{ K}}^{T_1 \text{ K}} C_{p,\text{tot}} dT \\ &= \int_{298.15 \text{ K}}^{T_1 \text{ K}} (332.86 + 60.35 \times 10^{-3} T) dT \\ &= (-101924.57 + 332.86 T_1 + 30.18 T_1^2) \text{ J}\end{aligned}$$

由于该过程是等压绝热过程,因此 $\Delta H_{\text{tot}} = Q_p = 0$,于是 $\Delta_r H_1 + \Delta H_2 = 0$.于是

$$(-101924.57 + 332.86 T_1 + 30.18 T_1^2) \text{ J} = -802.55 \text{ kJ}$$

解得 $T_1 = 2256$.于是火焰温度最高为2256 K.

Hint.

解答此类题目,首先需要考虑是等压绝热过程还是等容绝热过程.两者的反应热和热容都有所不同,需要予以区分.一般来说,燃烧反应总是进行得很完全,因此不用考虑反应物的剩余.此外,体系的升温需要考虑到所有产物和不参与反应的物质,而后者十分容易忘记.例如上题中的 N_2 ,虽然不反应,但是最终温度也升高,计算总热容时需要一并考虑在内.

Problem P.5.2

考虑反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.该反应的热力学数据为 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K}) = 45.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_{\text{m}}^\ominus = 126.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$.¹¹

2-1 计算 $T = 298.15 \text{ K}$ 时该反应的 K^\ominus .

2-2 忽略 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 随温度的变化,计算 $T = 500 \text{ K}$ 时该反应的 K^\ominus .

2-3 将 $1.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$, $3.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $1.0 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$ 混合,形成总压力 $p = p^\ominus$ 的理想气体混合物.通过计算判断该反应在 500 K 时进行的方向.

Solution.

2-1 既然给出了 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 和 $\Delta_r S_{\text{m}}^\ominus$,就可以根据5B.1.6计算反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus$.我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus &= \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus - T \Delta_r S_{\text{m}}^\ominus \\ &= (45.78 - 298.15 \times 126.19 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

需要注意的是,一般 $^{12}H_{\text{m}}$ 和 G_{m} 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, S_{m} 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.因此,在

¹¹我们在5A.1.5中规定了标准压力 $p^\ominus = 1 \text{ bar}$,这也是GB 3102.8之规定.不过,在国外仍有认为 $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ 的说法,因此这里为了严谨考虑仍标注了标准压力.此后,如果没有说明标准压力的值,你应当默认其为 1 bar .

计算 $T\Delta_r S_m^\ominus$ 一项时,需要将J与kJ进行换算,即乘以 10^{-3} .

另外,这里的有效数字保留可以比修约规则多一位,以保证计算的精度.笔者更建议你结果存储在计算器中,需要用到时直接调用.

求出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 后,我们就可以根据**5B.1.5**求出 K^\ominus ,即

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{8.156 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 0.0372$$

这里仍然需要注意 R 的单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,因此 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的数值应当乘以 10^3 .

于是 $K^\ominus = 0.0372$.¹³

2-2 保持 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值,就根据**5B.2.2**运用van't Hoff方程的近似情形

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入题中的数据就有

$$\ln \frac{K^\ominus(500 \text{ K})}{K^\ominus(298.15 \text{ K})} = \frac{45.78 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500} \right)$$

这就可以解得

$$K^\ominus(500 \text{ K}) = 64.4$$

或者再次计算 $\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K})$ 后得出平衡常数,这种方法也是可行的(尤其是你不大记得van't Hoff方程的时候).

2-3 判断反应进行的方向,最简单的方法是计算此时系统的反应商 Q 并和标准平衡常数比较.因此,我们先计算各组分的分压.

$$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{5}p^\ominus \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{3}{5}p^\ominus$$

于是

$$Q = \frac{\frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus}}{\frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p^\ominus}} = \frac{\frac{3}{5} \cdot \frac{1}{5}}{\frac{1}{5}} = \frac{3}{5} < K^\ominus(500 \text{ K})$$

于是此时反应正向进行.

Problem P.5.3

通过热力学计算可以预言许多含氧酸盐的分解产物.以下是关于 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 分解产物的热力学数据.我们假定 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 总是完全分解.

²总是有例外的.因此,你需要在开始计算之前首先注意各热力学数据的单位.保证量纲统一非常重要!

³在现行的竞赛规定中,一般会在试题的提示部分指明有效数字保留的位数.如果没有,并且你并不熟练有效数字修约规则,那么最简单的办法是视情况保留两到三位.

	MgO(s)	MgCl ₂ (s)	O ₂ (g)	Cl ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-601.83	-641.83	0	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	26.8	89.5	205.0	223.0

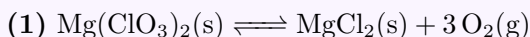
3-1 求Mg(ClO₃)₂在700 K下分解的产物中MgCl₂与MgO的比例,假设压力恒定为20p[⊖].

3-2 求Mg(ClO₃)₂在700 K下分解的产物,假设压力恒定为p[⊖].

3-3 如果系统内同时存在MgCl₂与MgO,求此时压力可能达到的最小值.

Solution.

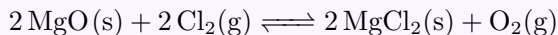
首先,我们应当列出Mg(ClO₃)₂分解反应的方程式.



3-1 为了获知分解产物的比例,我们应当先知道气相中两种气体的比例,然后根据反应方程与元素守恒计算两种固相产物的比例.

一种朴实简单的想法是计算上面两个反应的平衡常数,然后设Cl₂和O₂的分压并联立求解方程.然而,你会发现题中并没有给出Mg(ClO₃)₂的热力学数据,并且体系中也不存在Mg(ClO₃)₂,因此上述两个反应很可能就不处于平衡态.这需要我们另寻它法.

由于此时固相物质仅有MgO与MgCl₂,而它们也通过下面的反应



相联系.根据这一反应也可求出平衡时Cl₂与O₂的比例,从而绕过Mg(ClO₃)₂.于是

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times (-641.83) + 0 - 2 \times (-601.83) - 2 \times 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -80.00 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 89.5 + 205.0 - 2 \times 26.8 - 2 \times 223.0] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -115.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

于是T = 700 K时有

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{80.00 \times 10^3 - 700 \times 115.6}{8.314 \times 700}\right) = 0.854 \end{aligned}$$

平衡时有

$$\begin{cases} p_{\text{O}_2} + p_{\text{Cl}_2} = 20p^\ominus \\ \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = K^\ominus \end{cases}$$

解得

$$p_{\text{O}_2} = 15.71 \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = 4.29 \text{ bar}$$

我们假定反应(1)和反应(2)的反应进度分别为 ξ_1 与 ξ_2 .于是

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{3\xi_1 + 5\xi_2}{2\xi_2}$$

解得

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = 1.29$$

因而

$$\frac{n_{\text{MgCl}_2}}{n_{\text{MgO}}} = \frac{\xi_1}{2\xi_2} = 0.387$$

这说明分解产物中仍以MgO为主.

3-2 如果我们继续沿用3-1中的方法,就有

$$p_{\text{O}_2} = 0.355 \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = 0.645 \text{ bar}$$

进而解得

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = -0.769$$

这显然是荒诞不经的.因此这个体系内很有可能某些物质已经不存在了.只有这样,我们的反应商才不必严格与 K^\ominus 相等.

如果我们假设MgO不存在,那么体系内仅有 O_2 与 MgCl_2 .显然这是不成立的,因为这时转化反应的反应商 $Q = \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} \rightarrow +\infty > K^\ominus$,反应必然逆向进行.

如果我们假设 MgCl_2 不存在,那么体系内有 $n_{\text{O}_2} : n_{\text{Cl}_2} = 5 : 2$,进而

$$p_{\text{O}_2} = \frac{5}{7} \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = \frac{2}{7} \text{ bar}$$

此时 $Q = \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{35}{4} > K^\ominus$,反应理论上仍应逆向进行.但由于已经没有 MgCl_2 ,因此反应事实上无法继续进行,进而系统达到平衡.于是此时分解产物全部为MgO.

事实上,这里出现的情况和 CaCO_3 在低压下的分解有一定相似性,都是反应继续到尽头后反应商仍与平衡常数不等的情形.笔者在之前已经说过,这种情况由于某些反应物已经消失,因而反应无法继续进行,应当与一般的平衡做区分.

3-3 结合前面两小题的叙述,我们应当知道MgO和MgCl₂应达到平衡.考虑反应(1)和(2)的气体产物的计量比,我们知道体系内必须满足

$$\frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{Cl}_2}} \geq \frac{5}{2}$$

即 $x_{\text{O}_2} \geq \frac{5}{7}$.假定系统的总压为 p ,为了满足平衡条件,就有

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{O}_2} p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{x_{\text{O}_2} p^\ominus}{(x_{\text{Cl}_2})^2 p} = \frac{x_{\text{O}_2}}{(1 - x_{\text{O}_2})^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

于是

$$\frac{p}{p^\ominus} = \frac{1}{K^\ominus} \cdot \frac{x_{\text{O}_2}}{(1 - x_{\text{O}_2})^2} \geq 10.25$$

于是如果要求MgCl₂与MgO同时存在时有

$$p \geq 10.25 p^\ominus$$

如果高于此压力,我们就能像**3-1**一样求出MgCl₂与MgO的比例;如果低于此压力,结果就同**3-2**一样,系统内的含Mg物质均为MgO.

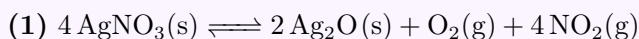
Problem P.5.4

通过计算给出AgNO₃热分解的含Ag的主要产物.假定所有气体的分压均为 p^\ominus .可能用到的热力学数据如下.

	AgNO ₃ (s)	Ag ₂ O(s)	NO ₂ (g)	Ag(s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-123.14	-30.57	33.85	0	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	140.9	121.7	240.5	42.7	205.0

Solution.

我们仍然写出AgNO₃发生分解的可能途径,即



Method I.

由于各气体的分压均为 p^\ominus ,因此 $Q = 1$.因此,一种朴实简单的想法(这句话好像在哪里见过)是计算上面两个反应的转折温度,转折温度时就有 $K^\ominus = Q = 1$,体系恰好平衡.由于这两个分解反应都是吸热熵增的,因此在升温的过程中,首先发生转折温度较低的反应,对应的含Ag产物就是AgNO₃分解的主要产物.

对于反应(1),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,1}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times (-30.57) + 0 + 4 \times 33.85 - 4 \times (-123.14)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 566.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,1}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 121.7 + 205.0 + 4 \times 240.5 - 4 \times 140.9] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 846.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是该反应的转折温度

$$T_1 = \frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{\Delta_r S_{m,1}^\ominus} = \frac{566.82 \times 10^3}{846.8} = 669.4 \text{ K}$$

对于反应(1),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,2}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times 0 + 0 + 2 \times 33.85 - 2 \times (-123.14)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 313.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,2}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 42.7 + 205.0 + 2 \times 240.5 - 2 \times 140.9] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 489.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

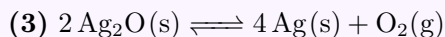
于是该反应的转折温度

$$T_2 = \frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{\Delta_r S_{m,2}^\ominus} = \frac{313.98 \times 10^3}{489.6} = 641.3 \text{ K}$$

由于 $T_2 < T_1$,因此发生反应(2)为主,即分解产物主要是Ag.

Method II.

你也许会想,判断 Ag_2O 何时向Ag转化就可以知道固相产物.如果反应



发生的温度低于我们在Method I.中计算出的分解温度,就可以认为在 AgNO_3 分解时不应当出现 Ag_2O .对于反应(3),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,3}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [4 \times 0 + 0 - 2 \times (-30.57)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 61.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,3}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [4 \times 42.7 + 205.0 - 2 \times 121.7] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 132.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是该反应的转折温度

$$T_3 = \frac{\Delta_r H_{m,3}^\ominus}{\Delta_r S_{m,3}^\ominus} = \frac{61.14 \times 10^3}{132.4} = 461.8 \text{ K}$$

因此这一反应的转折温度远低于 T_1 或 T_2 . 于是在 AgNO_3 分解时 Ag_2O 也分解, 因此含Ag产物为Ag.

Problem P.5.5

白炽灯在通电时, 灯丝会被加热到 $2000 \sim 3300 \text{ K}$, 稳定发光后灯泡壁的温度约为 $200 \sim 260^\circ\text{C}$.

5-1 已知钨的升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_m = 851 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 3477 \text{ K}$ 时钨的饱和蒸气压 $p^* = 1 \text{ Pa}$. 试计算灯丝附近和灯泡内壁附近W的饱和蒸气压(本问取温度的最小值即可). 据此, 解释白炽灯使用过久后变黑的原因.

5-2 为了避免上述现象, 可以向灯泡内充入一定量的卤素, 例如 Br_2 . 为了达到效果, 灯泡壁处的温度应被提高至 250°C . 相关的热力学数据如下.

	W(s)	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\text{Br}(\text{g})$	$\text{WBr}_6(\text{g})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$\text{F}(\text{g})$	$\text{WF}_6(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	30.91	111.87	-348.5	0	79.38	-1721.7
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	32.6	245.47	175.02	314	272.91	158.75	341.1

5-2-1 试计算灯泡内壁附近生成 $\text{WBr}_6(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$.

注: 此处由于 WBr_6 本身含量很少, 因此不会在灯泡壁上沉积.

5-2-2 灯丝附近发生了分解反应, 且溴的分压较低, 忽略 WBr_6 升华的焓变和熵变, 试近似计算该分解反应的标准平衡常数 K^\ominus .

5-2-3 如果用 F_2 代替 Br_2 , 试计算灯丝附近能否发生类似的分解反应.

Solution.

5-1 这是一个纯物质的相变问题, 可以用Clausius-Clapeyron方程求解. 根据4A.3.3有

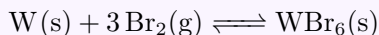
$$\ln \frac{p(T_i)}{p(T)} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right)$$

分别将 $T_1 = 2000 \text{ K}$, $T_2 = 473 \text{ K}$ 代入即可得

$$p_1 = 3.6 \times 10^{-10} \text{ Pa} \quad p_2 = 6.4 \times 10^{-82} \text{ Pa}$$

可以看出,灯丝附近的W的饱和蒸气压远大于灯泡壁处的蒸气压.因此长时间使用后灯丝的W升华后在灯泡壁上沉积,使其变黑.

5-2-1 生成WBr₆的反应方程式为



对于这一反应有

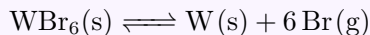
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [-348.5 - 3 \times 30.91] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -441.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [314 - 3 \times 175.02 - 32.6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -445 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= [(-441.2) - (250 + 273.15) \times (-445) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

5-2-2 既然题目中说此时溴的分压较低,那么系统中应当以Br(g)为主.此时发生反应



对于这一反应有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [6 \times 111.87 - (-348.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1019.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [32.6 + 6 \times 175.02 - 314] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 769 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

焓变和熵变都是相当大的值,因此我们可以忽略WBr₆(s)的升华带来的影响.于是

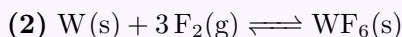
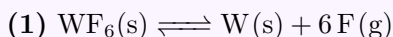
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= [1019.7 - 2000 \times 769 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

于是

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-518 \times 10^3}{2000 \times 8.314}\right) = 3.4 \times 10^{13}$$

这两问的结果共同表明,加入Br₂可以有效地减少W在灯泡壁上的沉积,并将W带回灯丝让其重新在灯丝上生成,从而减少W的损耗.

5-2-3 类似地,我们考虑下面两个反应.



对于反应(1)有

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [6 \times 79.38 - (-1721.7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2198.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{\text{m},1}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [32.6 + 6 \times 158.75 - 341.1] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 644.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

于是在灯泡壁附近有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} &= \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} - T_1 \Delta_r S_{\text{m},1}^{\ominus} \\ &= [2198 - 2000 \times (644.0) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于反应(2)有

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= 1721.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_{\text{m},2}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [32.6 + 3 \times 272.91 - 341.1] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 510.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

焓变和熵变都是相当大的值,因此我们可以忽略WBr₆(s)的升华带来的影响.于是

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} &= \Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} - T_2 \Delta_r S_{\text{m},2}^{\ominus} \\ &= [1721.7 - (250 + 273.15) \times 510.2 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 701 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可以看到 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 均为较大的正值,说明这两个反应在各自条件下很难进行,于是 F_2 就不能发挥和 Br_2 相同的作用.

Chapter 6 电解质溶液与电化学

电化学是物理化学中一门古老而充满活力的分支学科,它架起了化学与电学之间的桥梁,揭示了电能与化学能相互转化的本质规律.从伏打电池的发明到现代锂离子电池技术的革新,从金属腐蚀的微观机制到生物体内神经电信号的传递,电化学已深入能源,材料,环境和生命科学等众多领域.本章将系统探讨电化学的核心理论以及电解质溶液中离子的具体性质,为读者构建一个从微观离子行为到宏观电化学现象的知识框架.

6A 电解质溶液

电解质溶液,例如食盐水,具有普通溶液所不具有的导电性,这是因为溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 在电场的作用下能发生定向移动,起到传递电荷的作用.除此之外,带异种电荷的离子之间还存在吸引力,带同种电荷的离子之间还存在排斥力.以上种种原因,都使得电解质溶液与一般的溶液性质并不完全相似.因此,我们将在本节简单的讨论其性质.

6A.1 电解质溶液的电导

电导,电导率和摩尔电导率

物质的导电能力,通常用电阻 R 来表示.而对于电解质溶液,我们更希望直观地判断其导电能力,这一物理量越大,电解质溶液的导电能力就越强.因此,可以定义**电导**来衡量其导电能力.

Definition 6A.1.1 电导

电导 G 定义为电阻 R 的倒数,即 $G = \frac{1}{R}$.

导体的电阻与其长度 l 成正比,与其横截面积 S 成反比,比例系数为电阻率 ρ ,它与导体的材料有关.于是

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

因此,物体的电导

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$$

同样地,可以定义**电导率**以衡量材料的导电能力.

Definition 6A.1.2 电导率

电导率 κ 定义为电阻率 ρ 的倒数,即 $\kappa = \frac{1}{\rho}$.

对于不同浓度的溶液,其中离子的数目不同,因而导电性也是不同的.因此,可以定义**摩尔电导率**.

Definition 6A.1.3 摩尔电导率

摩尔电导率 Λ_m 定义为溶液电阻率与摩尔浓度的之比,即 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$.

摩尔电导率的操作定义¹为在两个相距1 m的平行电极板之间充入含有1 mol电解质的一定浓度的溶液时具有的电导.

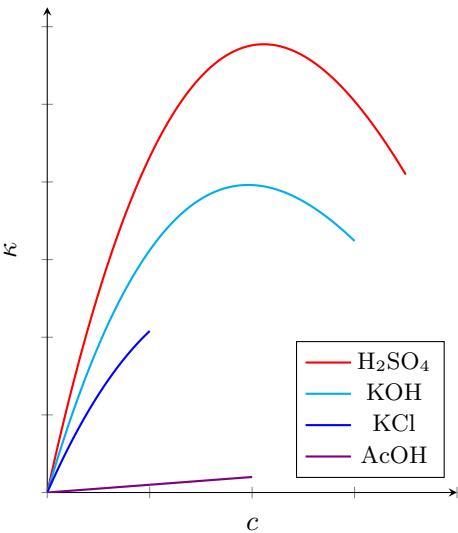
¹操作定义,是根据可观察,可测量,可操作的特征来界定变量含义的方法.

在讨论摩尔电导率时,需要指定电解质的基本单元.例如 $\Lambda_m(\text{NaCl})$ 和 $\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$ 在操作定义中分别指NaCl为1 mol和 Na^+ 与 Cl^- 的总量为1 mol.对于同一浓度的NaCl溶液,有

$$\Lambda_m(\text{NaCl}) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$$

电导率,摩尔电导率与浓度的关系

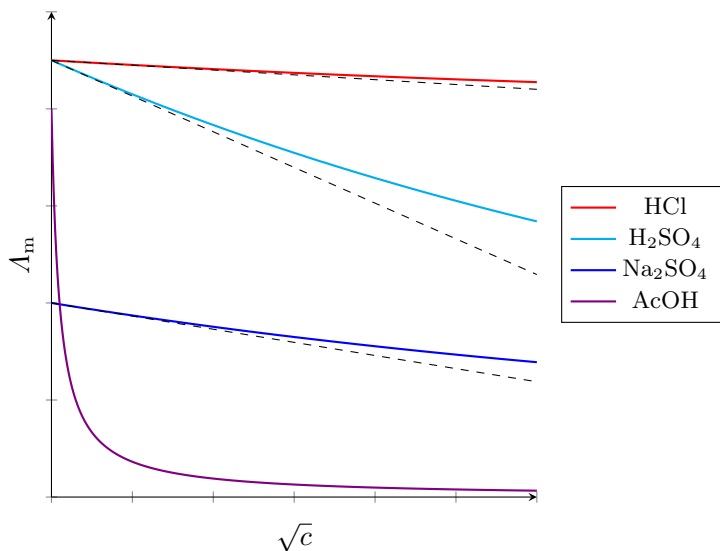
我们先讨论浓度与电导率的关系.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示.



可以看出,在一定浓度范围内,强电解质的电导率 κ 随浓度的上升而上升,这是由于溶液中离子的浓度上升使得导电的粒子数增多;超过一定浓度范围后, κ 随浓度增大而减小,这是由于离子变得密集,正负离子间的吸引力增大,限制了离子的导电能力所致.

对于弱电解质而言, κ 随浓度变化不显著.浓度增大,虽然单位体积溶液的电解质分子数增多,但电离度却随之减小,因此离子的浓度变化不大.

与电导率所不同,电解质的摩尔电导率 Λ_m 却总是随着浓度的增加而减小.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示(注意这里的横坐标为 \sqrt{c}).



对于强电解质,浓度上升时两电极间的电解质数量仍保持1 mol,参加导电的离子数目没有变化,而浓度上升,离子间引力变大,离子迁移速度略有减小,于是 Λ_m 随着 \sqrt{c} 的增加而缓慢减小.

对弱电解质,浓度上升时虽然电极间的电解质数量不变,但电离度大大减小,导致参加导电的离子数目大大减少,于是 Λ_m 随着 \sqrt{c} 的增加而迅速减小.

另外,可以发现当浓度 c 趋近于0时,各种物质的摩尔电导率都趋近于一定值,这一值记为极限摩尔电导率.

Definition 6A.1.4 极限摩尔电导率

电解质溶液在浓度趋于0时的摩尔电导率也趋于某一定值(即溶液无限稀释时的摩尔电导率),这一定值记为该电解质溶液的极限摩尔电导率,记为 Λ_m^∞ .

Kohlrausch发现对于强电解质而言,在浓度较低时 Λ_m 与 \sqrt{c} 呈现线性关系,即

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 + \beta\sqrt{c})$$

我们在上图中也标出了相应的虚线以直观地表现这一关系.因此,取浓度较低时的几组 Λ_m - \sqrt{c} 数据,线性回归得到直线后外推至 $c = 0$ 即可得到对应的 Λ_m^∞ .

然而,对于弱电解质,稀释时伴随着电解质的电离.即使在很稀的时候, Λ_m 仍然与 \sqrt{c} 没有明显的线性关系,上述外推法求 Λ_m^∞ 有很大的误差.Kohlrausch提出的离子独立移动定律解决了这一点.他发现以下关系

$$\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{HNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{KNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{LiCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{LiNO}_3) = \dots$$

即无限稀释后 Cl^- 和 NO_3^- 对 Λ_m^∞ 的贡献之差相同,不会因为正离子的改变而改变.对于负离子,这一关系仍然成立.因此,Kohlrausch假定各种离子在无限稀释具有恒定的 Λ_m^∞ ,电解质的 Λ_m^∞ 就是组成它的各种离子的 Λ_m^∞ 之和.

Theorem 6A.1.5 离子独立移动定律

电解质的 Λ_m^∞ 就是组成它的各种离子的 Λ_m^∞ 之和.对于组成为 $M_{\nu+}X_{\nu-}$ 的电解质,其极限摩尔电导率

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

其中 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别为两种离子各自的极限摩尔电导率.

这样,对于弱电解质就可以间接地求出其 Λ_m^∞ .以AcOH为例,有

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{AcOH}) &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-) \\ &= (\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) + (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-)) - (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{AcONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})\end{aligned}$$

而HCl,AcONa和NaCl都是强电解质,因此后面的三个数据都是容易得到的.

电导率测定的应用

电导率测定可以求算弱电解质的解离度和解离常数.

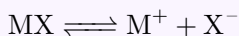
Derivation.

在弱电解质溶液中,只有已经解离成离子的部分才能承担导电的任务.电导率与离子浓度成正比,即 $\kappa = k c_{\text{ion}}$ (我们在6A.2中将会知道这可以由电迁移率推出).设弱电解质在某条件下的解离度为 α ,无限稀释时的解离度 $\alpha^\infty = 1$,则有

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\frac{\kappa}{c^\infty}}{\frac{\kappa^\infty}{c^\infty}} = \frac{k \frac{c_{\text{ion}}}{c^\infty}}{k \frac{c_{\text{ion}}^\infty}{c^\infty}} = \frac{\alpha}{\alpha^\infty} = \alpha$$

即摩尔电导率 Λ_m 与极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 的比值为 α .

我们考虑1:1型电解质MX,其电离平衡



设MX的分析浓度为 c ,则有

$$K^\ominus = \frac{c(\text{M}^+)c(\text{X}^-)}{c(\text{MX})c^\ominus} = \frac{c\alpha^2}{c^\ominus(1-\alpha)} = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

上式亦可以改写为便于线性回归的形式,即

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{1}{c^\ominus K^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2} \cdot c \Lambda_m$$

以 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 对 $c\Lambda_m$ 线性回归即可得 K^\ominus .在求算 K^\ominus 时,尽量代入查阅手册的 Λ_m^∞ (这是由前面的离子独立移动定律得到的),因为线性回归得到的 Λ_m^∞ 并不那么准确.

上述结论就是Ostwald稀释定律.

Theorem 6A.1.6 Ostwald稀释定律

(1 : 1型的)弱电解质的解离平衡常数 K^\ominus 与解离度 α 满足

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

用摩尔电导率代替解离度即可得

$$K^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

电导率测定还可以用于判断水的纯度,测量难溶盐的溶度积等.由于其原理类似且比较简单,因此这里就不再详细讲述了.你可以自行查阅相关资料.

6A.2 离子的电迁移率与迁移数

离子的电迁移率与迁移数

在研究电解质溶液的导电能力后,我们现在着重关注离子是如何完成导电任务的.在外加电场的影响下(通常是在溶液两端接电源²),正离子将向电势低的地方(即与电源负极连接的地方)移动,负离子将向电势高的地方移动.

不同的离子有不同的移动速度,这与离子本身的性质(包括电荷数,离子半径,水合程度等)和溶液的黏度都有关系.除此之外,所有离子的移动速率都随着电场强度的增加而增加,这是因为它们受到的电场力在增大,因此速度也相应增大.

Hint.

有的书上用电位梯度 $\text{grad } U$ 代替此处的电场强度 \mathbf{E} 描述离子运动速率的影响因素.事实上,电位梯度即(空间中)电压 U 下降最快方向上的 U 对位置 \mathbf{x} 的导数,用 $\frac{dU}{d\mathbf{x}}$ 表示.在物理学上,这一矢量的负值就等于此处的电场强度矢量 \mathbf{E} ,即

$$\mathbf{E} = -\frac{dU}{d\mathbf{x}}$$

对于一维的情形,即电场线相互平行,在截面上任意一点的电压都相同的情形有 $E = \frac{dU}{dl}$.这里取的是电场强度矢量的模,因此没有负号.

实验发现,离子的迁移速率与此处的电场强度成正比.因此可以定义离子的**电迁移率**以描述离子的迁移速率,从而将前面的两种影响(离子和溶液的性质,电场强度)分别考虑.

²这就构成了电解池,我们将在**6B**中详细描述这种装置的组成.现在,你只需要简单理解即可.

Definition 6A.2.1 离子电迁移率

离子在溶液中的运动速率 v_{ion} 满足

$$v_{\text{ion}} = u_{\text{ion}}E$$

其中 E 为此处的电场强度, u_{ion} 相当于单位电场强度下离子的运动速率,称为**离子电迁移率**或**离子淌度**.

由于离子的迁移速率不同,因此在溶液导电时承担的迁移电荷的任务量也不同.我们知道在电路中的任意一个截面上都有 $I = \frac{Q}{t}$,其中 Q 为通过截面的电荷量.对于电解质溶液中的截面,由于阴阳离子分别向相反的方向迁移,因此形成的电流方向是相同的,总的电流贡献就是两者各自形成电流的加和.因此,某种离子对总电流的贡献,可以由它形成的电流与总电流之比得到,这就是**迁移数**.

Definition 6A.2.2 迁移数

把电解质溶液导电时,离子ion运载的电流 I_{ion} 与总电流 I 之比记作ion的**迁移数**,记作 t_{ion} ,即

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I}$$

我们现在来推导迁移数与离子电迁移率之间的关系.

Derivation.

继续我们对电流的考虑,在电解质溶液的垂直于电场线的截面 S (例如在圆柱形的容器两侧用圆金属板封装,在其中加满电解质溶液,取平行于圆柱底面的截面)上有

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{1}{t} \sum_{\text{ion}} Q_{\text{ion}}$$

其中 Q_{ion} 为各种离子在时间 t 内运载的总电荷量.

对于某种离子ion,设其迁移速率为 v_{ion} .在一定时间内通过 S 的离子可以由一个底面为 S ,高为 $v_{\text{ion}}t$ 的圆柱所包括(这和我们在1B.4.4中讨论气体的碰撞频率时的方法有些类似).设 S 的面积为 A ,通过 S 的ion的总数

$$N_{\text{ion}} = c_{\text{ion}}V N_{\text{A}} = c_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}tN_{\text{A}}$$

ion运载的电流³

$$\begin{aligned} I_{\text{ion}} &= \frac{Q_{\text{ion}}}{t} = \frac{\nu_{\text{ion}}eN_{\text{ion}}}{t} = \frac{c_{\text{ion}}\nu_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}teN_{\text{A}}}{t} \\ &= \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}v_{\text{ion}}AF = \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}u_{\text{ion}}EAF \end{aligned}$$

³下面式子中的 F 为Faraday常数,即1 mol元电荷所带的电量.我们将在后面的Faraday电解定律中正式地提到它.

由此可得总电流

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}$$

于是ion的迁移数

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I} = \frac{\nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}{\sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}$$

特别地,如果溶液中只有一种电解质 $M_{\nu_-} Z_{\nu_+}$,由 M^{ν_+} 和 Z^{ν_-} 构成,浓度为 c ,那么

$$c_+ = \alpha \nu_- c \quad c_- = \alpha \nu_+ c$$

其中 α 为电解质的解离度.从而

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

从上面的过程进一步推导,还可以得出摩尔电导率与电迁移率的关系.

Derivation.

我们已经知道

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}} \quad (1)$$

对于一种电解质,设其解离度为 α ,则(1)可以写成

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (2)$$

仍然考虑前面的圆柱形的容器,其中的电场应当是匀强的.设其长度为 l ,则有

$$E = \frac{U}{l} \quad (3)$$

根据欧姆定律和电导率的定义可得此时溶液的电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{I}{U} \frac{l}{A} \quad (4)$$

将(2)和(3)代入(4)可得

$$\kappa = F \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (5)$$

于是摩尔电导率 Λ_m 为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \alpha \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (6)$$

无限稀释时电解质完全解离, $\alpha = 1$,则有

$$\Lambda_m^\infty = \frac{\kappa}{c} = \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (7)$$

因此有

$$\frac{A_m}{A_m^\infty} = \alpha \quad (8)$$

即我们在推导6A.1.6时所做的假设.

离子迁移数的测定

从上面的理论推导可以看出,测定迁移数可以得出许多不易测定的物理量.而迁移数本身的测定也需要一些巧妙的方法.我们在这里介绍两种方法.

Hittorf法:该方法的装置是一个电解装置的改进版本.在阳极溶液和阴极溶液之间额外增加一个中间管,在中间管内装已知浓度的电解质溶液,接通电源,使很小的电流通过电解质溶液,这时正、负离子分别向阴、阳两极迁移,同时在电极上有反应发生,致使电极附近的溶液浓度不断改变,而中部溶液的浓度基本不变.通电一段时间后,对阳极(或阴极)的电极和溶液称重和分析,从而根据阴极部(或阳极部)溶液中电解质含量的变化及串联在电路中的电量计上测出的通过的总电量算出离子的迁移数.

我们以一个简单的例子来理解Hittorf法的原理.

Exercise E.6A.1

在Hittorf法的装置中用Cu电极电解CuSO₄溶液.控制电路的电流恒定为10.0 mA,电解时间为 4.73×10^{-3} s,阴极(即Cu²⁺被还原的一侧)溶液中的CuSO₄的质量由电解前1.1694 g变为1.1451 g.求Cu²⁺和SO₄²⁻的迁移数.

在解决这个问题之前,我们需要知道电解溶液的一条基本定律.这是由Michael Faraday研究电解实验的结果得出的.

Theorem 6A.2.3 Faraday电解定律

当电流通过电解质溶液时,在电极(即导体与电解质溶液的界面)上发生化学反应的物质X的物质的量与通入的电量成正比.若几个电解池串联通入一定的电量后,各个电极上发生化学反应的物质X的物质的量相同.

我们用Faraday常数 F 换算电子的电量 Q 与物质的量 n ,它定义为 $F = eN_A$,即1 mol元电荷(一个电子具有的电量的绝对值)的电量.这样就有 $Q = nF$.

我们可以简单地理解Faraday电解定律:一个回路中各处的电流相同,因而一段时间内通过的电子数目是相等的.特别地,在发生化学反应的界面上,电子由化学反应传递,因此反应的产物的物质的量与通过电子的物质的量成正比,即与通入的电量成正比.

对于上面的例子,在阴极上发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$,通过2 mol电子就生成1 mol Cu.

Solution.

在了解Faraday电解定律之后,我们来考虑上述装置中的变化.阴极中 Cu^{2+} 的数量的改变主要是由 Cu^{2+} 的迁入和在电极上的还原.于是可以写出

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} - n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}}$$

这里下标mi代表migration,意为迁移;下标re代表reaction,意为反应.

根据反应前后 CuSO_4 质量变化可得

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\Delta m_{\text{CuSO}_4}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1.1451 - 1.1694}{159.62} \text{mol} = -1.52 \times 10^{-4} \text{mol}$$

根据Faraday电解定律可得

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \frac{Q}{F} = \frac{It}{2F} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 4.73 \times 10^3}{2 \times 96485} \text{mol} = 2.45 \times 10^{-4} \text{mol}$$

于是

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} = \Delta n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = 9.3 \times 10^{-5} \text{mol}$$

于是 Cu^{2+} 承载的电流

$$I_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{Q_{\text{Cu}^{2+}}}{t} = \frac{2n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}}F}{t} = \frac{2 \times 9.3 \times 10^{-5} \times 96485}{4.73 \times 10^3} \text{A} = 3.8 \times 10^{-3} \text{A}$$

于是 Cu^{2+} 的迁移数

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{I_{\text{Cu}^{2+}}}{I} = 0.38$$

根据前面提到的溶液中只有一种电解质时两种离子的迁移数的关系,可得

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{Cu}^{2+}} = 0.62$$

总结来看,只要通过物质的量守恒求出一段时间内迁移到阴极(或阳极)的离子的数目,就可以求出其承担的电流,进而求出迁移率.

虽然Hittorf法的装置和原理比较简单,但由于实际操作中很难避免溶液的对流,扩散,振动等引起的离子的额外迁移,因此不易获得很准确的结果.下面这种方法相对Hittorf法则更加准确.

界面移动法:将两种含有共同阴离子(或阳离子)的溶液按顺序小心地装入竖直放置的细管中,由于两种溶液的折射率不同而在中间形成明显的界面.对细管通电,使得离子发生迁移,根据界面迁移的距离就可以求出离子的迁移数.

同样地,我们以一个简单的例子来理解界面移动法的原理.

Exercise E.6A.2

向下端为Cd电极,上端为Pt电极的细管中加入一定量的CdCl₂溶液,再小心加入HCl溶液充满细管.记两种溶液界面为S,细管的横截面积 $A = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$,HCl的浓度为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.以Cd作为阳极,对细管通 11.4 mA 的电流,持续 258 s ,界面向上移动了 0.25 m .求 H^+ 的迁移数.

Solution.

需要说明的是,尽管 Cd^{2+} 和 H^+ 都会向上迁移,但由于 Cd^{2+} 的迁移速率比 H^+ 略慢,因此仍会保持清晰的界面.实际测量中,也要选取比待测离子移动得更慢的离子作为指示溶液.

我们现在考虑新的界面 S' .在电解时, S 与 S' 之间的所有 H^+ 都会通过 S' 界面,于是 H^+ 迁移的电荷量为

$$Q_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} V F \quad V = Al$$

于是 H^+ 的迁移数

$$t_{\text{H}^+} = \frac{Q_{\text{H}^+}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot Al \cdot F}{It} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-5} \times 0.25 \times 96485}{11.4 \times 10^{-3} \times 258} = 0.82$$

6A.3 离子活度的计算公式⁴

在4C.1中我们提到电解质溶液与理想稀溶液有较大的偏离.这一偏离主要来源于电解质溶解后的解离,以及解离后的离子之间存在静电作用.对于离子而言就有

$$\mu_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{\text{ion}} \frac{c_{\text{ion}}}{c^{\ominus}}$$

γ_{ion} 的值可由Debye-Hückel⁵公式计算.

Theorem 6A.3.2 Debye-Hückel公式

稀溶液中的离子 i 的活度系数 γ_i 可由

$$-\lg \gamma_i = \frac{A \nu_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

求算,其中 A 和 B 为常数, ν_i 为 i 的电荷数, a_i 为 i 的离子半径(需考虑溶剂合), I 为溶液的离子强度,可由

$$I = \sum_{\text{ion}} c_i \nu_i^2$$

求算,其中 c_i 和 ν_i 分别为溶液中各离子的浓度与电荷数.

⁴这一节的内容比较简略,你可以自行查阅相关资料以加深对离子活度的了解.

⁵Debye-Hückel理论用复杂而严谨的推导证明了这一公式.如果你对证明过程感兴趣,可以自行查阅.

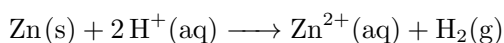
6B 氧化还原反应与化学电池

不同于我们在Chapter 5中主要讨论的反应,在现实情况中,反应体系做非膨胀功(或者对体系做非膨胀功)也十分常见,这一非膨胀功即电功.为此,我们先需要了解氧化还原反应的基本概念.

6B.1 氧化还原反应

氧化还原反应

氧化还原反应的概念始于我们对物质中各元素的化合价的考量.例如,一个很简单的氧化还原反应,锌溶于盐酸的反应,其离子反应方程式如下:



这一反应中Zn失去2个电子, H^+ 得到1个电子,产物中Zn为+2价,H为0价.更一般地,即使反应物或产物不是离子,而是共价化合物,我们也总是可以通过各元素氧化态的变化判断电子得失,因为一般而言氧化态的高低与对电子的亲合力相关.

Hint.

IUPAC规定的化合价(valence)和氧化态(oxidation state)是不同的概念.化合价的定义如下:

The maximum number of univalent atoms (originally hydrogen or chlorine atoms) that may combine with an atom of the element under consideration, or with a fragment, or for which an atom of this element can be substituted.

翻译一下即为:“可以与所考虑元素的一个原子或基团相结合,或者可被该元素的一个原子取代的一价原子(最初指氢或氯原子)的最大数目.”因此,这一概念事实上指原子(或基团)最多能成的单键数目.

氧化态的定义如下:

The charge of this atom after ionic approximation of its heteronuclear bonds.

翻译一下即为:“对原子所成的异核键进行离子近似后该原子所带的电荷.”这才是我们一般而言提到的价态的概念.在很多时候,化合价和氧化态都指的是后面这种情形,因此需要多加留意.

在这里,我们给出氧化还原反应的正式定义.你应当在普通化学中已经了解过相关的概念.

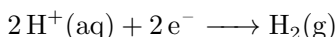
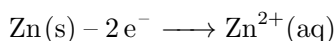
Definition 6B.1.1 氧化还原反应

氧化还原反应是一种化学反应,在这种反应中,物质中的一个(或几个)元素的氧化态发生变化.氧化是指失去电子或氧化态的增加,而还原则是指获得电子或氧化态的降低.

得到电子的物质被称作**氧化剂**,对应产物为**还原产物**.失去电子的物质被称作**还原剂**,对应产物为**氧化产物**.

半反应与氧化还原电对

既然任何一个氧化还原反应中都有氧化和还原两个部分.被氧化的物质失去电子,被还原的物质得到电子,这启示我们可以将它拆成两个反应(即**半反应**).例如,上述氧化还原反应可以看成是两个半反应的总和结果:

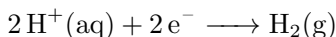
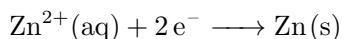


被氧化的每个Zn原子失去两个电子形成 Zn^{2+} ,被还原的每个 H^+ 得到一个电子并生成 H_2 .可以看到,两个反应相加之后, e^- 就被消去而不出现在总反应方程式中.

Definition 6B.1.2 半反应

任何氧化还原反应都可以被看作两个半反应的加和,一个是氧化剂被还原的**还原半反应**,另一个是还原剂被氧化的**氧化半反应**.

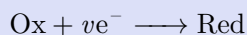
出于统一性的考虑,我们也经常把氧化还原反应视作两个还原半反应的差.例如,上面的反应也可以看作



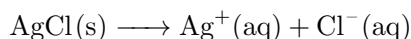
两个还原半反应的差.这样的写法也方便我们进行后面的讨论.

Definition 6B.1.3 氧化还原对

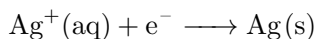
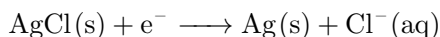
半反应中的还原物质Red和氧化物质 Ox^6 形成**氧化还原对**,通常记作 Ox/Red ,相应的还原半反应记作



所有的氧化还原反应都可以写作上面的形式.对于一些非氧化还原反应,也可以写作上面的形式,例如AgCl的溶解:



就可以写作如下两个还原半反应之差:

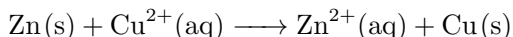


⁶Red代表Reduction,意为“还原”;Ox代表Oxidation,意为“氧化”.

6B.2 原电池

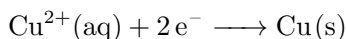
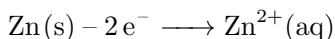
原电池

我们在3E.2.2中指出封闭系统能做的最大非体积功等于系统Gibbs自由能减少的值.在那之后,我们给出了一个反应作为例子:



这一反应直接在烧杯中进行(即锌片与 CuSO_4 溶液发生置换反应)会放出热,这是化学能转化为热能的表现.如果我们再找一片铜片,并用导线将锌片和铜片相连,就会发现铜片的厚度不断增加,而锌片的厚度不断减少,这与直接发生置换时Cu单质在锌片表面析出现象有所不同.

上述实验现象指出,半反应



分别发生在不同的位置.氧化半反应发生在锌片上,这一反应产生的电子经过导线传递到铜片上,在铜片上又发生了还原半反应.当然,如果不在导线上接用电器,最终化学能仍将转变为电能.如果你此时向这一回路中接入一个小灯泡,就会发现它被点亮了.通过让半反应在不同的地方发生并用导线连接,我们得到了一个电池.

Definition 6B.2.1 化学电池

化学电池由离子导体(可以是电解质溶液,电解质固体等)以及与离子导体接触的两个**电极**组成.如果电池内部能自发地发生化学反应而产生电流,那么这样的化学电池称为**原电池**;如果电池需要外部电流驱动其发生非自发反应,那么这样的化学电池称为**电解池**.

显然,上述电池属于原电池.

对于每一个氧化还原反应,都可以设计相应的电池使得两个半反应发生在电池的两个电极上.发生氧化半反应的电极给出电子,是原电池的**负极**;发生还原半反应的电极得到电子,是原电池的**正极**.我们对这一概念做推广.

Definition 6B.2.2 阳极与阴极

在化学电池中,发生氧化半反应的电极称为**阳极**,发生还原半反应的电极称为**阴极**.

对于原电池而言,其阳极为**负极**,阴极为**正极**⁷.这一概念主要是在讨论电解池时用到的.

我们可以对上述电池稍加改进.在我们的设计中,锌片直接与 CuSO_4 溶液接触,因此即使用导线将其与铜片相连,仍然不能完全防止Zn直接与溶液中的 Cu^{2+} 反应.为此,我们可以把锌片放

⁷这与中文的语义有些冲突.

在 ZnSO_4 溶液中,把铜片放在 CuSO_4 溶液中,然后将两种溶液用多孔陶瓷板(或半透膜)隔开,亦可以用盐桥进行连接.这样, Cu^{2+} 就不会进入与Zn相接的电解液,也就避免了上面的情形的发生.

Hint.

通常,盐桥琼脂以及其中含有的饱和KCl溶液或饱和 KNO_3 溶液构成.这两种盐的溶解度都较大,且阴阳离子迁移速率差别不大,因此可以有效减小液接电势⁸.此外,使用盐桥还可以防止某些离子进入阴极或阳极的溶液造成副反应.

电池的表示方法

表示电池涉及到阴阳极顺序的问题以及各相界面的表示方法.依惯例,电池应当依据以下规则进行书写.

Theorem 6B.2.3 电池的书写方法

一般而言,书写电池需要遵守的规则有

1. 阳极写在左边,阴极写在右边.
2. 用单垂线|表示不同物相的界面.
3. 用双垂线||表示盐桥等不产生液接电势的界面.
4. 用竖虚线|表示半透膜等产生液接电势的界面.
5. 一般而言,要注明温度和压力(如不写明,一般指温度为298.15 K,压力为 p^\ominus);要标明电极的物态;气体需要标明压力和依附的不活泼金属;电解质溶液则要标明活度.

例如,我们在前面提到的电池可以按照此方法表示为



其它电池也可以通过相似的方式表示.

电极的种类

只要能发生氧化还原半反应并且向导体传递电子,就可以构成一个电极.常见的电极有以下几类.

Theorem 6B.2.4 电极的种类

根据电极材料和发生半反应的不同,我们可以将电极分为以下几类. 一般而言,书写电池需要遵守的规则有

(1) 金属/金属离子电极

由金属浸入含该金属离子的溶液构成,表示为 $\text{M(s)}|\text{M}^{n+}(\text{aq})$,氧化还原对为 M^{n+}/M ,半

⁸我们将在6C讨论液接(液体交界)电势的成因.现在,你只需要知道它是由两种相接溶液的离子浓度不同所致即可.

反应为 $M^{n+}(aq) + ne^{-} \longrightarrow M(s)$.

我们在前面提到的Zn–Cu电池的两个电极就属于此类.

(2) 气体电极

由气体单质通入含对应离子的溶液构成.由于气体不导电,因此需借助Pt,石墨等惰性物质进行导电.根据所用气体的不同有不同的表现形式.对于还原性气体,例如 H_2 –Pt电极,可以表示为 $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$,氧化还原对为 H^{+}/H_2 ,半反应为 $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2(g)$.对于氧化性气体,如 Cl_2, O_2 等,书写方法是类似的.

标准氢电极(我们将在介绍标准电极电势时提到)就属于此类.

(3) 难溶盐电极

由金属及其表面覆盖一薄层该金属的难溶盐后进入含对应阴离子的溶液构成,可以表示为 $M(s)|MX(s)|X^{-}(aq)$,氧化还原对为 $MX(s)/M(s)$,半反应为 $MX(s) + e^{-} \longrightarrow M(s) + X^{-}(aq)$.

甘汞电极就属于此类.

(4) 氧化还原电极

由惰性导体(如Pt等)浸入含某种离子的不同氧化态的溶液中构成.以Pt– Fe^{2+} – Fe^{3+} 电极为例,可以表示为 $Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)$,氧化还原对为 $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$,半反应为 $Fe^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$.

醌–氢醌电极就属于此类.

现在,我们已经了解了电池的基本构造和表示方法.在下一节,我们将把目光转向另一个问题:原电池的电动势从何而来,又受到哪些因素的影响.

6C 可逆电池的电动势

带电粒子会在电场的作用下做定向运动.对于电子而言,它总是从电势低的地方流向电势高的地方,因而形成电流.我们将从简单的电学和热力学出发推导电池的电动势.

在此之前,我们先简要介绍电势,电动势等电学中的基本概念.

Definition 6C.0.1 电势

电势(electric potential,简记为 $ePtntl$)又称电位,是描述电场中某一点之能量高低性质的标量.电场中某处的电势等于处于电场中该位置的单位电荷所具有的电势能,单位为伏特(Volt,符号为V).

Definition 6C.0.2 电压

电压(Voltage,符号为 U)是两点之间的电势差,也就是将单位电荷从一点移动到另一点所需要的能量.

Definition 6C.0.3 电动势

在电路学中用电动势(electromotive force,简记为emf,符号为 \mathcal{E} 或 E)表示电源将其它形式的能量(如化学能)转化成电能的能力.在电源内部,正电荷从负极被搬运至正极,电源的电动势就定义为从单位正电荷从负极移动到正极时电源提供的能量.

Hint.

如果把一个闭合的电路比喻成一个循环的水流,那么电动势就是把水从低处泵到高处的水泵,电动势越高就意味着水泵越有力,而电压则是水泵出水口和进水口压力差的一个表征数值.电动势表示能力属性,电压表示状态属性.

电动势和电池正负极的电压由闭合电路欧姆定律关联.

Theorem 6C.0.4 闭合电路欧姆定律

在闭合电路中有 $E = U + Ir$,其中 I 为回路电流, r 为电池内阻, U 为电池两极的电压.

因此,只有在回路电流 $I = 0$ 时,电池两极的电压才与电动势相等.这也是电动势测定的依据.

6C.1 可逆电池

我们在3E.2.2中指出,等温等压过程中系统能做的最大非体积功 W_f 等于其Gibbs自由能

的减少值 ΔG .对于电池而言,这一非体积功就是电功 W_e ,Gibbs自由能的减少值就是电池反应的Gibbs自由能 $\Delta_r G$.由于最大功是在可逆过程中达到的,因此为了将电功与电池反应相联系,我们需要保证电池在可逆的条件下进行工作,即电池是**可逆电池**.

Definition 6C.1.1 可逆电池

可逆电池需要满足如下条件.

1. 在无限缓慢的充放电过程中(电流趋近于零),电极反应可正向和逆向进行,电池在近平衡态的状态下工作,且能量转换可逆.
2. 电解质中的离子迁移过程可逆.
3. 电极反应可以逆向进行,没有不可逆的副反应(如气体析出,腐蚀等).

可逆电池的电极被称作**可逆电极**.

上述第一条需要外加电压才能做到,这可以与我们在**2A.3**中讨论的准静态膨胀类比.如果外加电压 U_e 总是比电池电动势 \mathcal{E} 小一个无穷小量,电池就将以无穷小的电流向外放电;反之,如果 U_e 总是比 \mathcal{E} 大一个无穷小量,电池就将被无穷小的电流充电.

如果 U_e 与 \mathcal{E} 的差是不可忽略的常值,那么电池就将以一定的电流进行充放电.由于电池总是存在内阻,因此会引起发热.如果是向电池充电,就要向电池额外做功;如果是电池向外放电,电池向外做的功就会减少.

因此,以可逆的方式向电池充电消耗的电能最少,而电池以可逆的方式放电放出的电能最多.这和我们讨论可逆膨胀/压缩时得出的结论是类似的,只是能量转化的形式不同.

我们在**6A.2**中所说的改进版的Zn–Cu电池就可以视作可逆电池.

6C.2 Nernst方程

Nernst方程

现在,我们来推导可逆电池的电动势.

Derivation.

假定反应体系的组成一定.根据**5B.1.1**,反应的摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.于是在等温等压和该组成下,反应进行 $d\xi$ 时,系统的Gibbs自由能的变化为 dG ,满足 $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_m$.根据**3E.2.2**,体系能做的最大非膨胀功(在此时即电功)为系统Gibbs自由能的变化 dG ,于是

$$\delta W_e = dG = \Delta_r G_m d\xi$$

并且要求电池以可逆的方式完成此过程.

假定半反应中电子的计量系数为 ν ,那么就有物质的量为 $\nu d\xi$ 的电子从阳极转移到阴极.由于

一个电子的电荷量为 $-e$,因此转移电子的总电荷量 $dQ = -\nu e N_A d\xi$.这一过程需要对电子做的功为

$$\delta W_e = EdQ = -\nu E e N_A d\xi = -\nu F E d\xi$$

其中Faraday常数 $F = eN_A$,即1 mol电子的电荷量的绝对值.

结合上述两式,我们就有

$$\Delta_r G_m = -\nu F E$$

这就联系了反应Gibbs自由能变和电池的电动势.

我们再考虑5B.1.2中标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 的关系,即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

代入上式可得

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

将有关标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的一项定义为**标准电池电动势** E^\ominus ,即

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F}$$

就有

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

这就是著名的Nernst方程.

Theorem 6C.2.1 Nernst方程

在等温等压下,某一组成时电池的电动势满足

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

其中**标准电池电动势** E^\ominus 定义为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F} = \frac{RT \ln K^\ominus}{\nu F}$$

其中 ν 为反应转移的电子的计量数, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为电池反应的标准摩尔反应Gibbs自由能变, K^\ominus 为反应的标准平衡常数.

Nernst方程揭示了电池电动势与反应商 Q 之间的关联.需要注意的是,尽管反应物和产物可能被盐桥等导电物质隔离,反应商依然是存在的,并不要求它们混合.回忆我们在5B.1.4中的推导,是从化学势推出反应商 Q 这一概念,而溶质的化学势与其它溶质存在与否并无关联,只与溶质

本身的浓度相关.这也启示我们可以把阴极和阳极分开考虑,我们将在6D中详细讨论这一点.

热力学函数的测定

根据Nernst方程可以将 E 与 $\Delta_r G_m$ 联系起来,而电动势的测定是可以做到比较精准的(至少比一般的量热计要精确得多),因此测量 E 也可以间接地推定反应的热力学数据.

Derivation.

我们知道 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$,因此

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m$$

将Nernst方程 $\Delta_r G_m = -\nu EF$ 代入可得

$$\Delta_r S_m = \nu F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

又因为 $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$,于是

$$\Delta_r H_m = -\nu FE + \nu FT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

保持压强一定,测定 E 随温度 T 的变化关系,就可以求出对应温度下的 $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r S_m$.需要注意的是此时测得的数据是对应于特定组成的电池的,并不是反应的标准焓变或熵变.

6C.3 电池电动势的产生原理

一个电池总的电动势的产生是比较复杂的.我们现在来分别介绍几种主要的电动势及其产生原因.

电极与电解质溶液界面电势

金属晶格中有金属离子和能够自由移动的电子存在⁹.当我们把金属单质M浸入含对应金属离子 M^{n+} 的溶液时,如果 M^{n+} 在金属中和在溶液中的化学势不相等,就会发生转移.根据溶液中 M^{n+} 浓度的不同,这可能发生两种情形: M^{n+} 从单质转移至溶液,电子留在单质中;使得金属带负电,溶液带正电;或是 M^{n+} 从溶液转移至单质,使得溶液带负电,金属带正电.

无论何种情形,都会导致两相带上相反的电荷,从而使得界面出现电势差.同时,由于静电作用,这一电势差会阻止金属离子继续发生转移,从而很快地达成平衡,于是两相的电势差也趋于稳定.

在静电作用下,金属相所带的电荷是集中在表面的,而溶液中的带异号电荷的离子一方面受到金属表面电荷的吸引,趋向于紧靠金属表面;另一方面,离子的热运动使得它们又会趋向于平均地分布在溶液中.当静电吸引与热运动分散平衡时,在电极与溶液界面处就形成了一个双电

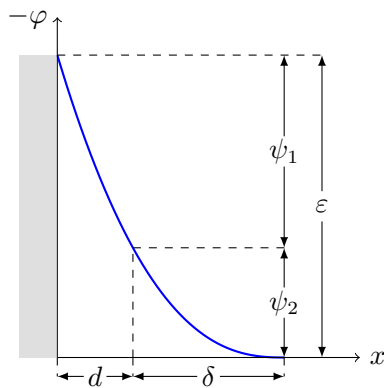
⁹你应当在结构化学中学习过这一点.

Definition 6C.3.1 双电层

双电层是由电极表面上的电荷层与溶液中过剩的反号离子层构成,这一离子层又分为紧密层和扩散层两部分.与金属靠的较为紧密的一层称为紧密层,除此之外扩散到溶液中去称为扩散层.

一般而言,紧密层的厚度约为0.1 nm,而扩散层的厚度与溶液的浓度,金属的电荷以及温度等有关.溶液浓度越大,分散层厚度越小,其厚度通常在 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ m之间.

如果规定溶液本体中的电位为0,电极相的电位为 ϵ ,则电极与溶液界面电势差就是 ϵ . ϵ 在双电层中的分布情况如下图所示,是紧密层电位 ψ_1 和扩散层电位 ψ_2 的加和值.



图中的灰色区域表示金属,横坐标 x 为距离金属表面的距离,纵坐标 $-\varphi$ 为对应位置的负电势.

事实上,我们将在6C.3中讨论的电极电势指的就是电极与电解质溶液的界面电势.关于这一点,之后会给出更详细的解释.

接触电势

对于不同的金属,其电子具有的能量也不同,Fermi能级¹¹也不同.当这两种不同的金属接触时,电子会从Fermi能级高的金属流入Fermi能级低的金属,直至达到平衡.这一过程会使得两种金属带上相反的电荷,从而使得界面出现电势差.这就是**接触电势**.

Definition 6C.3.2 接触电势

接触电势是由于两个或多个材料接触面上存在不同程度的电子互相转移和表面电荷分布

¹⁰双电层最早由Helmholtz提出并模型化,在不断优化下形成Gouy-Chapman-Stern模型.关于双电层理论的演化历史,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/27155545>.

¹¹音译为费米.0 K下Fermi能级定义为电子能占据的最高能级,在一般温度下Fermi能级定义为电子有50%概率占据的能级.简单来说,Fermi能级衡量了一个系统中电子的平均能量,当两个系统接触时电子将从Fermi能级高的系统移动至Fermi能级低的系统,直至两个系统的Fermi能级相同.这一概念与系统的化学势有十分密切的关联.

关于Fermi能级的形象概念,你也可以参考<https://www.zhihu.com/question/22560362/answer/2180449510>.

不均所产生的电势差.

由于我们一般要用导线将两个电极相连,而导线又以铜质导线居多,因此接触电势在大部分情况下都是存在的.

液体接界电势

液体接界电势,即我们在**6A.2**所说的**液接电势**,是由于两个组成不同的溶液之间存在离子扩散速率的差异导致的.例如在两种浓度不同的HCl溶液的界面上,由于 H^+ 的扩散速率明显快于 Cl^- ,因此越过界面的 H^+ 就比 Cl^- 多,使较稀的一侧出现过量 H^+ ,较浓的一侧剩余过量 Cl^- ,从而使得界面出现电势差.这一电势差反过来会加速 Cl^- 的扩散,减缓 H^+ 的扩散,最终两种离子扩散速率相等时的电势差即为**液接电势**.

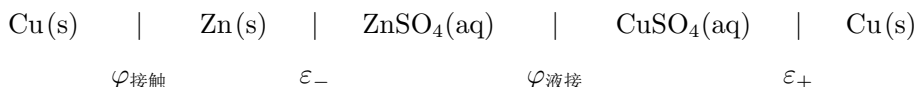
Definition 6C.3.2 液体接界电势

液体接界电势是由于组成不同的溶液界面上各种离子扩散速率不同所产生的电势差.

为了减小液体接界电势的影响,我们通常在两个溶液之间用盐桥连接,使液接电位降低或接近于消除.以饱和KCl盐桥为例,由于其浓度很高,因此盐桥与两边溶液各自的界面上主要发生 K^+ 和 Cl^- 的扩散.由于 K^+ 和 Cl^- 的扩散速率几乎相等,所以在两个界面上只会产生两个数值很小且几乎相等,方向相反的液接电位,从而在很大程度上减小液接电势.

电池电动势的组成

上述几种电势共同组成了电池的电动势.以Zn–Cu电池为例,其电池电动势的来源为



为了表示接触电势,将与Zn相连的Cu写在最左边.这样,电池的电动势 E 就满足

$$E = \varphi_{\text{接触}} + \varphi_{\text{液接}} + \varepsilon_- + \varepsilon_+$$

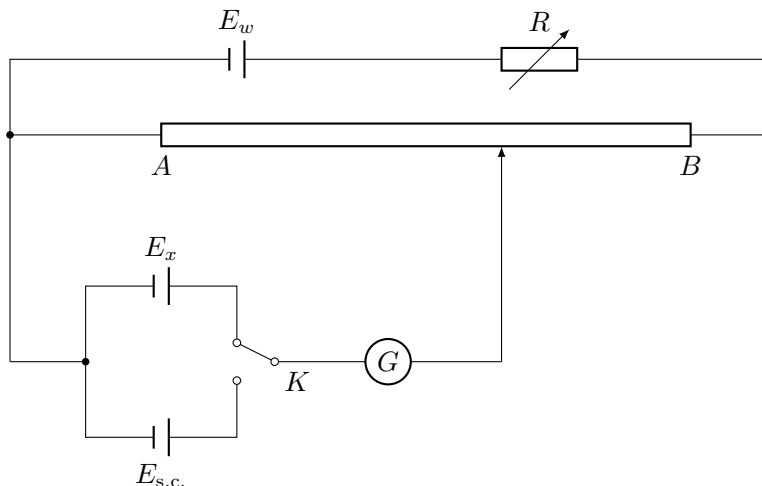
虽然 ε_- 和 ε_+ 的值难以测量,但我们在**6D**中将介绍电极电势,以此将 ε 转化为一个可测的常量.

6C.4 电动势的测定¹²

Poggendorff对消法测电动势

可逆电池的电动势不能直接用电压表来测定.使用电压表读数时,回路中有一定的电流,这使得此时的电池并不是可逆电池,并且测得的也只是电池的正负极电压而非其电动势.因此,测定可逆电池的电动势需要在几乎没有电流通过的情况下进行.

¹²本节内容仅需了解即可,不必掌握.



Poggendorff对消法就是依据上述条件设计的测定电源电动势的方法,其电路图如上所示.我们现在来介绍其具体步骤.

Solution.

工作电源 E_w 在均匀的电阻丝 AB 上产生均匀的压降(这可以由欧姆定律得出).

首先将开关 K 打到上端,使得待测电源 E_x 接入电路.调节 AB 上的滑动点,使得灵敏电流计 G 的示数为0.记此时滑动点的位置为 X ,则由于电流 $I = 0$ 而 E_x 的电动势与 AX 上的电压相等.

现在将开关 K 打到下端,使得标准电源 $E_{s.c.}$ 接入电路.同样调节滑动电使 G 的实数为0,记此时滑动点的位置为 P .这样, $E_{s.c.}$ 的电动势与 AP 上的电压相等.

考虑上半部分电路的欧姆定律,有

$$E_x = U_{AX} = I_w R_{AX} = I_w \rho \frac{\overline{AX}}{S}$$

$$E_{s.c.} = U_{AP} = I_w R_{AP} = I_w \rho \frac{\overline{AP}}{S}$$

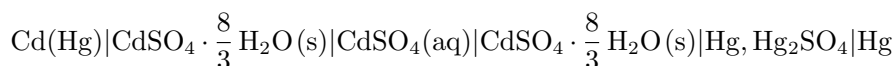
其中 ρ 为电阻丝的电阻率, S 为其横截面积.这样就有

$$E_x = \frac{\overline{AX}}{\overline{AP}} E_{s.c.}$$

测定相关的长度,就可以由标准电池的电动势得到待测电池的电动势.

Weston标准电池

我们在Poggendorff对消法中需要一个电势已知的标准电池.常用的标准电池是**Weston标准电池**,可以表示如下.



电池的负极为镉汞齐,正极是Hg与Hg₂SO₄的混合糊状物.为了正极与导线更好接触,在正极下再置入一层Hg单质.正极和负极表面均覆盖有CdSO₄· $\frac{8}{3}$ H₂O(s),然后用CdSO₄饱和溶液连接两极.

电池的电动势是稳定的,并且只与镉汞齐中Cd的活度有关,而Cd的活度在一定温度下是定值.因此,Weston标准电池的电动势只与温度 T 有关.根据温度查阅相关数据即可得出其电动势.

6D 电化学势与电极电势

氧化还原反应中的半反应和电池的电极让我们可以单独地对一个氧化还原电对进行研究.正如物质有其氧化性强弱之分,电极的电势也有高低之分.在研究电极的电势之前,我们需要引入电化学势这一概念对电极作更深刻的了解.

6D.1 电化学势

电化学势

一直以来,我们研究的系统中所有组分均为电中性的.而在电池中,大部分粒子都是带电粒子,这意味着它们的转移与变化不仅与它在某一处化学势 μ 有关,也与该处的电势 ϕ 有关.因此,我们需要综合考虑上述两种情形,并由此定义**电化学势**.

Definition 6D.1.1 电化学势

带电粒子 i 在 α 处的**电化学势** $\bar{\mu}_i^\alpha$,定义为 i 在此处的摩尔电势能与化学势之和,即

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

其中 μ_i^α 为 i 在 α 处的化学势, z_i 为 i 的电荷数, F 为Faraday常数, ϕ^α 为 α 处的电势.

我们现在来说明这一定义(即简单相加)的合理性.

Derivation.

我们考虑将物质的量为 dn_i 的带电粒子 i 从系统的 α 处移动到系统的 β 处.系统的Gibbs自由能变化为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$$

这一过程做的电功(注意功的符号,正电荷从电势低处移向电势高处时系统做负功)为

$$\delta W_e = -\Delta\phi dQ = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i e N_A dn_i = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i F dn_i$$

根据**3E.2.2**,如果 $dG < \delta W_e$,那么这一转移就是自发的,即

$$\mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta < \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

因此,我们把 $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ 定义为 i 在 α 处的电化学势,并由此可得等温等压下带电粒子 i 总是向电化学势小的地方迁移.因此,在研究含有带电粒子的系统时,我们可以用电化学势代替原来的化学势对系统的热力学性质进行研究.

由此,我们可以得出与4B.3.4相似的结论.

Definition 6D.1.2 含带电粒子的多组分体系自发变化的方向

等温等压下的多组分封闭体系中,任意组分总是从电化学势大的地方转移至电化学势小的地方,直到该组分在系统各处的电化学势相等.

我们现在再次考虑两种金属接触时产生接触电势的现象.尽管我们已经知道,两种金属的界面两侧确实存在电势差,但电压表测得的数据却是0.对于这一点,我们给出以下结论.

Theorem 6D.1.3 电压的实际测定值

电压表(包括其它用电路方法测定电压的手段)实际上测定的是两点之间电子的电化学势之差,两者之间成正比例关系,比例系数为Faraday常数 F .

Proof.

如果我们希望用电压表测定 a, b 两点之间的“电压”,就会把电压表接在 a, b 两点之间.由于我们使用的是导线,因此电压表实际上接受的是两端导线内的电势差.

在导线分别与两点的界面上,电子的电化学势相等,即

$$\bar{\mu}_e^a = \bar{\mu}_e^{a'} \quad \bar{\mu}_e^b = \bar{\mu}_e^{b'}$$

其中 $\bar{\mu}_e^{a'}$ 为电压表所连导线的电子的电化学势, $\bar{\mu}_e^{b'}$ 同理.根据电化学势的定义有

$$\bar{\mu}_e^{a'} = \mu_e^{a'} - F\phi^a \quad \bar{\mu}_e^{b'} = \mu_e^{b'} - F\phi^b$$

而导线的材料相同,即 $\mu_e^{a'} = \mu_e^{b'}$,因此

$$\phi^b - \phi^a = \frac{(\mu_e^{b'} - \bar{\mu}_e^{b'}) - (\mu_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{a'})}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{b'}}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^a - \bar{\mu}_e^b}{F}$$

由此,我们可以知道尽管电压表理论上测定的是两点的电压,但由于材料不同而造成的界面电势存在,电压表实际上测定的是两点电子的电化学势之差.

由于相同的原因,其它使用电路学原理测定电压的方法事实上都是测定电子的电化学势之差.只不过在物理的范畴中,通常不考虑电子在不同材料中的化学势之差.此时,电化学势差与电势差成正比例关系,因此我们说电压表测定的是两点的电压.

我们以Ti和Au接触为例.电子在两种金属中的化学势,可以由其逸出功¹³定性判断.Ti的逸出功为4.33 eV,而Au的逸出功为5.10 eV.由于Au中的电子更难被移出,因此电子在Au中的化学

¹³源于Albert Einstein对光电效应的解释,即电子从固体内部移到固体外部所必需的最小能量.固体的逸出功与其Fermi能级密切相关.

势更低.当两者接触时,电子发生转移,直至各处的 $\bar{\mu}_e$ 相同.此时尽管 $\phi^{\text{Ti}} < \phi^{\text{Au}}$,电压表却无法给出这一电势的具体值,而只能给出电子的电化学势之差.

由此,我们可以更明确地定义电极电势的概念.

6D.2 电极电势

电极电势

正如**6D.1.3**所述,只要知道电极的电化学势,就可以知道它们组合形成的电池的电动势,进而与我们在**6C**的内容联系起来.

然而,化学势和电势的绝对值都是无法得知的,这意味着电化学势亦不能被直接量度,只能通过具体电池的电动势间接地推定.如果确定一个**标准电极**,就能由电极与这一标准电极所组成电池的电动势衡量其电极的电化学势,即**电极电势**.

Definition 6D.2.1 电极电势

电极的**电极电势**即与标准电极组成电池的电动势.以标准电极为阳极,该电极的电极电势与组成电池电动势符号一致.

按照IUPAC于1953年的建议,采用**标准氢电极(SHE)**作为标准电极,这一建议得到了广泛地承认和应用.SHE的由镀铂黑的铂完全浸入活度 $a = 1$ 的 H^+ 溶液,然后不断向其表面鼓入分压为 p^\ominus 的 H_2 所制成的电极¹⁴.

以 Cu^{2+}/Cu 电极为例,电极由Cu单质浸入活度 $a = 1$ 的 Cu^{2+} 溶液,其电极电势

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.334 \text{ V}$$

即用此电极与SHE构成的电池的电动势为0.334 V.对于任意两个电极形成的电池,其电动势即两个电极的电极电势之差.我们将在**6D.3**中证明这一点.

实际情况中,虽然标准氢电极的精确度很高,但它对使用条件要求十分严格,制备和纯化步骤也十分复杂.因此,实际测定时往往使用二级标准电极.**甘汞电极**就是一种常用的二级标准电极.将少量Hg置于容器底部,加少量由Hg, Hg_2Cl_2 和饱和KCl溶液制成的糊状物,再用含有饱和的 Hg_2Cl_2 的KCl溶液装满器皿.用Pt丝连接底部的Hg,就制成了甘汞电极.

甘汞电极的电极电势与KCl溶液的浓度有关,具体数据可以查阅手册得知.

电极反应的Nernst方程

既然电动势能被写作两个电极的电极电势之差,那么电动势的Nernst方程也应当对应电极电势的Nernst方程.

¹⁴选择铂黑是因为 H_2 不导电,需要用合适的金属将其吸附后再建立 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的平衡,而最佳的材料为镀有铂黑的铂.

Derivation.

考虑氧化还原电极,假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$.假定此电极作为阴极,根据Nernst方程,它与SHE形成的电池电动势满足

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}_2}^{\frac{\nu}{2}}}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}^+}^\nu} = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

这是因为SHE中 H_2 和 H^+ 的活度均为1.由于上述 E 和 E^\ominus 均是相对SHE的电动势,因此就是电极电势.我们把上式改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

这就是电极反应的Nernst方程.

Theorem 6D.2.2 电极反应的Nernst方程

对于氧化还原对 Ox/Red 构成的电极,若其半反应为 $\text{Ox} + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}$,则电极电势满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

其中 a_{Ox} 和 a_{Red} 为两种物质的活度.

Definition 6D.2.3 标准电极电势

对于氧化还原对 Ox/Red 构成的电极,其标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus$ 即半反应中所有物质处于标准态时的电极电势,也满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F}$$

这里的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是 Ox 作为氧化剂氧化 H_2 得到 H^+ 和 Red 的标准反应Gibbs自由能变.

从电化学势的角度考虑这一问题,亦可以导出相同的结论.

Derivation.

我们考虑氧化还原电极.假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$.

由于电荷总是守恒的,因此半反应前后粒子的电势能不变,因此电化学势仅与化学势有关.于是在发生上述半反应时,我们可以将化学平衡的条件应用于此,即平衡时反应两边的物质的电化学势相同.这就有

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}^1 + \nu \bar{\mu}_e^1 = \bar{\mu}_{\text{Red}}^1 \quad (1)$$

即

$$\bar{\mu}_e^1 = \frac{\bar{\mu}_{\text{Red}}^1 - \bar{\mu}_{\text{Ox}}^1}{\nu} \quad (2)$$

上标l表示溶液.虽然单独的电子在溶液中实际上并不存在,但引入上述定义作为状态函数是合理的(我们只不过是把总的平衡拆写为上述形式).进一步改写上式,假定溶液的电势为 ϕ^l ,就有

$$\bar{\mu}_{\text{Red}}^l = \mu_{\text{Red}}^l + z_{\text{Red}}F\phi^l \quad \bar{\mu}_{\text{Ox}}^l = \mu_{\text{Ox}}^l + z_{\text{Ox}}F\phi^l \quad (3)$$

又因为电荷守恒,于是可得 $z_{\text{Ox}} - \nu = z_{\text{Red}}$,于是

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^l - \mu_{\text{Ox}}^l}{\nu} - F\phi^l \quad (4)$$

我们考虑将化学势与标准状态的化学势联系起来,则有

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^l \quad (5)$$

同时,电子在溶液相和电极的固相也应当达到平衡,即

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^s = \bar{\mu}_{\text{e}}^l = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^l \quad (6)$$

上标s代表固相电极.根据**6D.1.3**,该电极的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ (即与SHE形成电池的电动势)满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \phi^{\text{Ox/Red,s}} - \phi^{\text{SHE,s}} = \frac{\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{SHE,s}} - \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Ox/Red,s}}}{F} \quad (7)$$

由于我们一般使用盐桥连接两种溶液以消除液接电势,于是

$$\phi^{\text{SHE,l}} = \phi^{\text{Ox/Red,l}} \quad (8)$$

将(6)(8)代入(7)中可得

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \frac{1}{F} \left(\frac{\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}^+}}{2} + \frac{\mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \mu_{\text{Red}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \quad (9)$$

由于SHE的 H_2 和 H^+ 均处于标准态,因此(9)中

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \quad \mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} \quad a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1 \quad (10)$$

因此(9)可以改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = -\frac{1}{\nu F} \left(\mu_{\text{Red}}^{\ominus} + \nu \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \frac{\nu}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right) + \frac{1}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (11)$$

(11)的第一项的括号内即为Ox氧化 H_2 得到 H^+ 和Red这一反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}$.因此,第一项整体即为我们所定义的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$,于是就有

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (12)$$

我们得到了与前面完全一致的结论.

6D.3 标准电极电势与Nernst方程的应用

由电极电势计算电池电动势并判断反应方向

由 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 可以计算反应的标准电动势,进而得出反应的平衡常数,并判断反应的进行方向.

Exercise E.6D.1

已知 $T = 298.15 \text{ K}$ 下有

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V} \quad \varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$$

1 求 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为阳极, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 作为阴极组成原电池的标准电池电动势.

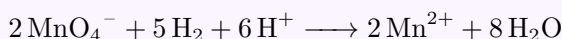
2 求反应 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 的标准平衡常数 K^{\ominus} .

为了解决这一问题,我们先需要明确电极反应中 H^+ 的状态.事实上,E.6D.1中的两个反应均是在酸性条件下进行的,为了符合6D.2.3中所有物质处于标准态的定义,这里的 H^+ 也应当处于标准态,尽管它在氧化还原电对中并没有出现.一般而言,如果可以判断半反应发生的酸碱条件,则半反应中对应的 H^+ 或 OH^- 也处于标准态.在其它情况下,也会特别说明给出的标准电极电势是酸性条件下还是碱性条件下的.

我们现在先来解决第一个问题,即求电池的标准电动势.

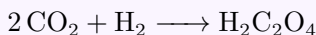
Solution.

根据6D.2.3, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V}$ 意味着 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与SHE构成的电池的标准电动势为 $E_1^{\ominus} = 1.51 \text{ V}$.根据6C.2.1Nernst方程,反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} = -\nu_1 F E_1^{\ominus} = -\nu_1 F \varphi_{\text{right}}^{\ominus}$.下标right表示这一电极作为阴极(在电池表示中写在右边), ν_1 为这一反应转移的电子的计量数.

同样地, $\varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$ 意味着反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} = -\nu_2 F E_2^{\ominus} = -\nu_2 F \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$.

因此对于题设的反应,根据Hess定律可得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus} &= \frac{\nu}{\nu_1} \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} - \frac{\nu}{\nu_2} \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} \\ &= \nu F (\varphi_{\text{left}}^{\ominus} - \varphi_{\text{right}}^{\ominus}) \end{aligned}$$

再根据Nernst方程,这一电池的标准电动势

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}}{\nu F} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

代入题中的数据可得

$$E^{\ominus} = 2.00 \text{ V}$$

上面的推导过程对任意两个电极组成的电池都是适用的.由此,我们可以得出下面的结论.

Theorem 6D.3.1 任意电池的电动势

任意电池的标准电池电动势等于其阴极与阳极的标准电极电势之差,即

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

推而广之,任意电池的电动势等于其阴极和阳极的电极电势之差,即

$$E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}}$$

后面的推广也是易证的,只需在上面的推导过程中把 φ^{\ominus} 换成对应组成下的 $\varphi, \Delta_r G_m^{\ominus}$ 换成对应组成下的 $\Delta_r G_m$ 即可.不论是否是标准态,Hess定律和Nernst方程都成立.

知道标准电池电动势后,计算对应反应的热力学数据就十分容易了.

Solution.

根据6C.2.1有

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = 1.2 \times 10^{338}$$

反应的平衡常数十分大,这意味着这个反应进行得很彻底.

Hint.

如果在普通的计算器上直接计算上式,则会由于数据太大而报错.因此,我们需要将科学计数法的底数和指数分开计算.

我们假定最终的答案为 $a \times 10^b$,其中 $1 \leq a < 10, b$ 是整数.于是

$$\exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = a \cdot 10^b$$

两边对10取对数即可得

$$\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT} \cdot \lg e = b + \lg a$$

因此, b 就等于左边的式子向下取整, $\lg a$ 就等于左边的式子与 b 之差.

简单的计算表明此时左边的式子等于338.07,因此

$$a = 10^{0.07} = 1.2 \quad b = 338$$

于是就可以得出最终的答案.

上述这一反应实际上就是 MnO_4^- 氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应,而前者对应的电极电势高于后者,因此反应正向进行的程度非常大——这也意味着 MnO_4^- (在酸性条件下)的氧化性强于 CO_2 (对应的还原产物为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).因此,电极电势也可以作为氧化性的量度.

Theorem 6D.3.2 电极电势与氧化性

物质作为氧化剂对应的半反应的电极电势越高,该物质的氧化性越强.

物质作为还原剂对应的半反应的电极电势越低,该物质的还原性越强.

这一结论可以容易地由6D.3.1和6C.2.1推知. φ 越高,一种物质作为阴极(即作为氧化剂)与其它物质组成电池的电动势 E^\ominus 越大, $\Delta_r G_m^\ominus$ 就越大,表明这一氧化反应容易发生,即该物质的氧化性强.还原性亦是同理.

上面的结论启示我们可以通过列表来方便地判断各物质氧化性或还原性的大小.这就是各种化学书附录中常见的**标准电极电势表**(一般分为酸性和碱性两张表).查阅此表,不仅能获知各种电极的标准电极电势,还能根据它们的顺序方便地比较各物质氧化性和还原性.

pH的测定

理论上,想要测定某溶液的pH,只需将标准氢电极中的溶液换成待测溶液后测定其电极电势,就可以根据Nernst方程求出此时的pH.然而,如前所述,由于标准氢电极对条件的要求较高,因此实际情况中更多地采用玻璃电极测定.

玻璃电极的主要部分是一个玻璃泡,泡的下半部是对 H^+ 有选择透过的玻璃薄膜,泡内装有一定浓度的HCl溶液,其中插入一支Ag-AgCl电极(称为**内参比电极**),这样就构成了玻璃电极.将玻璃电极浸入待测溶液中,测定其电动势 φ ,溶液的pH与 φ 满足

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \varphi^\ominus - \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

其中 φ^\ominus 为玻璃电极浸入 $a_{\text{H}^+} = 1$ 的 H^+ 溶液时的电极电势.这取决于玻璃电极的具体组成.实际操作中,常配制已知pH的缓冲溶液,将玻璃电极浸入后按上式校准,从而简化操作,不必再测量 φ^\ominus .

由玻璃电极和外参比电极(例如甘汞电极等),以及特制的测定电势的装置构成的测定pH的仪器就是**pH计**.你也许在以后的实验中会经常地用到这样的仪器,它兼顾了一定的准确性和便捷性.

Derivation.

玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的,与待测溶液的pH无关.它之所以能测定溶液pH,是由于两侧 H^+ 活度不同而造成了玻璃膜上产生膜电势.膜的结构大致如下.

内参比电极		标准溶液		内溶胀层		干玻璃		外溶胀层		待测溶液
		$a_{H^+,in}$		$a'_{H^+,in}$				$a'_{H^+,out}$		$a_{H^+,out}$

溶胀层是由于溶液中的 H^+ 与玻璃中的阳离子(如 Na^+)交换而形成的.达成平衡后,溶胀层中的金属离子基本全部被 H^+ 替换,因此 $a'_{H^+,in} = a'_{H^+,out}$.我们考虑内外溶液与各自接触的溶胀层的接界电势,有

$$\varphi_{in} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a'_{H^+,in}}$$

$$\varphi_{out} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,out}}{a'_{H^+,out}}$$

其中 ϕ 是与玻璃膜性质有关的常数.对于同一玻璃膜,两侧的 ϕ 应当相同.这样,膜电势

$$\varphi_{mem} = \varphi_{out} - \varphi_{in} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a_{H^+,out}}$$

总的电极电势即为

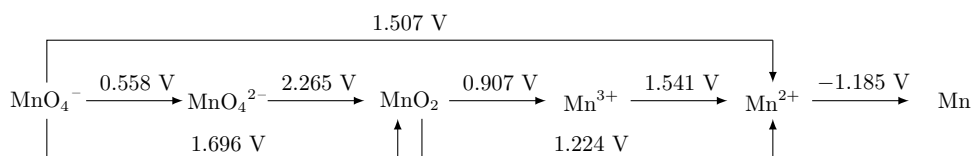
$$\varphi = \varphi_{ref} + \varphi_{mem} = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+,out}}$$

其中,由于标准溶液的 a_{H^+} 为恒定值,因此内参比电极的电极电势 φ_{ref} 和后面的 $\frac{RT}{F} \ln a_{H^+,in}$ 均为定值,将其合并即可得到 φ^{\ominus} .

Latimer图和Frost图

一种元素可能具有多个氧化态,这些不同氧化态的物质相互转化时对应的的电极电势也有所不同.Latimer图把同种元素不同氧化态间的标准电极电势按照氧化数由高到低的顺序排成图,可以方便地分析元素处于各氧化态时的氧化还原性质.

我们以Mn在酸性条件下的Latimer图为例介绍其用法.

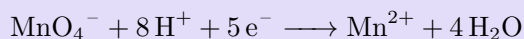


Theorem 6D.3.3 Latimer图的画法

绘制Latimer图按照以下规则.

1. 各个物质按照目标元素的氧化数从高到低依次从左向右排列.

2. 箭头上的电位表示含有该箭头两端物质对应半反应的标准电极电势,如上图中的 MnO_4^- 指向 Mn^{2+} 的箭头上的1.507 V代表半反应



的标准电极电势为1.507 V.

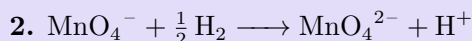
3. Latimer图有酸式和碱式的区别,分别对应酸性条件下和碱性条件下的标准电极电势.除了电极电势会因pH改变而改变外,对应氧化态的物种也会因酸碱性的改变而改变.例如,碱性条件下Mn的Latimer图中 Mn^{II} 对应的物种是 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 而非 Mn^{2+} .

我们现在来简要介绍,Latimer图除了查阅标准电极电势以外的其它功能.

Theorem 6D.3.4 Latimer图的功能

Latimer图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.电极电势越低,低价态的物质越容易被氧化;电极电势越高,高价态的物质越容易被还原.这与6D.3.2的结论一致.
2. 从相邻电对的电极电势求另一电对的电极电势.我们以 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的电极电势为例,考虑反应



可以看到 $1 = 2 + 3$,即 $\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus$.于是有

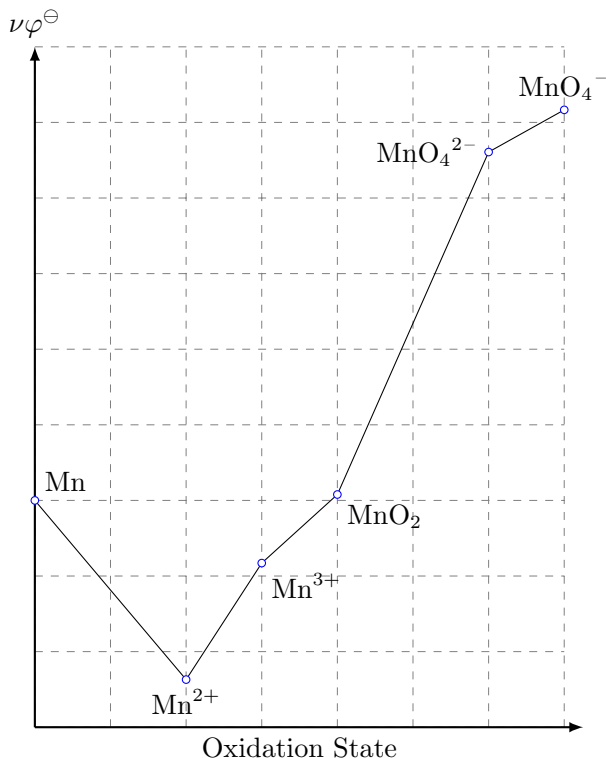
$$\varphi_1^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus}{\nu_1 F} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus}{\nu_1 F} = \frac{\nu_2 \varphi_2^\ominus + \nu_3 \varphi_3^\ominus}{\nu_2 + \nu_3}$$

代入数据即可求得.一般地,对于指向同样起始物质和终点物质的箭头(一个或数个),都有 $\sum \nu_i \varphi_i^\ominus$ 为定值.其中 ν_i 为各个箭头对应反应转移电子的计量数(需要注意目标元素守恒), φ_i^\ominus 则为对应的标准电极电势.

3. 判断歧化/归中反应的可能性.对于一个物种X,记它左边的电势为 $\varphi_{\text{left}}^\ominus, \varphi_{\text{right}}^\ominus$.如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus > \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么左右两边的物质会发生归中反应生成X;如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus < \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么X会发生歧化反应生成两边的物质.

以上图为例,不难发现在此条件下 MnO_4^{2-} 会歧化生成 MnO_2 和 MnO_4^- ,而 Mn^{3+} 和Mn则会归中生成 Mn^{2+} .

为了更直观地判断各氧化态物质的稳定性,我们也可以采用**Frost图**.我们仍以Mn在酸性条件下的Frost图为例介绍其用法.



Theorem 6D.3.5 Frost图的画法

绘制Frost图按照以下规则.

1. 稳定单质(0价状态)处于横纵轴的原点处.
2. 横轴为氧化数,从左至右增大(这与Latimer图正好相反).
3. 纵轴为氧化数 ν 与该物质和0价单质的电极电势 φ^\ominus 的乘积.

Frost图事实上可以看作Latimer图的图形版.我们现在简要介绍其功能.

Theorem 6D.3.6 Frost图的功能

Frost图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.标准电极电势越高,连接两个物质的直线的斜率越大;标准电极电势越小,连接两个物质的直线的斜率(可以为负值)越小.

这一点可以由Frost图的定义和简单的Nernst方程的应用而得出.

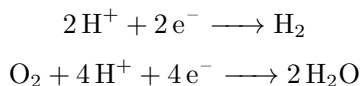
2. 判断歧化/归中反应的可能性.图线上凸处的物质易发生歧化,下凹处的物质的两边易发生归中而得到该物质.

这一点可以由1.和6D.3.4中的3.共同得出.

$\varphi - \text{pH}$ 图(Pourbaix图)

我们在前面已经提到,大多数半反应的电极电势与pH密切相关.如果把这些反应的电极电势与pH绘制成图,就可以方便地判断一定的pH条件下各种电极反应进行的顺序.

我们以Fe-H₂O体系为例,假定体系中除了H⁺(以及与此相关的OH⁻)外的所有物质均处于标准态.首先是H₂O本身对应的两个电极反应,即

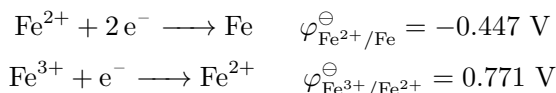


考虑电极反应的Nernst方程有

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = (-0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 = (1.229 - 0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \end{aligned}$$

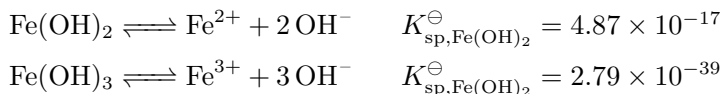
这一关系即使在碱性条件下也是成立的.你可以自行验证之.

现在再来考虑Fe, Fe²⁺和Fe³⁺之间的转化.我们有



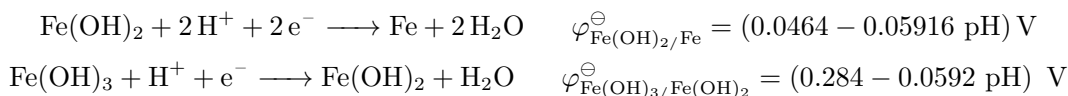
这两个电极电势都是与pH无关的.在图中,它们呈现为水平的直线.

在碱性条件(或酸性没那么强的条件)下, Fe²⁺和Fe³⁺分别会转化成各自对应的氢氧化物.考虑到



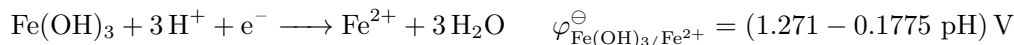
这两个反应不是氧化还原反应,因此在图中呈现为竖直的直线.由于各物种(除了OH⁻)均处于标准态,因此上述反应分别对应的pH为5.844和1.148.

再来考虑Fe, Fe(OH)₂和Fe(OH)₃之间的转化.有了前面的经验,你可以很容易地写出

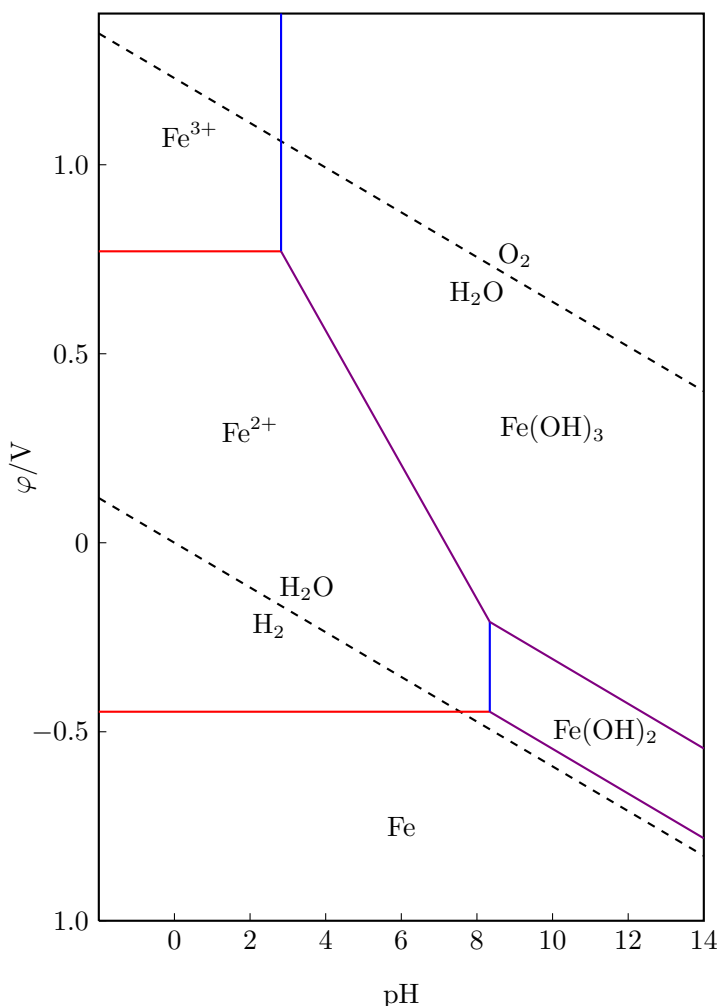


尽管这些反应大多数时候在碱性条件下进行,但我们仍把反应物写为H⁺方便讨论.

以及,由于Fe(OH)₂和Fe(OH)₃存在的pH范围不同,于是还有Fe²⁺与Fe(OH)₃之间的转化,即



于是就可以画出Fe-H₂O体系的 φ -pH图,如下所示.



如果给定 Fe^{2+} , Fe^{3+} 等的活度, 那么图线可能发生平移.

我们现在来简要介绍一下 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能.

Theorem 6D.3.7 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能

$\varphi - \text{pH}$ 图主要用于判断某 pH 条件下的氧化还原反应发生的可能性: 如果图线 a 在一定 pH 条件下高于图线 b , 那么 a 上方对应的氧化态物质 $\text{Ox}(a)$ 会与 b 下方对应的还原态物质 $\text{Red}(b)$ 发生反应.

例如, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的线高于 Fe^{2+}/Fe 的线, 说明标准态下 Fe^{3+} 可以氧化 Fe 生成 Fe^{2+} .

又如, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 的线低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的线, 说明标准态下 O_2 可以氧化 Fe^{2+} 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

随着体系不同, $\varphi - \text{pH}$ 图也可能发生形式上的改变, 但核心思想是相同的.

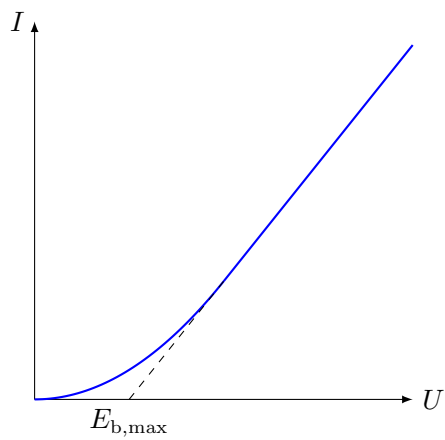
6E 电解与极化作用

我们在前面主要讨论了原电池,而并没有涉及化学电池中另一重要的类别——电解池.理论上,只需给电池外加大于其电动势的电压,就能使其变为电解池,而实际操作中往往要外加比理论值大得多的电压.这是由于电极的极化作用所致.本节,我们就来详细讨论电解池以及极化作用的原理.

6E.1 分解电压与极化作用

分解电压

我们以Pt电极电解HCl水溶液为例.调节施加的电压 U ,测定对应的电流 I ,得到电解时的 $U - I$ 曲线,如下图所示.



开始施加外电压时,尚没有 H_2 与 Cl_2 生成.继续增大外电压,在电极上开始有 H_2 与 Cl_2 生成,并形成与外加电压方向相反的原电池,从而形成反电动势.

Definition 6E.1.1 反电动势
电解时,电解产物附着在电极上产生的与外加电压方向相反的电势差 E_b 称为反电动势.

在产生气体的初期,电极上生成的 H_2 和 Cl_2 会由于浓度太低而直接向溶液扩散.只有当电压达到一定值时, H_2 和 Cl_2 的分压增大到与大气压相等,反电动势 E_b 达到最大值 $E_{b,max}$ (H_2 和 Cl_2 的分压至多与大气压相等),然后 H_2 和 Cl_2 就会从溶液中逸出.此后,电流满足欧姆定律,有

$$U - E_{b,max} = IR$$

因此电流 I 与外加电压 U 呈线性关系.由此不难知道,将 $U - I$ 图线的直线部分反向延长后与 U 轴的交点即为 $E_{b,max}$.

Hint.

实际上,上面的 $E - I$ 图没有十分精确的理论意义,由图得出的分解电压也并不十分精确,实验的重现性也并不好,但这一实验仍有相当的价值.

Definition 6E.1.2 分解电压

使给定电解过程连续稳定进行所必须施加的最小外加电压称为**分解电压**,即上文所说的 $E_{b,\max}$.

理论上,分解电压应当等于对应的原电池的可逆电动势 E_{rev} 然而,实验表明,用Pt电极电解几种酸或碱的溶液(产物为 H_2 和 O_2),分解电压都在1.7 V左右,这远高于理论电动势1.23 V.这也表明实际过程是在不可逆的条件下进行的.我们在下一小节就将讨论这一现象产生的原因.

极化与超电势

我们已经知道分解电压总是与理论的可逆电动势有差异.这是由于**电极的极化**所致.

Definition 6E.1.3 极化

在有电流通过时,电极的电势对理论值的偏离称作**极化作用**.

为了定量地描述极化现象,我们将电极电势的实际值对理论值的偏离称作**超电势**.

Definition 6E.1.4 超电势

把某一电流密度下电极的实际电势 φ_{re} 与理论电势 φ_{id} 之差称作电极的**超电势**,记作 η .

一般而言,电极的极化作用主要是由浓差极化和电化学极化造成的,超电势也主要由这两种效应贡献.我们先来讨论浓差极化.

浓差极化主要是电解时电极附近溶液和其余部分(远离电极的部分)浓度不同导致的.例如,用Cu电极电解 CuCl_2 溶液时,在阴极消耗 Cu^{2+} 的速率如果快于 Cu^{2+} 向阴极迁移的速度,那么电极附近的 Cu^{2+} 浓度就将降低,从而与远处的溶液形成电势差.

Definition 6E.1.5 浓差极化

浓差极化是指电极反应足够快速使得电极附近反应物浓度低,与溶液本体产生明显浓度差异而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

Hint.

从定义上说,浓差极化**6C.3.1**的双电层是不同的概念.但似乎一些教材认为剧烈搅拌可以削弱扩散层从而减少浓差极化.总之,这两个概念有一定相似性,但笔者认为你还是清楚地知道两者应用的场景(浓差极化出现在电解过程中,双电层出现在电极与溶液平衡时).

尽管理论上,只要外加电压大于电池理论的电动势即可发生电解反应,但即使在搅拌得十分完全的情形下也很难做到如此.我们总是需要更高的电压使得电解顺利进行(这在气体参与的电极反应中尤为明显),这主要是由于电极反应大多是分步进行的,如果某一步反应的电子得失不够徐速,就会导致整个反应在电极表面受阻,从而使得电极电势偏离理论电势.我们把这一现象称为电化学极化.

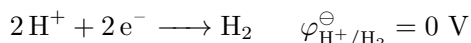
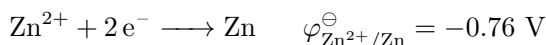
Definition 6E.1.6 电化学极化

电化学极化是指由于电化学反应过程中电子得失不够快速,反应在电极表面受阻而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

因此,电化学极化实际上与我们将在**Chapter 7**中讲到的化学反应动力学有密切的联系.

电极上的竞争反应

我们以含有多种简单阳离子的溶液为例对实际电解过程进行简单的讨论.例如,用Zn电极电解含有 Zn^{2+} 的溶液中,阴极可能发生的反应为



在中性条件下也有 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.41 \text{ V}$,理论上阴极应该发生 H^+ 的还原.然而, H^+/H_2 在Zn上的超电势即使在 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下¹⁵这表明此时 H^+/H_2 实际的电势为 -0.89 V ,而 Zn^{2+} 在Zn上的超电势则较小.因此,此时应当析出Zn.这也是在阴极电镀比H活泼的金属元素,例如Ni,Cd等的原理.

6E.2 电极反应动力学

Butler-Volmer方程¹⁶

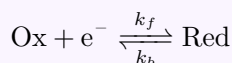
根据基本的电化学知识和化学动力学知识,我们可以推导出超电势 η 与电流密度 i 之间的关系.

¹⁵这一电流密度已经相当小,即使电极面积为 10 cm^2 ,电流也仅有 10 mA .

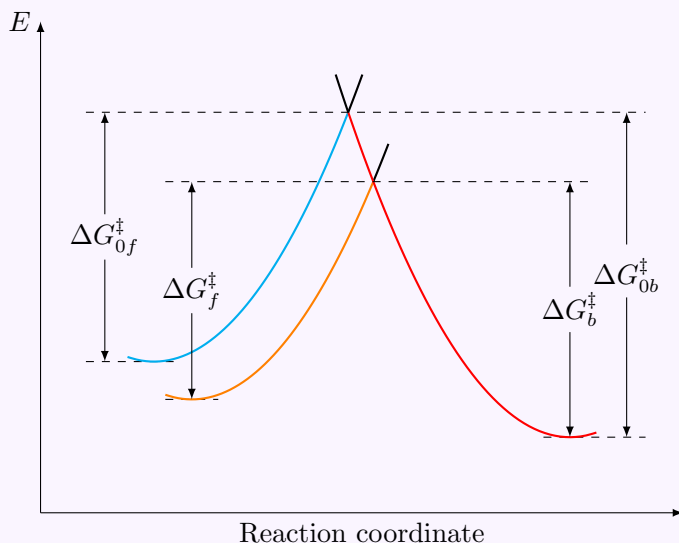
¹⁶本小节内容不必掌握,仅作参考.作为提示,你可以在学习**Chapter 7**后再来学习此方程的推导.

Derivation.

我们从最简单的单电子氧化还原反应开始.考虑反应



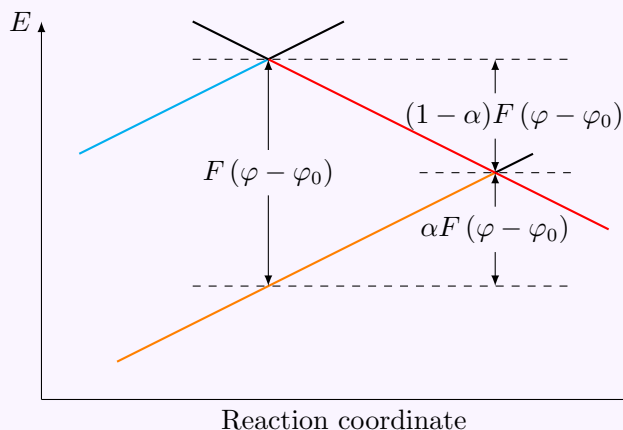
依照过渡态理论,我们可以简单地把这一过程的能量(如果你与读了前面的电化学势一节,就会知道这里的能量事实上指电化学势能)曲线与反应坐标的关系表示如下.



其中蓝线为理论电势(这里的理论电势是Ox和Red浓度一定时的理论电极电势,并非标准状态对应的电极电势.)下Ox与 e^- 的能量,橙线为实际电解的电势下Ox与 e^- 的能量.显然,在理论电势下,反应的历程为蓝线-红线,而在实际电势下,反应的历程为橙线-红线.

我们可以将 e^- 的电势能并入自由能一项,并用处理一般体系的动力学方法处理此体系.

现在将临近过渡态的区域放大,得到下图.



在电势为 φ_0 和电势为 φ 时的,每摩尔电子的能量差为

$$E_{\varphi_0} - E_{\varphi} = N_A \cdot (-e) \Delta \varphi = F(\varphi - \varphi_0)$$

从上图中可以发现即使反应物的能量降低了 $F(\varphi - \varphi_0)$,活化能却并不降低相同的值.定义**转移系数** α 衡量活化能附近反应物和生成物在过渡态附近的斜率(我们将在后面提到其真正的物理定义).当两边斜率相同时, $\alpha = \frac{1}{2}$.这一系数也被称为**对称因子**.因此,根据Eyring方程有

$$k_{f0} = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{0f}^\ddagger}{RT}\right)$$

$$k_{b0} = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT}\right)$$

其中 A_f, A_b 分别为两个反应的指前因子.我们认为指前因子不随电势发生变化.

考虑两张图中不同电势下正逆反应的活化能的差值,有

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_{0f}^\ddagger + F(\varphi - \varphi_0) - (1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0) = \Delta G_{0f}^\ddagger + \alpha F(\varphi - \varphi_0)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_{0b}^\ddagger - (1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)$$

于是再根据Eyring方程有

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{0f}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) = k_{f0} \exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) = k_{b0} \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)$$

理想情况下,在Ox和Red浓度一定时,如果 $\varphi = \varphi_0$,则电极反应达到平衡,此时有

$$k_{f0}c_{\text{Ox}} = k_{b0}c_{\text{Red}}$$

由于电极反应发生在电极的表面上,因此反应速率应当正比于电极的表面积.因此,这里的速率是指单位面积上的反应速率,速率常数 k_f 和 k_b 亦如此.在此时,尽管净电流为0,但电子的转移仍在电极上发生,其电流密度

$$j_0 = \frac{I_0}{A} = \frac{F\Delta n_{e^-,0}}{At} = F\frac{v_{\text{eq}}}{A} = Fk_{f0}c_{\text{Ox}} = Fk_{b0}c_{\text{Red}}$$

这样,实际的电流密度即为

$$\begin{aligned} j &= \frac{I}{A} = \frac{F\Delta n_{e^-}}{At} = F(k_f c_{\text{Ox}} - k_b c_{\text{Red}}) \\ &= F\left[k_{f0}c_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) - k_{b0}c_{\text{Red}} \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)\right] \\ &= j_0\left[\exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)\right] \end{aligned}$$

而 $\varphi - \varphi_0$ 就是我们定义的超电势 η ,因此上式即

$$j = j_0\left[\exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F\eta}{RT}\right)\right]$$

这就是电极反应动力学中一个重要的方程——Butler-Volmer方程.

以上的结论都是在忽略浓差极化时推得的.由此,就有

Theorem 6E.2.1 Butler-Volmer方程

在参与电极反应的物质的浓度一定时,电极的电流密度 j 与超电势 η 满足

$$j = j_0 \left[\exp \left(-\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right) \right]$$

其中 j_0 为交换电流密度,即电极反应平衡时的电流密度. α 为转移系数,其物理意义将在下面进一步说明.

转移系数的物理定义如下.

Definition 6E.2.2 转移系数

转移系数 α ,定义为还原反应活化能 ΔG_f^\ddagger 对电势 φ 在 $\varphi = \varphi_0$ 处的偏导数与Faraday常数之比的负值,即

$$\alpha = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial \varphi} \right) \bigg|_{\varphi=\varphi_0}$$

转移系数的几何意义已经在前面的推导与图示中说明了.对于一般的反应, α 在0.3到0.7左右.

当超电势 $\eta \rightarrow 0$ 时,根据近似 $e^x \sim 1 + x$,可将6E.2.1简化为

$$j = -\frac{j_0 \alpha F \alpha}{RT}$$

这里的负号是由于超电势 $\eta > 0$ 时将发生与原电池电流方向相反的电解过程,因此令此时的电流密度为负值.这也可以由前面的推导看出.

Tafel公式¹⁷

1905年,Tafel研究氢电极的超电势,得出了Tafel公式.

Theorem 6E.2.3 Tafel公式

超电势 η 与电流密度 j 满足

$$\eta = a + b \ln j$$

其中 a 和 b 在一定温度下为常数.

这也可以由Butler-Volmer方程近似得到.

¹⁷Tafel公式是应当记忆的结论,但是其推导则如前面一样也不做要求.

Proof.

首先需要注意的是,氢电极在电解时作为阴极,其超电势 η 为负值(有时也用 η_{Cat} 表示).对于Butler-Volmer方程,当 η 是较大的负值时,可以将第二项忽略,从而有

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$

两边取对数可得

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha F \eta}{RT}$$

于是

$$-\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln j$$

令

$$a = -\frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 \quad b = \frac{RT}{\alpha F}$$

即可得到Tafel公式.由于 α 的值一般在0.5左右,因此 b 的值在一定温度下对于各种反应相差都不大,而 a 则主要取决于具体的反应和电极类型.

阳极的Tafel公式的推导也是类似的,在这里就不再赘述了.

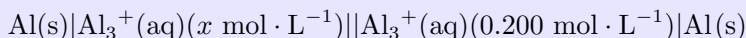
我们再一次声明,以上的结论都是在忽略浓差极化时推得的.对于反应迅速的反应过程,大过电位下将直接到达浓差极化为主的阶段,没有明显的Tafel现象.而对于反应动力学缓慢,具有较大的活化能的反应,可以观察到很好的Tafel关系,此时逆反应几乎可以忽略,也反映了反应的完全不可逆性.氢电极就是这样的一种电极,Tafel公式对其符合得较好.

Ex6 习题

相比于电化学复杂的理论知识,其应用反而比较简单,主要是Nernst方程的应用.

Problem P.6.1

浓差电池是电化学电池中的一种,其电动势取决于物质的浓度差。某铝离子的浓差电池为



测得该电池的电动势 $E = 0.0132 \text{ V}$. 已知 $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus = -1.662 \text{ V}$. 本题的计算结果均保留三位有效数字.

1-1 计算 x 的取值.

1-2 若两极溶液的体积均为 10.0 mL , 计算电池放出 50 C 电量时两极溶液中各自的 Al^{3+} 的浓度.

1-3 往电池负极溶液中加入过量的 NaOH 固体, 然后用 pH 计测得负极溶液中 $\text{pH} = 9.00$, 用电压表测得电池的电动势 $E = 0.275 \text{ V}$. 试计算 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的稳定常数 $K_{\text{稳}}(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$.

1-4 假设 Al_3^+ 与 F^- 形成的配合物只有 AlF_6^{3-} , 现在向1-3的正极溶液中加入一定量的 KF 固体, 使 HF 的分析浓度为 $1.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且此时溶液 $\text{pH} = 4.00$. 计算该电池在室温下的理论电动势. 已知

$$\lg K_{\text{稳}}(\text{AlF}_6^{3-}) = 19.84 \quad K_a(\text{HF}) = 6.6 \times 10^{-4}$$

Solution.

1-1 我们在之前所述的电池都是涉及氧化还原反应的, 而这里的浓差电池却并不如此. 从净结果上看, 只是离子从浓度高的电极移动到了浓度低的电极. 究其原因, 是两边电极的电势不同, $[\text{Al}^{3+}]$ 高的电极电势高, $[\text{Al}^{3+}]$ 低的电极电势低, 从而在前者上发生 Al^{3+} 的还原, 后者上发生 Al 的氧化.

对于题中的电池而言, 右侧是阴极, 其电极电势

$$\varphi_{\text{right}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Al}^{3+}]_{\text{right}}$$

左侧是阳极, 其电极电势

$$\varphi_{\text{left}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\ominus + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Al}^{3+}]_{\text{left}}$$

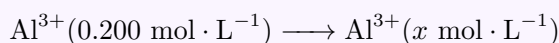
总的电动势即为

$$E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}} = \frac{RT}{3F} \ln \frac{0.200}{x} = 0.0132 \text{ V}$$

代入数据,解得

$$x = 0.0428$$

如果我们将整个过程看作反应



这一反应的 $\Delta_r G_m$ 为

$$\Delta_r G_m = \mu_{\text{left}} - \mu_{\text{right}} = RT \ln \frac{x}{0.200}$$

再根据Nernst方程有

$$\Delta_r G_m = -\nu F E$$

同样可以得到

$$x = 0.0428$$

总结地来看,无论是分别计算浓差电池的各个电极的电势,还是整体地考虑电池电动势,都能得到一致的结果.

1-2 反应传递的电子的物质的量

$$n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{50}{96485} \text{ mol} = 5.18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

对应的 Al^{3+} 浓度的变化

$$\Delta c(\text{Al}^{3+}) = \frac{n(\text{e}^-)}{3V} = \frac{5.18 \times 10^{-4}}{3 \times 10.0 \times 10^{-3}} = 0.0173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

阳极发生氧化反应, Al^{3+} 浓度增加,于是阳极的 Al^{3+} 浓度为

$$c_{\text{left}}(\text{Al}^{3+}) = 0.0601 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

阴极则发生还原反应, Al^{3+} 浓度减少,于是阴极的 Al^{3+} 浓度为

$$c_{\text{right}}(\text{Al}^{3+}) = 0.183 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1-3 不妨设负极此时 Al^{3+} 的浓度为 $[\text{Al}^{3+}]$,于是与1-1同理有

$$\frac{RT}{3F} \ln \frac{0.200}{[\text{Al}^{3+}]} = 0.275 \text{ V}$$

解得

$$[\text{Al}^{3+}] = 2.26 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此体系中的Al几乎全部以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在,即

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 0.0428 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

而 $\text{pH} = 9$ 对应 $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,于是

$$\begin{aligned} K_{\text{稳}}(\text{Al}(\text{OH})_4^-) &= \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} \\ &= \frac{0.0428}{2.26 \times 10^{-15} \times (10^{-5})^4} \\ &= 1.89 \times 10^{33} \end{aligned}$$

1-4 由于 AlF_6^{3-} 的 $K_{\text{稳}}$ 很大,因此可以认为Al几乎全部以 AlF_6^{3-} 形式存在,且由于**1-3**中加入过量NaOH,因此认为 F^- 不水解.于是游离的HF的分析浓度

$$c(\text{HF}) = c_0(\text{HF}) - 6[\text{AlF}_6^{3-}] = (1.50 - 0.200 \times 6) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

于是

$$[\text{F}^-] = \frac{K_a c(\text{HF})}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{6.6 \times 10^{-4}}{6.6 \times 10^{-4} + 10^{-4.00}} \times 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.261 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这样就有

$$\begin{aligned} [\text{Al}^{3+}] &= \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{K_{\text{稳}}(\text{AlF}_6^{3-}) [\text{F}^-]^6} \\ &= \frac{0.200}{10^{19.84} \times (0.261)^6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 9.24 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

于是电池现在的电动势为

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{3F} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{right}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{left}}} \\ &= \frac{298.15 \times 8.314}{3 \times 96485} \ln \frac{9.14 \times 10^{-18}}{2.26 \times 10^{-15}} \\ &= -0.0471 \text{ V} \end{aligned}$$

电动势变成负值,表明电池的电流方向在此时发生改变。

Problem P.6.2

2-1 氢电极的超电势被广泛地研究与讨论.迟缓放电理论认为电化学反应步骤是整个析氢过程的速率控制步,根据这一理论可以推导出表示超电势与电极电流密度之间关系的Tafel公式

$$\eta = a + b \ln j$$

其中 η 为氢超电势(用电极实际电势减去理论电势表示,下同), a, b 均为常数, j 为电极电流密度.现有一金属M,通过设计M与稀酸反应的原电池,测量其不同电流密度下的氢超电

势,拟确定其在Tafel公式中 a , b 的值.

η/V	-0.0741	-0.126	-0.162	-0.182	-0.221
$j/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	1720	4600	9130	13100	27500

直接给出金属 M 的 a , b 的值.若另一金属 N 的 a 值为0.414 V,预测 M , N 与稀盐酸反应的速率快慢(只考虑析氢反应).

2-2 中国科学院长春应用化学研究所提出并论证了通过 $\text{Li}-\text{N}_2$ 可充电电池固氮的可能性,设计了可用于固氮的 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池.其以金属 Li 作为负极,碳布作为正极, LiOTf 的醚溶液作为电解液.

2-2-1 写出该 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池放电时正负极的电极反应方程式.

2-2-2 已知 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池的理论放电电压为0.54 V,碱性水溶液中 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 电池的理论放电电压为3.4 V.分别计算 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池和 $\text{Li}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 电池的比容量(电池能储存的最大电荷量与放电产物质量的比值,单位用 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 表示)与能量密度(电池能储存的最大能量与放电产物质量的比值,单位用 $\text{mW} \cdot \text{h/g}$ 表示).

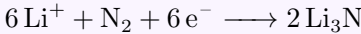
Solution.

2-1 按照题中数据和Tafel公式线性回归可得

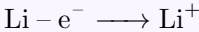
$$a = 0.320 \quad b = -0.0529$$

回忆我们在电极反应动力学中的推导,可以知道超电势的大小实际上衡量了电极反应速率的快慢,其绝对值越大则说明反应速率越慢.这里发生金属的氧化反应,对应的超电势应为负值.由于 N 的 a 值比 M 更大,因此在相同的电流密度下 N 的超电势更小,反应的速率更快.

2-2-1 放电时的净反应应当为 Li 与 N_2 的化合,根据两者的常见氧化态判断,应当生成 Li_3N .注意到电解液为 LiOTf ,因此在电解液中传递的离子为 Li^+ .这样,正极反应即为



负极反应即为



2-2-2 对于 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池而言,1 mol放电产物 Li_3N 对应3 mol电子,于是其比容量

$$C_{\text{Li}-\text{N}_2} = \frac{3F}{M(\text{Li}_3\text{N})} = 2308 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

能量密度

$$\rho_{\text{Li}-\text{N}_2} = \frac{3E_{\text{Li}-\text{N}_2}F}{M(\text{Li}_3\text{N})} = 1246 \text{ mW} \cdot \text{h/g}$$

同样地,对于Li-O₂-H₂O电池而言,1 mol放电产物LiOH对应1 mol电子,于是其比容量

$$C_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} = \frac{F}{M(\text{LiOH})} = 1119 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

能量密度

$$\rho_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} = \frac{E_{\text{Li-O}_2\text{-H}_2\text{O}} F}{M(\text{LiOH})} = 3805 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$$

对于电池而言,比容量和能量密度是十分重要的衡量电池性能的参数.

Chapter 7 化学反应动力学

想象一下:你小心翼翼地把面团塞进烤箱,等待它膨胀成蓬松的面包——但如果你打开烤箱的瞬间,面团就“唰”地变成了焦炭,或者干脆像被施了冰冻咒一样毫无变化,厨房大概会变成灾难现场吧?好在现实中,大多数化学反应都像一位慢性子的老管家,不慌不忙地按照自己的节奏工作.而化学动力学的使命,就是破解这位管家藏在围裙口袋里的“日程表”,搞清楚它为何有时慢吞吞,有时又像被踩了尾巴的猫一样蹿得飞快(比如嘭一声炸开的爆米花).

如果说热力学是化学界的“预言家”,只告诉你“面包最终会不会烤熟”,那么动力学就是那个举着秒表,贴着烤箱玻璃偷看的厨师.它不仅关心反应的终点,更执着于追踪过程中每一个微妙的时间刻度:为什么加一撮酵母能让面团在半小时内膨胀,而不是半年?为什么夏天牛奶变质的速度总让冰箱成为人类最伟大的发明之一?这些看似平常的现象背后,都藏着分子世界速度与激情的故事.

准备好了吗?带上你的好奇心(和计算器),我们要推开一扇新世界的大门了——在这里,时间不再是钟表的滴答声,而是分子们踢踏舞步的节奏,是能量起伏的山丘地图,更是人类掌控物质变换的终极秘籍.祝你好运!

7A 化学反应的速率与速率方程

通常,化学反应的进行总是需要一定时间.有些反应总是进行得很快(例如炸药的爆炸),而有些反应的速度却相当让人着急(比如无催化剂下 N_2 与 H_2 反应生成 NH_3).于是,我们希望用一种普适的量描述化学反应的速率,并且想办法求出速率与各个反应物的浓度的关联.

7A.1 化学反应的速率

我们先从速率如何定义入手学习描述反应速率的方法.

Derivation.

朴素地来看,如果单位时间内产生的产物(或消耗的反应物)越多,那么反应的速率应当越快.不过,由于物质的量 n 是广度量,因此系统的规模会有所影响.因此,我们采用一定时间内某组分浓度的变化衡量反应速率.

于是组分 i 的反应速率 v_i 就满足

$$v_i = \frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

由于反应中各物质的计量数可能并不相同,因此用上面的方法得出的速率也各有差别.回忆我们在热力学中消除这一影响的方法(见5A.1.1),我们可以用反应进度 ξ 代替 n_i .这样就有

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

于是我们可以得到一个统一的速率 $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.结合计量数 ν_i ,就可以得出任意组分的反应速率 v_i .

Definition 7A.1.1 化学反应的速率

(体积不变的均相系统中的)化学反应的速率 v 定义为反应进度 ξ 对时间 t 的变化率与系统体积 V 的比值,即

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

对于非均相系统,常常采用界面浓度 $\sigma_i = \frac{n_i}{A}$ 代替上述推导中的浓度以得出速率.

从上面的推导中很容易得出速率与各物质产生/消耗的速率的关系.

Theorem 7A.1.2 反应速率与各物质生成/消耗速率的关系

反应物 i 的消耗速率(注意这是一个正值)满足

$$-\frac{d[i]}{dt} = -\nu_i v$$

产物 j 的生成速率满足

$$\frac{d[j]}{dt} = \nu_j v$$

7A.2 速率方程与速率常数

速率方程与速率常数

在大部分时候,反应速率都与反应物的浓度密切相关.研究表明,反应速率常常与反应物的浓度的幂次方成正比.例如对于反应 $A + B \longrightarrow C$,反应的速率可能与A和B的浓度分别成正比,即

$$v = k[A][B]$$

这样的将反应速率用各物质的浓度与比例系数联系起来的方程即为反应的速率方程.

Definition 7A.2.1 速率方程与速率常数

化学反应的速率方程是用参与反应的各物质的浓度表示反应速率的方程,即

$$v = f([A], [B], \dots)$$

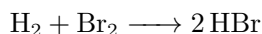
其中 f 为某种函数关系.对于均相气相反应,也常常用分压代替浓度.

如果反应速率与各反应物的浓度的幂次方成正比,即

$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

那么比例系数 k 就称为反应的速率常数.更一般的,出现在速率方程中的各种与浓度无关的常数都可以称作速率常数.

反应的速率方程是由实验测定的,通常与反应方程式没有明显的联系.例如,实验测定反应



的速率方程为

$$v = \frac{k_a [H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{[Br_2] + k_b [HBr]}$$

式中 k_a 和 k_b 为两个不同的速率常数.显然,这一速率方程并不能直接的由反应方程式推出.我们将在之后推导这一反应的速率方程.

速率常数 k 的单位总是转换浓度的乘积为反应速率的单位.例如对于反应 $A + B \longrightarrow C$,假定反应的速率方程为 $r = k[A][B]$,并且用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为浓度单位,那么 k 的单位应当为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.这是因为

$$\underbrace{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}_k \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{[A]} \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{[B]} = \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}_v$$

对于其他反应,亦可以根据类似的量纲分析的方法确定速率常数 k 的单位.

速率方程有很多实际的应用.我们在7B会提到,确定了反应的速率方程和初始时各物质的浓度,就可以知道任意时刻任意物质的浓度.在7C中也会提到,速率方程也可以作为判断反应机理是否合理的重要证据.

反应级数

我们在前面已经提到很多反应的速率方程都具有 $v = k[A]^a[B]^b \cdots$ 的形式.事实上,研究这些式子中浓度的幂次 a, b, \cdots 是十分重要的.我们对其给出**反应级数**的定义.

Definition 7A.2.2 反应级数

如果反应速率对某物质(可以是反应物,也可以是产物)的浓度的幂次成正比,这一幂次就称为反应对该物质的**级数**.

如果反应速率对所有物质浓度的幂次都成正比(即具有 $v = k[A]^a[B]^b \cdots$ 的形式),那么各物质的级数之和称为该反应的**总级数**.

例如,如果某一反应的速率方程为 $v = k[A][B]^2$,那么反应对A的级数为1,对B的级数为2,总反应级数为3.又如果某一反应的速率方程为 $v = k[A]^{\frac{3}{2}}[B]$,那么反应对A的级数为 $\frac{3}{2}$,对B的级数为1,总反应级数为 $\frac{5}{2}$.

对于某些复杂的例子,例如我们上面提到的 H_2 与 Br_2 的反应,这一反应对 H_2 的级数为1,但对于 Br_2 和 HBr 的级数却不明确.

速率方程的确定

由于速率方程很可能与多种物质的浓度都有关系,因此我们最好采取控制变量的方式反别研究可能影响速率的物质.速率方程的确定可以用**隔离法**进行.对于某种反应物,如果其它反应物大大过量,在反应时其浓度就可以视作常数,从而得知速率与某反应物浓度的关系.依次隔离(即使得其余物质大大过量)各个反应物与产物,就可以获知速率方程的大致形式.

我们仍然以反应 $A + B \longrightarrow C$ 为例.如果B大大过量,那么反应的全过程中它的浓度变化都可以忽略,进而近似地视作常数.如果反应的真实速率方程为 $v = k[A]^2[B]$,那么做此近似后就有

$$v = k_{A,\text{eff}}[A]^2 \quad k_{A,\text{eff}} = k[B]_0$$

其中 $[B]_0$ 为B的起始浓度.这样,反应的速率方程就由三级变为二级.我们给这样的反应做出相应的定义.

Definition 7A.2.3 准级数反应与有效速率常数

如果反应中某反应物的浓度特别大时,或者在反应过程中几乎不发生变化时(如催化剂),该

反应物的浓度就可以作为常数处理,该反应物浓度与原速率常数混合为新的有效速率常数 k_{eff} ,反应的总级数就会改变,这种情形称为准级数反应。

例如上面的反应在B大过量时就成为准二级反应.同样地,如果A大过量,那么反应就变为准一级反应,其速率方程为

$$v = k_{\text{B,eff}}[\text{B}] \quad k_{\text{B,eff}} = k[\text{A}]_0^2$$

准级反应的速率方程相对于原来的速率方程更为简单,因此更容易分析和鉴定。

现在,在排除其它物质的影响后,我们需要确定反应对某种物质的级数.我们假定隔离A后反应的速率方程变为

$$v = k_{\text{A,eff}}[\text{A}]^a$$

一种简便的方法是研究反应起始的速率与起始浓度的关系(前者可以通过测定产物生成的速率得到,后者可以通过投料量得到).于是就有

$$v_0 = k_{\text{A,eff}}[\text{A}]_0^a$$

研究指数关系的好办法是取对数,于是对上式取对数就有

$$\ln v_0 = \ln k_{\text{A,eff}} + a \ln [\text{A}]_0$$

这恰好是 $y = ax + b$ 的形式.因此,如果知道不同的 $[\text{A}]_0$ 和对应的 v_0 ,就可以采取线性回归的方式求出 a 与 $\ln k_{\text{A,eff}}$.这种方法也被称为对数图解法。

尽管上述方法对于一般的速率方程十分有效,但仍有一些缺陷.例如,如果反应物也出现在速率方程中,就很难通过初始速率确定它对反应的影响,因为随着反应的进行,它的浓度也会使得反应的速率发生改变(仍然可以参考 H_2 与 Br_2 反应的速率方程,其中 $[\text{HBr}]$ 出现在分母).对于这种情况,我们需要进行更多情况下速率的测定,从而得出速率方程¹。

我们在7B中也会提到另一种拟定反应级数的方式。

¹一般而言,你只需要掌握简单的对数图解法即可(即对于那些多项式形式的速率方程),而对这种复杂的反应则并不要求你从繁杂的数据中得出速率方程的形式。

7B 积分速率方程

如我们前面所述,速率方程事实上是一个关于物质浓度的微分方程,因而可以通过数学方法求解各物质浓度与时间的关系,称为**积分速率方程**.在大多数情形下,这些微分方程都有精确的解析解².我们将在本节讨论常见速率方程及其解,并由此介绍其应用.

7B.1 简单整数级反应的积分速率方程

零级反应

我们从最简单的零级反应入手.零级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑零级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

这是一个再简单不过的微分方程,我们移项可得

$$d[A] = -k dt$$

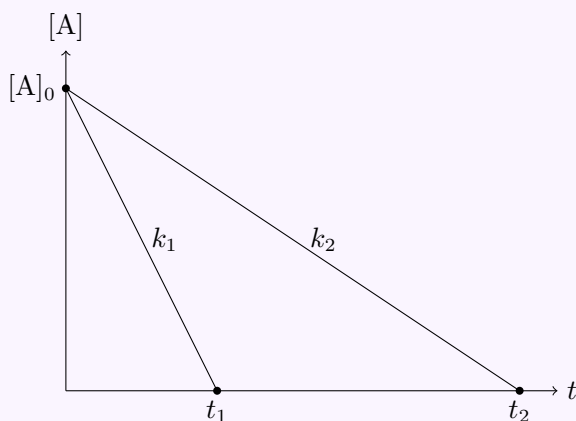
考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

即

$$[A] = [A]_0 - kt$$

这表明 $[A]$ 与时间 t 成一次函数关系. 我们在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



在 A 反应完全后, 反应便不再进行, 保持 $[A] = 0$.

²即有明确函数表达式的解.

Theorem 7B.1.1 零级反应的积分速率方程

对于零级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 - kt$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度.

一级反应

一级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑一级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

考虑起始时间为 0, A 的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x} dx = \ln x$, 于是上式即

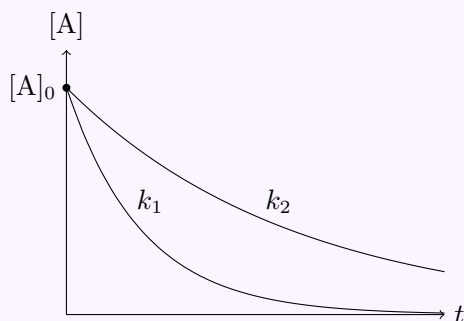
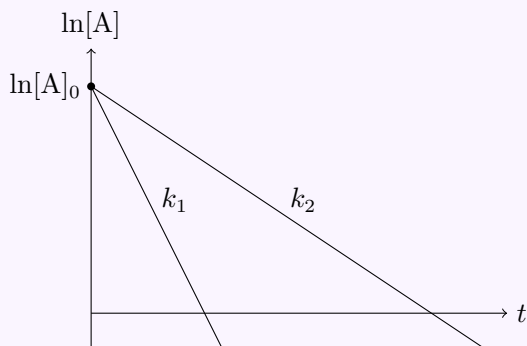
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

即

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

如果将 $\ln[A]$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 $-k$, 截距为 $\ln[A]_0$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现负指数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到,A被消耗的速率随着时间而减缓.

Theorem 7B.1.2 一级反应的积分速率方程

对于一级反应 $A \longrightarrow P$,其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为A的起始浓度.

一级反应的速率的一个重要的指示是半衰期.

Definition 7B.1.3 半衰期

对于某个反应,某反应物浓度降低至原来的一半所用的时间为反应的半衰期,记作 $t_{1/2}$ 或 $t_{\frac{1}{2}}$.

一级反应的半衰期是特殊的.

Derivation.

在7B.1.2的推导中有

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

令 $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{2}$,就可以得到

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

即 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.这表明一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关,仅与速率常数有关.

Theorem 7B.1.4 一级反应的半衰期

一级反应的半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$,是仅与速率常数有关的值.因此,在相同的条件下,反应物浓度每降低一半所用的时间是定值.

我们将在后面看到,除了一级反应外,其余反应的半衰期都是与起始浓度有关的值.因此,有固定的半衰期这一点可以作为判断反应是否是一级的依据.

二级反应

相对而言,二级反应就比较复杂了.我们先讨论由一种反应物生成产物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = - \int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x}$, 于是上式即

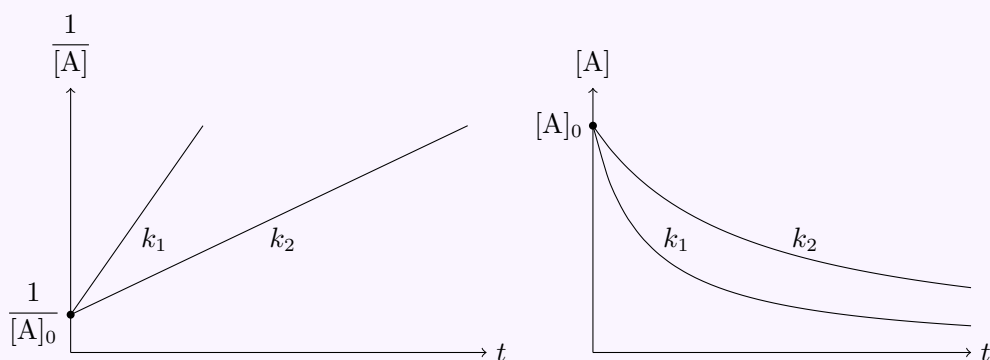
$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt$$

即

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

如果将 $\frac{1}{[A]}$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 k , 截距为 $\frac{1}{[A]_0}$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现倒数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到, A 被消耗的速率也随着时间而减缓, 并且减缓的速度相对一级反应更大.

如果令 $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$, 可得

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

可见二级反应的半衰期与反应物浓度成反比例关系.

Theorem 7B.1.5 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{或} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度. 其半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$$

现在让我们考虑更复杂的情形, 即有两种反应物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = k[A][B]$$

为了统一变量, 不妨令 $\frac{\xi}{V} = x$, 这样根据计量数就有

$$[A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

于是速率方程即

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

上式移项即可得

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

当 $[A]_0 = [B]_0$ 时, 情形与一种反应物类似, 这里不再赘述. 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 为了便于求积分, 我们对左边的式子稍作拆分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx = k dt$$

$t = 0$ 时 $x = 0$, 将上式两端求定积分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

我们将 $[A] = [A]_0 - x$ 和 $[B] = [B]_0 - x$ 代入上式并整理, 就可得

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

因此, $\ln \frac{[B]}{[A]}$ 对时间 t 作图应当得到一条直线.

Theorem 7B.1.6 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

其中 $x = \frac{\xi}{V}$. 上式亦可以写作

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt \quad \text{或} \quad \ln \frac{[B]}{[A]} = ([B]_0 - [A]_0) kt + \ln \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

7B.2 积分速率方程表

一些简单的整数级反应的积分速率方程, 我们已经在7B.1中介绍得比较清楚了. 对于更为复杂的反应, 不过是求解更复杂的微分方程, 这需要你掌握相当高的数学功底和技巧. 因此, 我们在这里仅给出一些反应积分速率方程, 其推导过程(不要求掌握)附在本节之后以供参考.

Theorem 7B.2.1 积分速率方程表

1. 零级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k \quad [A] = [A]_0 - kt$$

2. 一级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

3. 二级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A]^2 \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

4. 二级反应 $A + B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B] \quad \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

5. n 级反应 $A \longrightarrow P (n \geq 2)$

$$v = k[A]^n \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$$

6. 三级反应 $A + 2B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B]^2 \quad \frac{2[P]}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2[P])} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{([A]_0 - [P])[B]_0}$$

一般而言, 掌握前四个就已经足够. 我们现在给出5.和6.的证明.

Problem P.7B.1

求 n 级反应 $A \longrightarrow P$ 的积分速率方程.

Proof.

我们有

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -kt$$

由于 $\int \frac{dx}{x^n} = -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}}$, 于是对上式两端求定积分可得

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$$

Problem P.7B.1

求三级反应 $A + 2B \longrightarrow P$ 的积分速率方程.

Proof.

设 $x = \frac{\xi}{V}$, 于是

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A][B]^2$$

将 $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - 2x$ 代入可得

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - 2x)^2} = kdt$$

若 $[B]_0 = 2[A]_0$, 那么这与单反应物的三级反应一致. 否则, 不妨设

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - 2x)^2} = \frac{a}{[A]_0 - x} + \frac{b}{[B]_0 - 2x} + \frac{c}{([B]_0 - 2x)^2}$$

比较系数可得

$$a = \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \quad b = -\frac{2}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \quad c = \frac{2}{2[A]_0 - [B]_0}$$

于是对原式两边积分可得

$$a \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} + \frac{b}{2} \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - 2x} + \frac{c}{2} \left(\frac{1}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0 - 2x} \right) = kt$$

将 a, b, c 代入上式即可得

$$\frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \left(\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - 2x} \right) + \frac{1}{2[A]_0 - [B]_0} \left(\frac{1}{[B]_0} - \frac{1}{[B]_0 - 2x} \right) = kt$$

考虑到 $x = [P]$,于是代入并整理可得

$$\frac{2[P]}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2[P])[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{([A]_0 - [P])[B]_0}$$

看到这里,你应当发现所有与此类似的整数级反应实际上不过是有理因式的积分罢了.这样的积分都可以通过待定系数法得出解析解.我们不希望你与这样枯燥乏味的数学做过多纠缠,而应当把精力放在与化学关系更大的地方,所以这一节的内容仅作为参考.

7C 反应机理与速率方程的推导

化学反应在大多数情况下并不是一蹴而就的.例如葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 在你的身体里被氧化的过程: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.显然,让一个 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 分子与六个 O_2 分子一步到位地生成六个 CO_2 分子与六个 H_2O 分子是不大现实的,这需要所有 O_2 同时以合适的角度接近并发生反应,这一概率是非常低的.事实上我们知道,这一反应,乃至绝大多数反应都是通过数个步骤进行的,这些步骤构成了我们所讲的反应机理,并且也密切影响着反应的速率.

7C.1 基元反应

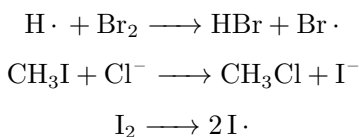
基元反应

在前言中,我们说大部分反应都是通过数个步骤进行的.这些简单而基本的步骤就是我们所说的基元反应.

Definition 7C.1.1 基元反应

基元反应(或称基本反应),顾名思义,即最简单的化学反应步骤,是一个或多个化学物种直接作用,一步(即通过单一过渡态)转化为反应产物的过程.

下面是几个常见的基元反应:



可以看到,参与基元反应的物质并不一定是稳定的化合物,也可能是自由基等不稳定物种.并且,参与反应的分子数各不相同.

Theorem 7C.1.2 基元反应的分子数

基元反应的分子数是指参与基元反应的分子数.

在单分子反应中,单个分子振动分解或发生重排.

在双分子反应中,参与反应的两个分子以合适的方式碰撞,发生能量交换,键的生成和断裂等过程.

一般而言,三分子反应已经很少见,而分子数大于等于四的基元反应几乎不存在.

基元反应,正由于其简单的特征,速率方程也十分简洁.

Theorem 7C.1.3 基元反应的速率方程

单分子基元反应对反应物为一级,其速率(以 $A \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A]$.

双分子基元反应对每个反应物都为一级(如果反应物相同就为二级),其速率(以 $A + B \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A][B]$,或(以 $2A \longrightarrow P$ 为例)为 $v = k[A]^2$.

我们可以对上面的结论做定性的解释.在一定温度下,具有适合的能量的分子在总体中占的比例是一定的.因此,参与基元反应的物质的浓度越高,具有适合的能量的分子的浓度就越高,反应速率也就越快,并且对每个参与反应的分子的浓度都应当成正比例关系.

微观可逆性原理和精细平衡原理

直觉地来看,如果将描述物质运动的方程中的时间 t 和速度 v 替换成其负值,并不影响运动方程的成立.因此,运动的过程是可以通过恰好相反的方向进行的,而它们遵守相同的物理规律.这就是力学中的时间反演对称性³.

Hint.

这一“直觉”事实上在经典力学和量子力学中都可以被证明,但由于涉及到一些复杂的物理知识,故在此并不给出.

需要注意的是,由于我们在这里讨论的仅仅是单个或少数几个物体(即分子),因此尚不具有统计意义.这要与热力学第二定律做区分.

你可以简单地认为,力学肯定的是微观过程的可逆性,而统计物理学(以及热力学)肯定的是宏观过程的不可逆性,两者讨论的范畴并不相同,因此也没有矛盾之处.

以上我们从力学的角度讨论了时间反演对称性.它告诉我们,化学过程中反应的微粒服从力学方程(如基元反应中反应物微粒单次碰撞行为),则在正,逆反应过程中所经历的途径是相同的,逆过程要经历正过程的所有状态,就像一部电影从后往前倒过来放映,片中的一切动作是正常放映时动作的完全逆转;同时,在沿着反应坐标移动形成并最后解体的活化络合物的组成和结构在两个方向上是相同的,只不过动量的符号相反.由此,我们可以提出时间反演对称在化学动力学中的表述.

Theorem 7C.1.4 微观可逆性原理

如果一个正反应是基元反应,那么它的逆反应也是基元反应,且正逆反应具有相同的活化络合物(即中间体).

³说得粗糙一些,这和时间倒流在某种程度上是一致的.如果你看过Christopher Nolan执导的电影《信条》,可能对这样的现象会有更为直观的认识.

微观可逆性原理对假设反应历程有明显的制约:它要求设想的反应机理中任一基元反应的逆反应不应是不可能的反应.如四乙基铅的气相分解反应: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \longrightarrow \text{Pb} + 4 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$,逆反应是不可能发生的五分子反应,所以该反应不可能是基元反应.

到目前为止,我们似乎仍未考虑反应达到平衡的情形.此时,总体正反应和逆反应的速率相等,各物质的浓度不再随时间变化.那么具体到每个基元反应上又是何种情况呢?为此,人们提出了精细平衡原理.

Theorem 7C.1.5 精细平衡原理

平衡时,宏观体系中每一个基元反应的速率一定等于其逆反应的速率.这一定理也可以表述为:平衡时,每个对峙反应的速率都相同.

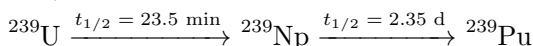
在化学动力学的范畴中,这也是一条可以被证明的定理.因此,这从根本上否定了平衡时存在单向不可逆循环的存在.每个基元反应必然存在其逆反应,且平衡时正逆反应的速率相等.我们将在之后看到精细平衡原理对反应机理的限制.

最后,需要说明的是尽管基元反应都存在逆反应,但很多基元反应的逆反应的速率非常缓慢,以至于可以忽略不计,因此我们近似地认为这些反应是不可逆的.这与我们在5B.3.5中说到的,即在动力学中,可逆是绝对的,不可逆是相对的.

7C.2 连续反应动力学

两步连续反应的积分速率方程

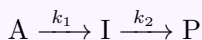
基元反应最简单的组合方式就是连续地发生,通过几个连续的步骤完成反应.例如 ^{239}U 衰变为 ^{239}Pu ,就是通过下面的连续 β 衰变进行的:



现在,我们尝试用数学方法推导最简单的连续反应——两步连续反应的积分速率方程.

Derivation.

考虑连续反应



对于A而言,它的消耗是一个一级反应,满足

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

而I满足

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{I}]$$

代入[A]的表达式即有

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

这是一个一阶线性常微分方程.我们已经讲过它的解法,即常数变易法.该方程对应的齐次方程

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = 0$$

的通解为

$$[I] = C e^{-k_2 t}$$

令 $[I] = C(t)e^{-k_2 t}$,代入原方程即有

$$C'(t)e^{-k_2 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

于是

$$C'(t) = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

如果 $k_1 \neq k_2$,那么积分可得

$$C(t) = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + I$$

其中 I 为待定的积分常数.代回 $[I]$ 的表达式就有

$$[I] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + I e^{-k_2 t}$$

由于起始是并没有中间产物 I 的产生,因此 $t = 0$ 时 $[I] = 0$.代入上式即可得积分常数,整理可得

$$[I] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

从而反应的速率(这里以生成 P 的速率计)为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

由于 $[A] + [I] + [P] = [A]_0$ 总是成立,于是

$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

这就是两步连续反应的速率方程.

Theorem 7C.2.1 两步连续反应的积分速率方程

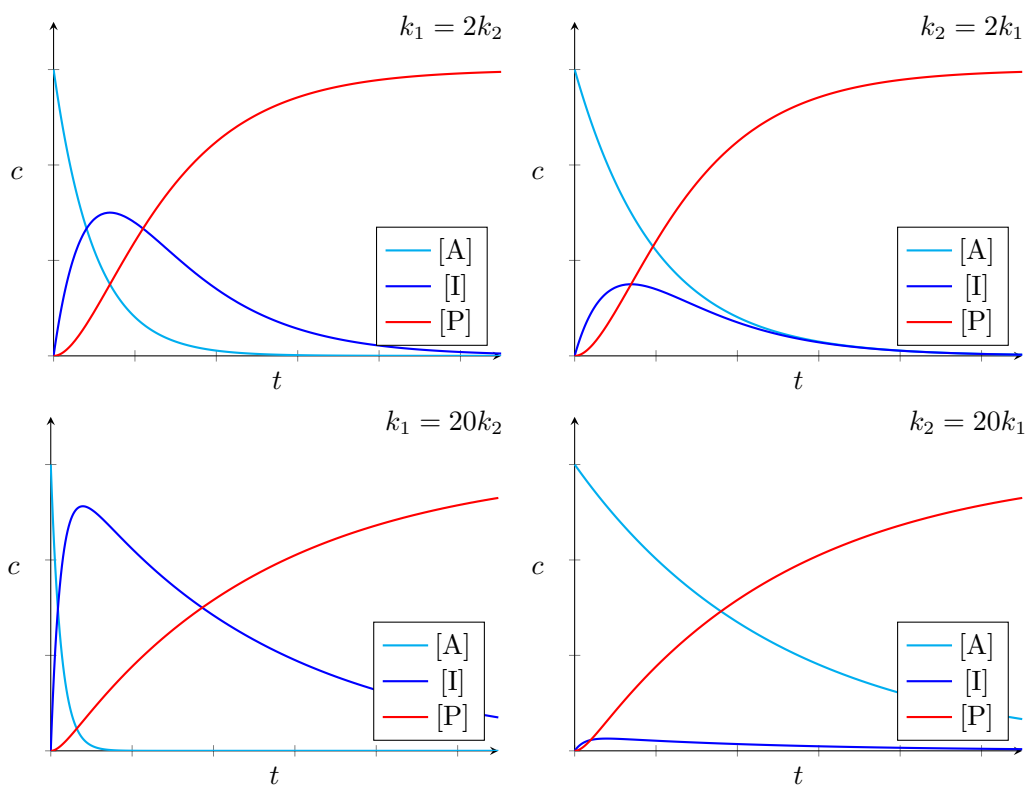
连续反应 $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ 的积分速率方程为

$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

至于更多步的连续反应,虽然在理论上不过是多次应用常数变易法解微分方程,但其计算的复杂程度却是迅速增长的⁴.因此大多数情况下,我们也不要求连续反应的精确的积分速率方程,而是采取合理的近似以简化计算.

稳态近似

当反应机理变得更加复杂(例如存在逆反应或多步连续反应时),微分方程可能就没有显式的解,精确求解这样的体系也会使得计算难度大幅增加.因此我们需要想办法做一些合理的近似以简化计算.为此,我们先观察以下情况下两步连续反应的各物质浓度随时间变化的图像.



当 $k_1 > k_2$ 时,可以发现反应A迅速消耗,同时生成了一定量的中间体I,再转化为产物P.而当 $k_2 \gg k_1$ 时,可以看到在相当长的一段时间里, $[I]$ 的浓度变化不大(并且相当的低),我们可以从前面的结果对这一猜测进行证明.

Derivation.

首先,直观地说,如果 $k_2 \gg k_1$,这说明第二步反应的速率相对于第一步反应更快.因此,在反应进行不久后,我们可以认为一定时间内A转化为I后立即转化为P.在这段时间内, $[I]$ 随时间

⁴但这似乎并不妨碍某些丧心病狂的出题人考察多步连续反应的积分速率方程.

变化不大,即 $\frac{d[I]}{dt} \sim 0$, 于是

$$k_2[I] = k_1[A]$$

于是

$$[I] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

这表明[I]与[A]成正比例关系,比例系数为 $\frac{k_1}{k_2}$.

现在从定量的角度说明这一结果.我们有

$$\frac{[I]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{(k_1 - k_2)t})$$

如果 $k_2 \gg k_1$, 那么 $k_1 - k_2 \ll 0$. 于是 $1 - e^{(k_1 - k_2)t} \sim 1$. 又

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1} \sim \frac{k_1}{k_2}$$

从而

$$\frac{[I]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$$

尽管在作此近似后,[I]随[A]变化而变化,但由于比例系数 $\frac{k_1}{k_2}$ 很小,因此我们的假设 $\frac{d[I]}{dt} \sim 0$ 仍然是成立的.由此,我们可以得到

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_1[A]$$

这一式子与A直接生成P的积分速率方程相同.在7C.2.1令 $k_2 \gg k_1$, 亦可以得到相同的结果.

这就是在动力学中非常重要的稳态近似.

Theorem 7C.2.2 稳态近似

连续反应中的不稳定中间体的净生成速率可以近似视作0.在经历反应的诱导期(即中间体I在反应初始时的生成)后,在反应的主要阶段,其浓度变化都很小.

需要说明的是,这里的“浓度变化很小”并不指的是[I]不变,而是 $\frac{d[I]}{dt}$ 视作0.尽管这两个说法看起来有点矛盾,不过我们始终应当将目光放在产物和反应物等主要物质上,因此主要是通过稳态近似得出联系几种物质的等量关系,而非关注中间体本身的浓度.

前面推导中的I就是不稳定中间体,它被消耗的速率常数 k_2 远大于生成的速率常数 k_1 , 因而相对的难以生成而容易消耗.我们将在7E中讲述速率常数与活化能的关系,进而说明满足这样条件的中间体I的能量相对而言比较高.

我们所说的不稳定中间体,一般而言可以根据你的化学知识储备判断,比如各种自由基和不

稳定的分子等等.

应用稳态近似,我们可以将体系中所有不稳定中间体所对应的微分方程变为一个确定的等量关系,从而大大简化计算.我们将在本节之后的例子和本章的习题中反复应用这一重要定律.

速率控制步骤

尽管本小节放在7E介绍似乎更为合适,但我们仍然可以从连续反应的积分速率方程中得出一些有用的结论.前面我们已经知道,当 $k_2 \gg k_1$ 时,利用稳态近似可得

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

即A消耗的速率与P生成的速率相等.这表明反应的速率大体上由第一步的速率决定.

Hint.

认识到在稳态近似后 $A \longrightarrow I$ 和 $I \longrightarrow P$ 的速率相同是十分重要的:与A相比,I的浓度是如此之低,以至于尽管 $k_2 \gg k_1$,这两步反应的速率仍然几乎相同.

因此,通常所说的“第一步慢,第二步快,所以第一步是决速步”是有问题的.实际上是两个反应速率相同,而速率常数有差别.

而当 $k_1 \gg k_2$ 时,在相当短的一段时间内,A就被消耗完全,而体系中仍然剩余大量的I.此时,就可以视作I向P转化的反应.因此,此时反应的速率大体上由第二步的速率决定.

Definition 7C.2.3 速率控制步骤

连续反应中最慢的步骤称为反应的速率控制步骤(又称为决速步).通常而言,反应的速率由决速步的速率决定.

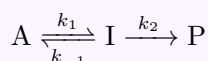
这便是我们避免繁杂的微分方程而得出的第二个经验结论.这里的最慢并非实际速率,而是被速率常数所决定的.

平衡态假设

现在,让我们考虑一个稍加复杂些的体系,即反应物A与中间体I之间存在不可忽略的平衡.

Derivation.

考虑连续反应



我们假定系统仍然满足稳态近似的条件,即 $k_1 \gg k_2$.这样就有

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[I] = 0$$

于是

$$[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{A}]$$

如果逆反应的速率常数远小于第二步反应,这就是前面提到的稳态近似.而如果这一关系恰好相反,即 $k_{-1} \gg k_2$,就有

$$[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{A}]$$

我们知道第一步平衡时 $k_{-1}[\text{I}] = k_1[\text{A}]$,即 $K_1 = \frac{[\text{I}]}{[\text{A}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$,这恰好是第一步反应处于平衡时需要满足的关系式.

这和我们做的近似是一致的,即达成平衡的速率相对于I被消耗的速率总是很快,以至于在反应进行的大部分时间里我们都可以认为A与I处于平衡中.这样,反应的速率方程即为

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{I}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{A}] = K_1 k_2[\text{A}]$$

Theorem 7C.2.4 平衡态假设

在速率控制步骤前的对峙反应可以近似地认为处于平衡态.

大部分时候,用到平衡态假设的步骤都会特意标注反应是**快速平衡**,或者只有平衡常数 K 而没有正逆反应的速率常数.在不能明确判断平衡的正逆反应的速率时,需要谨慎使用平衡态假设.

平衡态假设事实上是稳态近似的进一步推论.如果中间体的转化和前一步平衡的速率常数差别不大,那么我们仍有 $[\text{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{A}]$ 这一关系,其中的每一项都不能忽略.

7D 反应机理示例

在这一节中,我们将综合运用你的数学与化学知识来推导各种反应的速率方程,并加深你对7C中学习的理论知识的印象与实用的技巧.

Hint.

需要说明的是,一般我们给出的复杂反应的反应机理中的各步骤都是基元反应.因此你可以大胆地将基元反应的性质与速率方程应用于它们.

7D.1 链反应动力学

链反应的基本概念

在化学动力学中有一类特殊的反应,只需用热,光或辐射等方法使反应引发,体系就能通过活性组分(通常是自由基或原子)相继发生一系列的连续反应,像链条一样自动地发展下去.

Definition 7D.1.1 链反应

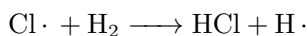
链反应(又称**连锁反应**),是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料,从而使反应反复发生.在化学中,链反应通常在光,热,辐射或引发剂作用下,反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基),从而使反应一直进行下去.

按照活性物质数量的变化,链反应主要有三个过程.

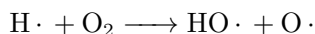
Definition 7D.1.2 链反应的过程

在链反应中,产生活性中间体的过程称为**链引发**,活性中间体与反应物分子反复作用生成产物的过程称为**链增长**或**链传递**,活性中间体最后湮灭的过程称为**链终止**.

一般的链增长过程中,一个活性中间体产生一个新的活性中间体.例如 $\text{Cl}\cdot$ 与 H_2 的反应:



不过,在部分链增长过程中,一个活性中间体也可能产生数个活性中间体.例如 $\text{H}\cdot$ 与 O_2 的反应:



据此,我们可以按照链增长的性质对链反应进行分类.

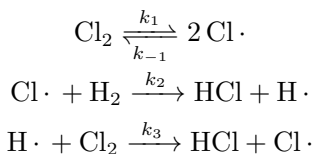
Definition 7D.1.3 直链反应与支链反应

一个活性中间体只能产生一个新的活性中间体的反应称为**直链反应**,可以产生两个或多个新的活性中间体的反应称为**支链反应**.

我们将在接下来对这些链反应的速率方程进行详细地讨论.

简单直链反应——H₂与卤素单质的自由基反应

对中间体与总反应速率的研究表明,H₂与X₂(其中X = Cl, Br)在光照或加热下的化合反应的机理是不同的.我们先从最简单的H₂与Cl₂的反应开始.H₂与Cl₂通过自由基反应生成HCl的反应机理如下.



由于产物HCl十分稳定,因此忽略后两个反应的逆反应.现在我们来推导该体系的反应速率方程.

Derivation.

体系中的不稳定中间体为H·与Cl·,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl} \cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 - k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl} \cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Cl} \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2] \quad (4)$$

由(1)可得

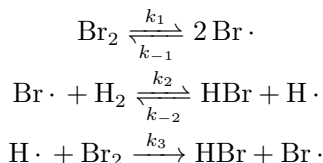
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] \quad (5)$$

将(4)代入(5)可得

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2[\text{Cl} \cdot][\text{H}_2] = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

因此反应对H₂为一级,对Cl₂为二分之一级.

而H₂与Br₂的反应就略微复杂一些.两者通过自由基反应生成HBr的反应机理如下.



由于HBr相对不那么稳定,并且H·的能量很高,因此相比HCl需要额外考虑HBr与H·的反应.

Derivation.

体系中的不稳定中间体为 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{Br}\cdot$,分别对它们稳态近似有

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 0 \quad (2)$$

将(2)减去(1)可得

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{Br}_2] \quad (4)$$

将(4)代入(1)可得

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \quad (5)$$

将(4)(5)代入 $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ 可得

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = \frac{2k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (6)$$

令 $k_a = 2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$, $k_b = \frac{k_{-2}}{k_2}$,就有

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (7)$$

这就是我们在7A.2中给出的速率方程.

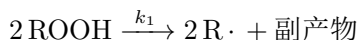
而 H_2 与 F_2 或 I_2 的反应则比较复杂,我们在这里就不叙述了.如果你感兴趣,可以自行查阅相关资料.

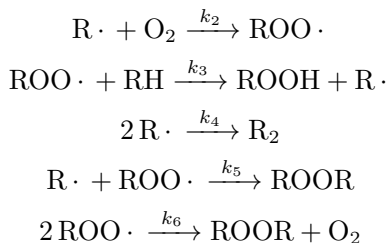
复杂直链反应——自由基氧化

脂类物质的氧化是油脂保存过程中广泛存在的问题.如果反应物记作 RH ,那么总反应方程式如下.



产生的过氧化物 ROOH 可以进一步催化体系中其余 RH 被 O_2 氧化.反应的机理如下.





实验表明有近似关系 $4k_4k_6 = k_5^2$. 现在我们来考察这一自催化体系的速率方程(以 O_2 的消耗速率计). 如果同时考虑三种链终止的方式, 那么这对我们来说有些复杂, 因此我们先从简单的情形入手.

Case I. O_2 浓度较低.

Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为 $\text{R}\cdot$, 链终止步骤主要为 $2\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}_2$. 对体系中的两种自由基 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (2)$$

(1) - (2) 可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

于是

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOH}][\text{O}_2] \quad (5)$$

此时, 反应对 ROOH 和 O_2 均为一级. 可以看到, 反应的速率随着产物 ROOH 的增加而增加, 因此随着反应进行, 速率会逐渐加快.

Case II. O_2 浓度较高.

Derivation.

这时, 体系中主要存在的自由基为 $\text{ROO}\cdot$, 链终止步骤主要为 $2\text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$. 对体系中的两种自由基 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 做稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$2k_1[\text{ROOH}]^2 - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

于是

$$[\text{ROO}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}] \quad (4)$$

由(2)亦可得

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (5)$$

由于自由基 $\text{ROO}\cdot$ 的浓度很低,链终止的速率远小于链增长的速率,因此可以近似地忽略后一项.于是有

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{ROOH}][\text{RH}] \quad (6)$$

此时,反应对 ROOH 和 RH 均为一级.可以看到,反应的速率同样随着产物 ROOH 的增加而增加,因此随着反应进行,速率会逐渐加快.

在前面两种情况的推导过程中,我们都由稳态近似得出了一个重要的结论.

Theorem 7D.1.4 直链反应的性质

一般而言,如果对反应采取稳态近似处理,那么直链反应中链引发和链终止的速率相等.

这是因为我们总是假设体系内所有自由基的浓度随时间变化都不大,因而自由基的总浓度可以近似看作不变.对于直链反应而言,链转移不改变自由基数目,只有链引发和链终止可以改变,因而这两个反应的速率近似相同.

Case III. 一般情形.

Derivation.

我们仍然对 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{ROO}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{ROOH}]^2 - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] - k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] - 2k_6[\text{ROO}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

(1) + (2)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = k_4[\text{R}\cdot]^2 + k_5[\text{R}\cdot][\text{ROO}\cdot] + k_6[\text{ROO}\cdot]^2 \quad (3)$$

这也与7D.1.4的结论符合.

体系内的变量仍然太多,因此我们需要进一步做一些合理的近似.考虑到链引发和链终止的

速率应当远小于链转移的速率,于是对于(1)或(2)有

$$k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = k_3[\text{ROO}\cdot][\text{RH}] \quad (4)$$

即

$$[\text{ROO}\cdot] = \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}[\text{R}\cdot] \quad (5)$$

将(5)代入(3)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}k_5 + \left(\frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (6)$$

我们迫切地希望大括号内也是完全平方式,这样就可以将两边开方以极大地化简.考虑该式的形式,将 $k_5 = 2\sqrt{k_4k_6}$ 代入(6)可得

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(k_4 + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]}2\sqrt{k_4k_6} + \left(\frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \right)^2 k_6 \right) [\text{R}\cdot]^2 \quad (7)$$

这恰好可以改写为完全平方式,即

$$k_1[\text{ROOH}]^2 = \left(\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6} \right)^2 [\text{R}\cdot]^2 \quad (8)$$

开方后整理可得

$$[\text{R}\cdot] = \frac{\sqrt{k_1}[\text{ROOH}]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (9)$$

于是消耗 O_2 的速率

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = \frac{\sqrt{k_1}k_2[\text{ROOH}][\text{RH}][\text{O}_2]}{\sqrt{k_4} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_3[\text{RH}]} \sqrt{k_6}} \quad (10)$$

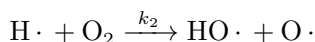
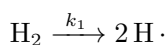
令 $k = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$, $\lambda = \frac{k_2}{k_3}\sqrt{\frac{k_4}{k_6}}$,就有

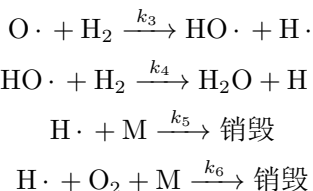
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{ROOH}] \frac{[\text{O}_2][\text{RH}]}{[\text{O}_2] + \lambda[\text{RH}]} \quad (11)$$

这也与实验测得的速率方程相符合.

支链反应—— H_2 与 O_2 的自由基反应

我们知道,一定浓度的 H_2 与 O_2 混合后点燃,有时可以稳定地燃烧,有时则会发生剧烈的爆炸.两者的反应通过支链反应进行,其机理可以表述如下.





销毁主要是自由基与撞击器壁M所致.反应中, $\text{O} \cdot$ 和 $\text{HO} \cdot$ 可以作为不稳定中间体,而 $\text{H} \cdot$ 的浓度则随着反应条件不同而有着不同的变化趋势.据此,我们来推导不同条件时反应的速率方程.

Derivation.

对 $\text{O} \cdot$ 和 $\text{HO} \cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{O} \cdot]}{dt} = k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{O} \cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HO} \cdot]}{dt} = k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O} \cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{HO} \cdot][\text{H}_2] = 0 \quad (2)$$

于是分别可得

$$[\text{O} \cdot] = \frac{k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]} \quad (3)$$

$$[\text{HO} \cdot] = \frac{k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O} \cdot][\text{H}_2]}{k_4[\text{H}_2]} = \frac{2k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2]}{k_4[\text{H}_2]} \quad (4)$$

于是可以写出 $\text{H} \cdot$ 的生成速率,即

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{H}_2] - k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2] + k_3[\text{O} \cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{HO} \cdot][\text{H}_2] - k_5[\text{H} \cdot] - k_6[\text{H} \cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + 2k_2[\text{H} \cdot][\text{O}_2] - k_5[\text{H} \cdot] - k_6[\text{H} \cdot][\text{O}_2] \\ &= 2k_1[\text{H}_2] + (2k_2[\text{O}_2] - k_5 - k_6[\text{O}_2])[\text{H} \cdot] \end{aligned} \quad (5)$$

可以看到, $[\text{H} \cdot]$ 前的项各有正负.不难理解,正项代表 $\text{H} \cdot$ 增多的支链增长反应,负项代表 $\text{H} \cdot$ 减少的链终止反应.

令 $v_i = 2k_1[\text{H}_2]$ 为链引发速率, $k_b = 2k_2[\text{O}_2]$ 为支链化速率常数, $k_t = k_5 + k_6[\text{O}_2]$ 为链终止速率常数,则有

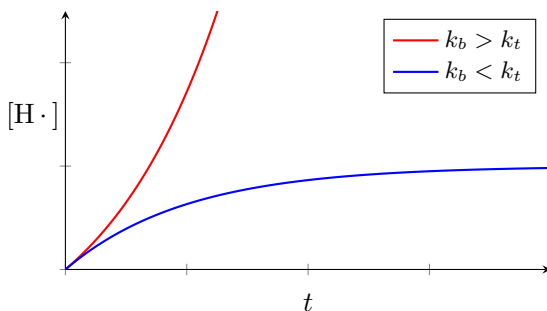
$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = v_i + (k_b - k_t)[\text{H} \cdot] \quad (6)$$

在反应的初始阶段, H_2 与 O_2 的浓度变化都不大,可以将 v_i , k_b 和 k_t 都视作常数.对(6)移项积分可得

$$[\text{H} \cdot] = \frac{v_i}{k_b - k_t} (e^{(k_b - k_t)t} - 1) \quad (7)$$

这就是反应初期 $[\text{H} \cdot]$ 与时间 t 的关系.

显然,上面的(7)式会由于 $k_b - k_t$ 的大小显现出不同的关系.我们将图像绘制如下.



可以看到,当 $k_b > k_t$ 时, $H\cdot$ 的浓度随时间指数增长,反应将在很短的时间发生,最终表现为爆炸.当 $k_b < k_t$ 时, $H\cdot$ 的浓度随着时间增长趋于平稳,反应的速率为一常数,最终表现为稳定燃烧.

7D.2 聚合反应动力学

聚合反应是把低分子量的单体转化成高分子量的聚合物的过程,聚合物具有低分子量单体所不具备的可塑性等重要性能,可广泛地用作塑料,纤维,橡胶,涂料,黏合剂等用途.聚合物是由一种以上的结构单元(单体)构成的,由单体经重复反应合成的高分子化合物.

聚合反应最特殊的一点在于,我们一般不以产物浓度衡量反应进行的状况,转而对聚合度这一概念.

Definition 7D.2.1 聚合度

聚合度即每个聚合物分子中留存的单体的平均数目,记作 DP .

根据机理的不同,我们可以将聚合反应分为如下两类.

Definition 7D.2.2 逐步聚合与链聚合

逐步聚合是指带有两个或多个官能团的单体相互反应,逐步生成二聚体,三聚体,寡聚物以最终形成高分子聚合物的聚合反应.缩聚反应一般通过逐步聚合进行.

链聚合是指中间体与单体反应,每次增长一个长度的聚合反应.加聚反应一般通过链聚合进行,这其中最典型的是自由基链聚合.

我们先来考虑逐步聚合的速率方程.为了简便考虑,假定只有一种单体参与逐步聚合.不妨假定是羟基羧酸 $HO-R-COOH$ 发生缩聚反应.我们现在来推导这一聚合反应的速率方程.

Derivation.

直接考虑聚合过程显然有些麻烦,因为任意长度的两条链都有可能发生反应形成一条新的链.但有一点是可以确定的,即每一次反应都会使得 $-OH$ 和 $COOH$ 减少一个.因此,我们可以考

虑用 $-\text{COOH}$ 官能团(记作A)的浓度衡量反应的进度.

一般的酯化反应对于醇和羧酸均为一级,即

$$v = k[\text{R}_1\text{OH}][\text{R}_2\text{COOH}]$$

对于 $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ 而言,每个分子(以及聚合形成的链)都有一个 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$,因此有

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

这是一个典型的二级反应,由**7B.1.5**可知它的积分速率方程

$$[\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

由于每个聚合物分子都仅在端基含有一个 $-\text{COOH}$,因此聚合物的平均链长与 $-\text{COOH}$ 的数目的乘积应当是定值.反应开始时体系中均为单体,聚合度为1.于是就有

$$DP \cdot [\text{A}] = [\text{A}]_0$$

于是

$$DP = \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = 1 + k[\text{A}]_0 t$$

可见聚合度随着时间线性增长.

我们也可以使用尚未参与反应的A的比例 p 衡量聚合反应进行的程度.这样就有

$$p = \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{k[\text{A}]_0 t}{1 + k[\text{A}]_0 t}$$

以及

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

这样,我们就知道在这样的简单逐步聚合中,聚合度随时间线性增长这一事实.如果你对更加复杂的体系(例如有多种反应物)感兴趣,也可以用相似的步骤推导它们的速率方程.

我们在前面还给出了聚合度 DP 与反应程度 p 的关系,即 $D = \frac{1}{1 - p}$.Carothers于1935年提出了在各种体系中 DP 与 p 的关系.

Theorem 7D.2.3 Carothers方程

逐步聚合中,两种等物质的量的单体形成完全线性的聚合物(或者一种单体自身聚合)时,聚合度 DP 与反应程度 p 满足

$$DP = \frac{1}{1 - p}$$

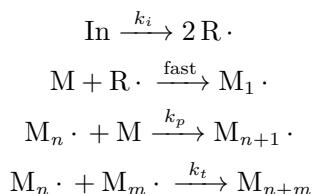
如果一种单体相对过量,则有

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

其中 r 是较少量单体和较多单体的基团比或物质的量之比.

你可以自行推导上述结论.

现在,我们来考虑另一种聚合机理——链聚合.它的过程与我们在7D.1中提到的直链反应十分相似,我们假定引发剂为 In ,聚合单体为 M ,则反应机理可以表述如下.



引发剂形成的自由基 $\text{R}\cdot$ 由于其高活性,容易在与 M 反应之前就发生分解.因此,我们设参与第二个反应的 $\text{R}\cdot$ 的比例为 f .同时,为了简化体系,我们在链终止中只考虑偶联终止.现在我们来推导体系的速率方程.

Derivation.

我们记 $\text{M}\cdot$ 为体系中任意长度的聚合物中间体(这是推导过程中最重要的一步,由于不同长度的中间体在动力学上并无显著不同,因此我们可以将它们视同一种物质).

引发过程的决速步为引发剂 In 的裂解;链增长步骤不改变 $\text{M}\cdot$ 的总浓度.因此,对 $\text{M}\cdot$ 稳态近似可得

$$\frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2fk_i[\text{In}] - 2k_t[\text{M}\cdot]^2$$

从而

$$[\text{M}\cdot] = \sqrt{\frac{fk_i[\text{In}]}{k_t}}$$

M 主要在链增长过程中被消耗,于是其消耗速率

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}\cdot][\text{M}] = k_p\sqrt{\frac{fk_i}{k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{\frac{1}{2}}$$

现在考虑聚合物的链长.我们先不考虑终止方式,仅考虑引发与增长过程.显然,在链增长时被消耗的 M 的数目与用于引发的 $\text{R}\cdot$ 的数目之比就是每个链在终止之前的平均长度.我们把它记为动力学链长 λ ,即有

$$\lambda = \frac{n(\text{消耗的M})}{n(\text{用于引发的R}\cdot)} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链引发})} = \frac{v(\text{链增长})}{v(\text{链终止})} = \frac{k_p[\text{M}\cdot][\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]^2} = \frac{k_p[\text{M}]}{2k_t[\text{M}\cdot]}$$

代入 $[\text{M}\cdot]$ 的表达式即有

$$\lambda = \frac{k_p}{2\sqrt{fk_i k_t}}[\text{M}][\text{In}]^{-\frac{1}{2}}$$

由于这里的终止方式是偶联终止,因此产物事实上由两条链构成.于是聚合度

$$DP = 2\lambda = \frac{k_p}{\sqrt{fk_i k_t}}[M][In]^{-\frac{1}{2}}$$

这就是链聚合的聚合度的表达式.对于不同的引发剂和终止方式,上式略有不同,但整体上的推导方式是相似的.

从上式也可以看出,单体M的浓度越高,引发剂In的浓度越低,聚合度越大.

7D.3 酶促反应动力学

迄今为止,我们还没有系统地讨论有催化剂参与时反应的动力学特征.尽管在前面,我们已经讨论了一类自催化反应,但大多数时候催化剂都是额外加入的,在总反应中不会被消耗的物质.

我们在本节要讨论的催化剂,酶,就是一种高效专一的生物均相催化剂.关于酶的基本概念与特性,你可以查阅生物化学书.我们在这里主要关注酶催化的反应,即酶促反应的动力学特性.

简单酶促反应与米氏方程

最简单的酶催化反应的机理可由以下基元反应描述.



其中E即参与催化的酶,S为底物(即反应物),ES为酶-底物复合中间体,P为产物.我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

对中间体ES做稳态近似可得

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

于是有

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

根据催化剂的物料守恒可得

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

于是

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}} \quad [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

于是反应的速率即为

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

为了简化上式,我们不妨定义 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$,这样就有

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

同理,最后可以得出

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

如果底物S大大过量,那么就有 $\frac{K_M}{[S]} \sim 0$,于是

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} \approx k_2[E]_0$$

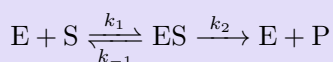
这就是酶的总浓度一定时反应的最大速率,记作 v_{\max} .如此,速率方程亦可以写作

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

这就是Leonor Michaelis和Maud Menten提出的米氏方程.

Theorem 7D.3.1 米氏方程

对于符合

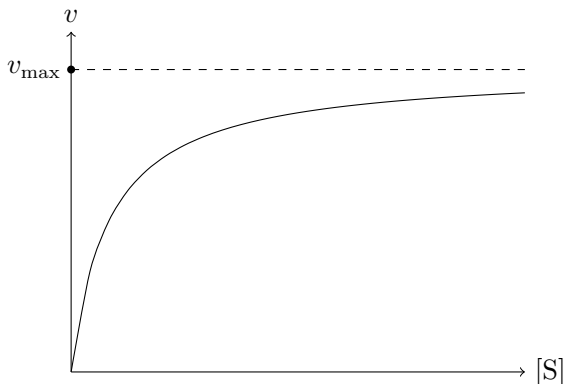


机理的酶促反应,其速率方程为

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

其中米氏常数 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, $v_{\max} = k_2[E]_0$,是该反应在酶的总浓度 $[E]_0$ 一定时能达到的最大速率.

以下是 v 对 $[S]$ 作图的结果.可以看出,当 $[S] \ll K_M$ 时近似地有 $v = \frac{v_{\max}}{K_M}[S]$,反应对S为准一级.当 $[S] \gg K_M$ 时,反应速率趋近于 v_{\max} ,反应对 $[S]$ 为准零级.



反应速率常数 k_1, k_{-1}, k_2 是较难直接获取的,但米氏方程为我们提供了线性回归测定它们的方式.将米氏方程变形可得

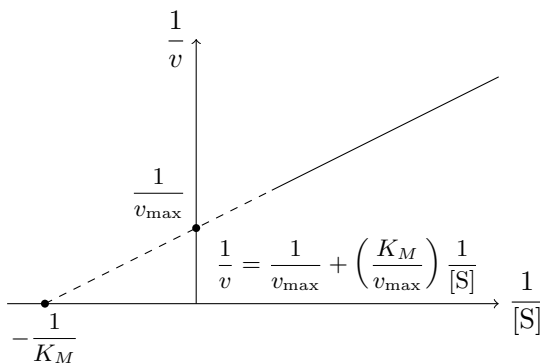
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]}$$

可以看到, $\frac{1}{v}$ 与 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系.测定S在不同起始浓度 $[S]_0$ 及其对应的速率 v_0 ,就可以通过线性回归的方式求出斜率 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 和截距⁵ $\frac{1}{v_{\max}}$.这种方式就是**Lineweaver-Burk作图法**⁶.

Theorem 7D.3.2 Lineweaver-Burk作图法

在符合米氏方程的酶促反应中,反应速率的倒数 $\frac{1}{v}$ 和底物浓度 $\frac{1}{[S]}$ 成一次函数关系,根据实验数据作图就可以求得米氏常数 K_M .因此,这一方法也被称作**双倒数法**.

下面是由Lineweaver-Burk作图法给出**7D.3.1**的图像.



通过 x 轴截距和 y 轴截距就能计算出 v_{\max} 和 K_M .不过,这一方法仍不能给出 k_1 和 k_{-1} 的具体值.我们需要更复杂的手段进行测量,这里就不再赘述.

Lineweaver-Burk作图法仍然存在一些缺陷.只有当 $[S]$ 相当小时,我们才能获取远离 y 轴的数据点.对于一般浓度的S,对应的数据大多靠近 y 轴,较为密集,在线性回归时容易引起误差.因此,可

⁵如无特别说明,截距一般指 y 轴截距.

⁶分别译作“莱恩威弗-伯克作图法”,“哈尼斯-伍尔夫作图法”和“伊迪-霍夫斯蒂作图法”.

以对作图的直线表达式两端同乘[S],即有

$$\frac{[S]}{v} = \frac{[S]}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$

通过 $\frac{[S]}{v}$ 对[S]作图,得到斜率为 $\frac{1}{v_{\max}}$,截距为 $\frac{K_M}{v_{\max}}$ 的直线.这就是**Hanes-Woolf**作图法⁶.

当然,你还可以对**7D.3.1**变形得到

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{\max}}{K_M} - \frac{v}{K_M}$$

通过 $\frac{v}{[S]}$ 对v作图,得到斜率为 $-\frac{1}{K_M}$,截距为 $\frac{v_{\max}}{K_M}$ 的直线.这就是**Eadie-Hofstee**作图法⁶.

竞争性抑制剂和非竞争性抑制剂

酶对反应体系是敏感的.一些物质可以与酶发生反应,进而降低其活性或使其完全失效.这就是**抑制剂**.

Definition 7D.3.3 抑制剂

酶抑制剂是一类特异性作用于或影响酶的活性中心或必需基团,导致酶活性下降或丧失,进而降低酶促反应速率的物质.

按照抑制剂作用的机理不同,酶抑制剂可以简单地被分为如下两类.

Definition 7D.3.4 抑制剂的分类

竞争性抑制剂在结构上通常与底物相似.它和底物不能同时与酶结合,通常是由于它和底物对酶的同一活性位点都具有亲和力,故底物和抑制剂竞争结合该位点,从而使得反应减缓.

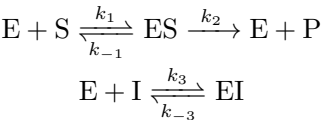
非竞争性抑制剂通常与酶的非活性部位结合,改变酶的结构,从而降低酶的活性,但不影响酶与底物结合.

反竞争性抑制剂仅与酶-底物复合物结合,导致其不能正常发生分解而生成产物.

复合抑制剂可以与酶或酶-底物复合物结合,使得反应的速率减缓.

以上四种抑制剂的结合都是可逆的.**不可逆抑制剂**通过与酶形成共价键,彻底改变其性质,从而使得反应减缓,并且这一作用是不可逆的.

我们现在来推导竞争性抑制剂存在下反应的速率方程.这一反应的机理可以表述如下.



Derivation.

对ES稳态近似,可知仍然满足米氏方程给出的关系

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_M}$$

另一方面,对EI稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EI}]}{dt} = k_3[\text{E}][\text{I}] - k_{-3}[\text{EI}] = 0$$

令 $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$ 为抑制反应的平衡常数的倒数,则有

$$[\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_I}$$

由E的物料守恒有

$$\left(1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) [\text{E}] = [\text{E}]_0$$

于是反应的速率即为

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{K_M} = \frac{k_2[\text{S}]}{K_M} \cdot \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{[\text{S}]}{K_M} + \frac{[\text{I}]}{K_I}} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{[\text{S}] + \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) K_M}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

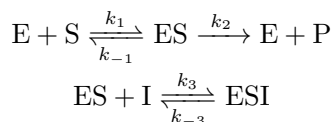
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) \frac{1}{[\text{S}]}$$

令 $\alpha = 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}$, 则上式可以写作

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{S}]}$$

可见竞争性抑制剂不改变直线的截距,只改变直线的斜率.如果令 $\alpha K_M = K_{M,\text{obs}}$ 为表观米氏常数,就可以知道竞争性抑制剂只改变 $K_{M,\text{obs}}$, 不改变 v_{\max} .

反竞争性抑制剂的机理与竞争性抑制剂有些相似,可以表述如下.



我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

综合前面的推导,我们可以容易地得出

$$[E] = \frac{K_M}{[S]} [ES] \quad [ESI] = \frac{[I]}{K_I} [ES]$$

其中同样地有 $K_I = \frac{k_{-3}}{k_3}$. 于是反应的速率为

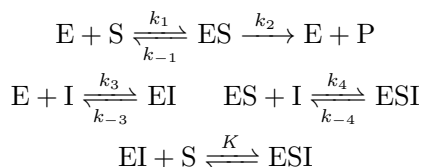
$$v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_I} + \frac{K_M}{[S]}}$$

令 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$. 我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见反竞争性抑制剂只改变直线的截距,不改变直线的斜率.它同步地影响 $K_{M,\text{obs}}$ 与 v_{\max} .

非竞争性抑制剂的作用原理则稍复杂一些,它的机理可以表述如下.



由于体系中的E,ES,EI和ESI处于快速平衡中,因此最后一个反应的平衡常数 K 可以由前面的速率常数求出,不是一个独立的量.我们现在来推导该反应的速率方程.

Derivation.

仍然有

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

同样地,令 $K_1 = \frac{k_{-3}}{k_3}$, $K_2 = \frac{k_{-4}}{k_4}$ 分别为两个抑制反应的平衡常数的倒数,根据平衡态假设有

$$[EI] = \frac{[E][I]}{K_1} \quad [ESI] = \frac{[ES][I]}{K_2}$$

根据催化剂的物料守恒可得

$$\left[\left(1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{K_2} \right] [ES] = [E]_0$$

于是反应的速率为

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]}{K_2} + \left(1 + \frac{[I]}{K_1} \right) \frac{K_M}{[S]}}$$

一般情况下,抑制剂I由于结合的位点与活性位点无关,因此I与E和ES的结合能力应当相同,即 $K_1 = K_2$.令 $K_1 = K_1 = K_2$,再令 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_1}$,就有

$$v = \frac{k_2[E]_0}{\alpha \left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对上式整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha}{v_{\max}} + \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

如果令 $v'_{\max} = \frac{v_{\max}}{\alpha}$,就有

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v'_{\max}} + \frac{K_M}{v'_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

可见非竞争性抑制剂不改变直线的 x 轴截距,即不改变 K_M ,而只改变 v_{\max} .

我们将这些抑制剂的作用总结如下.

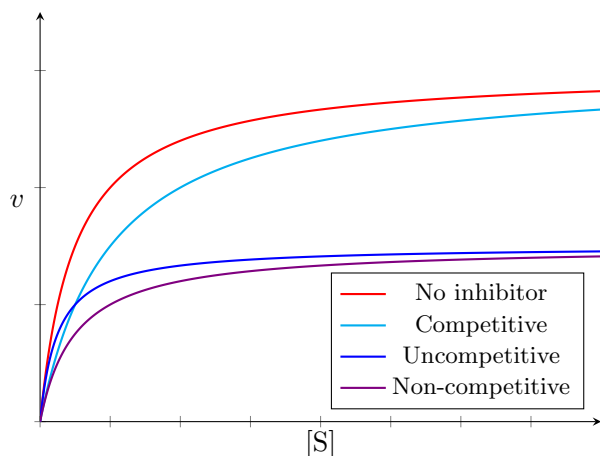
Theorem 7D.3.5 抑制剂的作用

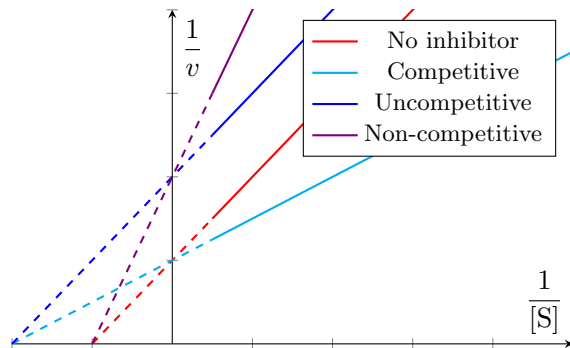
竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 减小,但不改变 v_{\max} .

反竞争性抑制剂使得 $K_{M,\text{obs}}$ 和 v_{\max} 都减小,但不改变 $\frac{K_{M,\text{obs}}}{v_{\max}}$.

非竞争性抑制剂使得 v_{\max} 减小,但不改变 $K_{M,\text{obs}}$.

我们在下面给出加入这几种抑制剂后的图像和对应的Lineweaver-Burk图以供你参考.

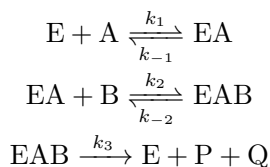




多底物酶促反应——单置换反应与双置换反应

实际情况中超过60%的酶促反应都涉及两个及以上的底物.对双底物酶促反应的研究表明有以下几种机理.

如果两种底物A和B需要按照顺序与E结合,然后生成产物,那么这样的机理被称为**单置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导单置换反应的速率方程.

Derivation.

仿照米氏方程的推导方式,对EA和EAB稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EA}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{A}] - k_{-1}[\text{EA}] - k_2[\text{EA}][\text{B}] + k_{-2}[\text{EAB}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{EAB}]}{dt} = k_2[\text{EA}][\text{B}] - k_{-2}[\text{EAB}] - k_3[\text{EAB}] = 0 \quad (2)$$

不妨令 $K_{M,B} = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$ 为该反应对B的米氏常数.由(2)可得

$$[\text{EAB}] = \frac{k_2[\text{B}]}{k_{-2} + k_3} [\text{EA}] = \frac{[\text{B}]}{K_{M,B}} [\text{EA}] \quad (3)$$

由(1)和(3)可得

$$\begin{aligned} [\text{E}] &= \frac{(k_{-1} + k_2[\text{B}]) [\text{EA}] - k_{-2}[\text{EAB}]}{k_1[\text{A}]} \\ &= \frac{k_{-1} + k_2[\text{B}] - \frac{k_{-2}[\text{B}]}{K_{M,B}}}{k_1[\text{A}]} [\text{EA}] \\ &= \frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [\text{B}]}{k_1[\text{A}]} [\text{EA}] \end{aligned} \quad (4)$$

这里由中间量[E]统一变量可以降低计算的难度。

这样,由(3)和(4),以及E的物料守恒[E] + [EA] + [EAB] = [E]₀可得

$$[EA] = \frac{[E]}{[E] + [EA] + [EAB]} [E]_0 = \frac{1}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} [E]_0 \quad (5)$$

于是反应的速率即为

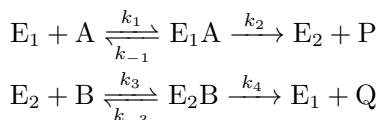
$$\begin{aligned} v &= \frac{d[P]}{dt} = k_3 [EAB] = \frac{k_2 k_3 [B]}{k_{-2} + k_3} [EA] \\ &= \frac{1}{\frac{K_{M,B}}{k_3 [B]}} \cdot \frac{[E]_0}{\frac{k_{-1} + \frac{k_3}{K_{M,B}} [B]}{k_1 [A]} + 1 + \frac{[B]}{K_{M,B}}} \\ &= \frac{[E]_0}{\left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]}} \end{aligned} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[\left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right) + \frac{K_{M,B}}{k_3} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right) \frac{1}{[B]} \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_3 [E]_0} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [A]} \right)$,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \right)$ 的直线.因此,改变[A],直线的斜率和截距将发生变化.这是单置换反应的特征.

如果底物A与酶E₁反应后生成修饰形式的酶E₂,然后与另一种底物B反应生成原先的酶,如此循环往复,那么这样的机理被称为**双置换反应**.我们可以将机理表述如下.



现在我们来推导双置换反应的速率方程.

Derivation.

这一反应由两个相关的米氏反应构成.我们先对E₁A和E₂B稳态近似可得

$$\frac{d[E_1 A]}{dt} = k_1 [E_1] [A] - (k_{-1} + k_2) [E_1 A] = 0 \quad [E_1 A] = \frac{[E_1] [A]}{K_{M,A}} \quad (1)$$

$$\frac{d[E_2 B]}{dt} = k_3 [E_2] [B] - (k_{-3} + k_4) [E_2 B] = 0 \quad [E_2 B] = \frac{[E_2] [B]}{K_{M,B}} \quad (2)$$

其中K_{M,A}和K_{M,B}分别为两步的米氏常数.

体系处于稳态时,E₁和E₂的浓度也应当变化不大(否则就不满足E₁A和E₂B的稳态近似).于是

有

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_4[E_2B] + k_{-1}[E_1A] - k_1[E_1][A] \quad (3)$$

(1) + (3)可得

$$k_4[E_2B] = k_2[E_1A] \quad (4)$$

结合(1)(2)和(4)和物料守恒 $[E_1] + [E_1A] + [E_2] + [E_2B] = [E]_0$ 可得

$$[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{K_{M,A}}{[A]} + 1 + \frac{k_2}{k_4} \left(\frac{K_{M,B}}{[B]} + 1 \right)} \quad (5)$$

于是反应的速率即为

$$v = k_2[E_1A] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} + \frac{K_{M,B}}{k_4[B]}} \quad (6)$$

我们按照Lineweaver-Burk作图法的形式对(6)整理可得

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[E]_0} \left[\frac{K_{M,B}}{k_4} \frac{1}{[B]} + \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right) \right] \quad (7)$$

以 $\frac{1}{v}$ 对 $\frac{1}{[B]}$ 作图,将得到斜率为 $\frac{K_{M,B}}{k_4[E]_0}$,截距为 $\frac{1}{[E]_0} \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4} + \frac{K_{M,A}}{k_2[A]} \right)$ 的一条直线.因此,改变[A],直线的斜率不变而截距变化.这是双置换反应的特征.

7E 温度对反应速率的影响

实验表明,大多数化学反应的速率总是随着温度升高而增加.我们将从理论上对此给出解释,并说明速率常数与温度满足的关系.在本节的最后,我们也将介绍一种测定速率常数的重要办法.

7E.1 Arrhenius方程

Arrhenius研究了许多气相反应的速率,由此揭示了反应的速率常数与温度的关系.

Theorem 7E.1.1 Arrhenius方程

反应速率常数 k 与温度 T 满足

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

其中 A 为指前因子, E_a 为表观活化能.

尽管Arrhenius得出的 A 和 E_a 是完全经验性的,但他还是对此做出了一些合理的解释.他认为,并不是反应分子的每次接触都能发生反应,只有那些能量足够高的分子之间的角度合适的碰撞才能发生反应.这些分子被称为活化分子,而非活化分子变为活化分子所需要的平均能量即为(表观)活化能.由上面的定性解释,以及我们在1B中提到的能量分布公式,我们可以简单地推导Arrhenius方程.

Derivation.

假定能量不低于 E_{\min} 的分子才能发生反应.根据1B.3.3,这样的分子占总体的比例为

$$p = \exp\left(-\frac{E_{\min}}{k_B T}\right)$$

令 $E_a = N_A E_{\min}$.如果活化能 $E_a = 0$,那么每一次碰撞都会发生反应.不妨记此时 $k = A$,这样指前因子 A 就代表每次碰撞都发生反应时对应的速率常数.当 $E_a > 0$ 时,能发生反应的分子数的比例变为 p ,那么就有

$$k = Ap = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

这个推导过程相当粗糙,因而(几乎)只起到定性的作用.

对Arrhenius方程取对数后可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

如果 A 与 T 无关,就可以通过 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图的方式确定 A 与 E_a .我们将上式对 T 微分可得

$$\left(\frac{d \ln k}{dT}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

这可以作为活化能的正式定义.

Definition 7E.1.2 表观活化能

表观活化能 E_a 可以定义为

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT}\right)$$

对于 E_a 不随 T 变化的情形,这就与前面给出的直线等价.而 E_a 随 T 变化则可能暗示着反应机理的改变.

对于复杂反应而言,总的表观活化能可以根据反应的速率方程和各基元反应的表观活化能得出.例如我们在前面提到的 H_2 与 Cl_2 的反应,其速率方程为

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

因此表观速率常数 $k_{\text{obs}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$.于是

$$E_{a,\text{obs}} = A_2 \sqrt{\frac{A_1}{A_{-1}}} \left(E_{a,2} + \frac{1}{2} E_{a,1} - \frac{1}{2} E_{a,-1} \right)$$

需要注意的是,两个自由基反应形成分子的活化能几乎为0,因为自由基本来就是活泼的,只要相遇几乎都能发生反应,因此 $E_{a,-1} \approx 0$.这样,上式也可以改写为

$$E_{a,\text{obs}} = A_2 \sqrt{\frac{A_1}{A_{-1}}} \left(E_{a,2} + \frac{1}{2} E_{a,1} \right)$$

Theorem 7E.1.3 自由基偶联反应的表观活化能

两个自由基偶联的反应的表观活化能 E_a 近似为0.

7E.2 过渡态理论

虽然Arrhenius方程的确能够描述温度对反应的影响,可它毕竟是定性的,并没有很好地在微观层面解释反应的机制,也没有合适的理论证明其成立性.为了填补这一空白,Eyring等人提出了过渡态理论,揭示了反应发生的具体过程.

势能面,反应坐标与过渡态

我们设想发生反应的是A与B两个分子.它们的原子分别为 A_1, \dots, A_j 和 B_1, \dots, B_k .显然,这两个分子构成的系统的能量会随着A与B的相对发生变化.我们不妨用函数表示体系的能量,即

$$E = f(A_1, \dots, A_j, B_1, \dots, B_k)$$

这一函数接受所有 $j + k$ 个原子的位置为自变量,并给出总能量⁷ E .在实际应用中,通常也会使用各个原子之间的距离 d ,键角 θ 等参数描述原子的相对位置,并作为 E 的自变量.我们把系统处于某一状态下的位置信息统一为一个元素 S ,这样就有 $E = f(S)$.所有可能的 S 组成了一个集合 X , X 内的任意元素都代表了各个原子的一种位置状态.

Definition 7E.2.1 势能面

势能面即表示某一微观体系的势能和相关参数(通常为原子坐标)之间的函数关系,是势能函数 $E = f(S)$ 的图像.

如果 S 是一维的,这意味着我们可以在二维平面上画出 $E - S$ 图(正如一般的一元函数一样,这是一条曲线).类似地,如果 S 是二维的,就可以在三维空间中画出 $E - S$ 的图像,这则是一片曲面.当 S 的维度更高时,直观上并没有 $E - S$ 图的很好的几何对应,但其数学意义仍然是清晰的.

如果A与B发生了反应生成产物P,那么上面的集合 X 中也应当有元素 S_P ,以对应所有原子组成P的状态. S_P 可以从P的结构直接得到.我们再考虑A和B距离足够远的状态 S_{A+B} 作为反应的起始状态.

现在,我们只需要考虑系统如何由状态 S_{A+B} 变为 S_P 即可.你可以认为A和B都分解为独立的原子之后再组合成P,不过那样的方式太过粗暴,并且显然会消耗不少的能量.A和B会明智地选择一种能量最低的方式变成 P ⁸,即反应发生的真实途径.我们把这一途径称为**反应坐标**.

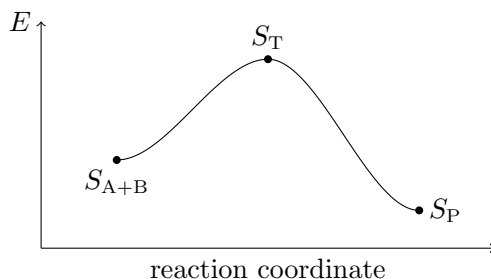
Definition 7E.2.2 反应坐标

反应坐标(reaction coordinate)是由反应物变为产物的过程中系统状态的集合,也对应势能面上连接反应物和产物的最低能量路径.

反应坐标准确地描述了反应进行的过程.例如,对于 $A + B \longrightarrow P$ 这一反应,系统能量与反应坐标可能具有下面的关系.

⁷这里指势能.

⁸如果我们从能量分布的角度考虑此事,就会发现能量更高的途径对应的概率更低,因此过于高能的中间状态事实上出现的概率非常小,因此不纳入考虑中.而系统发生变化的途径最有可能的途径正是能量最低的路径.



这正是我们限制 S 在反应坐标内后得到的势能面的截面.并且,这条曲线的最高点对应的状态 S_T 具有如下的性质.

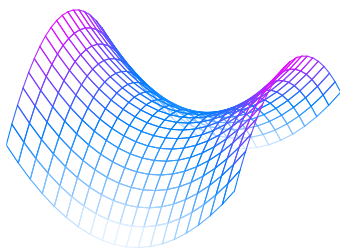
Definition 7E.2.3 过渡态

过渡态是反应坐标中能量的最高点对应的系统状态.

Theorem 7E.2.4 过渡态的数学意义

过渡态是整个势能面的鞍点.在这一点,只有沿着反应坐标的方向变化,势能才会降低,除此之外的任意方向都会使得势能升高.

下图中的中心点就是鞍点的示意.如果我们要从前面这一侧翻越到后面这一侧,那么能量最低的选择就是通过鞍点.



想象一下,你打算翻过一座山.这座山恰好有一个山坳,因此你就决定从那里过去,而不会傻乎乎地先爬到山顶再下山.这个山坳就是上图中的鞍点.

Hint.

作为补充,在数学上,我们通过计算Hessian矩阵判断鞍点,在鞍点处的Hessian矩阵仅有一个负本征值,对应反应坐标方向.这也是计算化学中寻找过渡态的重要依据.

过渡态的物理意义在于它描述了反应物到产物的中间状态,即旧键将断未断,新键将成未成的状态.这一状态也被称作**活化络合物**.这需要与中间体区分.

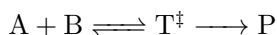
过渡态理论与Eyring方程

我们已经找到了一种十分优秀的描述反应过程的方式,而我们并不打算止步于此.在做出过渡态理论的基本假设后,我们可以给出活化能的更明确的定义,并据此得出过渡态理论中的一个重要公式.

Theorem 7E.2.5 过渡态理论的基本假设

1. 反应物变为产物的过程总是经过势能面上的鞍点,即过渡态.
2. 反应物和过渡态(活化络合物)总是处于准平衡态.
3. 过渡态向产物的转化是不可逆的.
4. 2.和3.的反应也满足质量作用定律.

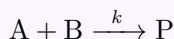
我们也可以将后两点假设表示为下面的过程.



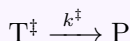
现在我们来推导描述反应速率常数的方程.

Derivation.

考虑实际反应



以及过渡态 T^\ddagger 向产物P的转化反应



根据基本的动力学假设,我们可以得到

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[T^\ddagger] \quad (1)$$

于是第一步平衡的平衡常数

$$K = \frac{[T^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k}{k^\ddagger} \quad (2)$$

活化络合物转化为产物的速率常数与活化络合物中的振动有关,这一振动使得活化络合物更类似于产物,从而使得活化络合物沿着反应坐标向产物方向倾斜.我们把振动频率记为 ν .

然而,不是所有振动都可以使得过渡态向产物的方向转化.分子中的其他原子可能并不能够适当地排列以使过渡态转化为产物,或者分子的旋转状态妨碍了过渡态向产物的转变.只有一部分的振动可以使得我们希望的转化发生,因此我们定义传递系数 κ 表示这样的振动的所占的比例.于是就有

$$k^\ddagger = \kappa \nu \quad (3)$$

现在我们来考虑 K .虽然过渡态并不满足统计力学(它的留存时间太短),但我们可以采取统计力学方法证明它与一个真正的平衡常数 K^\ddagger 成比例关系,即

$$K = \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) K^\ddagger \quad (4)$$

由(2)(4)和(5)可得

$$k = K k^\ddagger = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) K^\ddagger \quad (5)$$

而由 K^\ddagger 可以定义活化Gibbs自由能,活化焓和活化熵,即

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

这样,我们就得到了Eyring方程.

Theorem 7E.2.6 Eyring方程

基元反应的速率常数 k 满足

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

其中 κ 为传递系数, ΔG^\ddagger 为活化Gibbs自由能.

我们可以改写Eyring方程得到

$$k = \left[\kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \right] \exp \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right)$$

如果假定 ΔH^\ddagger 不随温度变化,那么对于基元反应,这就是Arrhenius方程的形式,其中

$$A = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad E_a = \Delta H^\ddagger$$

因此,可以认为指前因子 A 主要由活化熵 ΔS^\ddagger 决定,而活化能 E_a 主要由活化焓 ΔH^\ddagger 决定.

过渡态理论比起传统的碰撞理论是对反应过程描述的一大进步.它通过活化络合物模型,成功将分子动力学与宏观反应速率结合,并且为计算化学提供了计算反应速率的理论基础.

Hint.

如果你感到上面的内容模糊不清,并且想详细了解过渡态理论的相关内容,那么笔者建议你阅读《现代物理有机化学》一书的第七章.顺带一提,这本书的所有内容都非常值得你仔细学习.

7E.3 弛豫法测定速率常数

我们在本章的前几节介绍了几种测定速率的简单方法.自然,有更加精密和先进的手段测定反应速率,不过我们并不打算介绍那些复杂的仪器与方法,而是介绍一种重要的,与速率方程密切相关的测定对峙反应速率常数的方法——弛豫法.

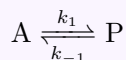
Definition 7E.3.1 弛豫

弛豫是指的是在某一个渐变过程中从某一个状态逐渐地恢复到平衡态的过程.

对于一个处于平衡的化学反应而言,如果改变温度(这通常通过放电,激光等方式进行),那么平衡将发生移动.测定各种物质的浓度随时间的变化,就能获知反应的速率常数.我们从最简单的反应 $A \rightleftharpoons P$ 开始.

Derivation.

系统初始处于平衡态.我们假定改变条件后有



并且最终平衡时A和P的浓度分别为 $[A]_{eq}$ 和 $[P]_{eq}$.这样就有

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[P]_{eq}$$

令 $x = [A] - [A]_{eq} = [P]_{eq} - [P]$ 表示反应偏离平衡的程度,就有

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= k_{-1}[P] - k_1[A] \\ &= k_{-1}([P]_{eq} - x) - k_1([A]_{eq} + x) \\ &= -(k_{-1} + k_1)x + k_{-1}[P]_{eq} - k_1[A]_{eq} \\ &= -(k_1 + k_{-1})x \end{aligned}$$

又因为 $\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}$, 于是有

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x$$

这是一个一阶微分方程,其解为

$$x = x_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

其中 x_0 即为初始状态的 x (亦即条件改变前后平衡状态时 $[A]$ 或 $[P]$ 之差).我们令弛豫时间 $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$, 就有

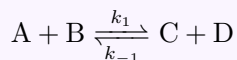
$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

测定 x 依时间的变化关系,得出弛豫时间 τ , 再结合平衡常数 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 就可以得出 k_1 与 k_{-1} . 这为我们测定对峙反应的正逆反应速率常数提供了一个相当不错的办法.

对于更复杂的体系,处理方法是类似的.我们以 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 为例.

Derivation.

系统初始处于平衡态.我们假定改变条件后有



同样地,平衡时有

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

仍令 $x = [A] - [A]_{\text{eq}}$ 为反应偏离平衡的程度,于是有

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C][D] - k_1[A][B] \\ &= k_{-1}([C]_{\text{eq}} - x)([D]_{\text{eq}} - x) - k_1([A]_{\text{eq}} + x)([B]_{\text{eq}} + x) \\ &= k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}} - k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} \\ &\quad - [k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}}) + k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}})]x \\ &\quad + (k_{-1} - k_1)x^2\end{aligned}$$

由于我们的条件改变总是很微小的(否则也无法保证条件的改变在一瞬间内完成),因此 x 对各物质的平衡浓度也是很小的.于是,我们忽略上式的二次项即可得

$$\frac{dx}{dt} = -[k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}}) + k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}})]x$$

这也是一个一阶微分方程.对应的弛豫时间为

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_{-1}([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}})}$$

Theorem 7E.3.2 弛豫法测定速率常数

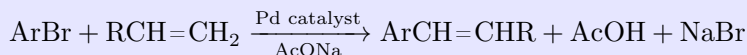
当反应处于平衡时,给系统一个微小的扰动(例如升高温度),测定体系中物质的浓度偏离新的平衡状态的差值 x 随时间 t 的变化,就可以根据前面的推导过程求出正逆反应的速率常数.

Ex7 习题

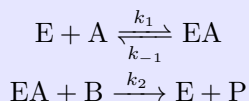
我们将在本章的习题中给出更多的例题以供你巩固动力学知识.

Problem P.7.1

Heck偶联反应为代表的过渡金属催化的偶联反应.这一反应的通式如下.



这一反应的机理可以简化如下.



其中E为Pd催化剂,A为溴代物,B为原料烯烃,P为产物烯烃.

1-1 推导总反应速率 r (以生成产物P的速率记)的表达式.

1-2 记 $[\text{ex}] = [\text{B}]_0 - [\text{A}]_0$ 为两种底物的起始浓度之差, $[\text{E}]_0$ 为催化剂的总浓度.试证明反应速率 r 可以写成如下形式

$$r = a \frac{[\text{ex}][\text{A}] + [\text{A}]^2}{1 + b[\text{A}]} [\text{E}]_0$$

并求出系数 a, b 的表达式.

Solution.

1-1 这事实上不过是米氏方程的变形.我们对EA稳态近似可得

$$\frac{d[\text{EA}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{A}] - k_{-1}[\text{EA}] - k_2[\text{EA}][\text{B}] = 0$$

于是

$$[\text{EA}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{A}]}{k_{-1} + k_2[\text{B}]}$$

由物料守恒 $[\text{E}] + [\text{EA}] = [\text{E}]_0$ 可得

$$[\text{EA}] \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2[\text{B}]}{k_1[\text{A}]} \right) = [\text{E}]_0$$

于是

$$r = k_2[\text{EA}][\text{B}] = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{A}][\text{B}]}{k_{-1} + k_1[\text{A}] + k_2[\text{B}]}$$

1-2 根据计量数有 $[\text{ex}] = [\text{B}]_0 - [\text{A}]_0 = [\text{B}] - [\text{A}]$.代入第一问的结果可得

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{A}] ([\text{A}] + [\text{ex}])}{k_{-1} + k_1[\text{A}] + k_2 ([\text{A}] + [\text{ex}])} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} \cdot \frac{[\text{ex}][\text{A}] + [\text{A}]^2}{1 + \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} [\text{A}]} [\text{E}]_0$$

于是有

$$a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]} \quad b = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ex}]}$$

这样,由于 $[\text{ex}]$ 和 $[\text{E}]_0$ 都是已知的量,我们就可以通过测定 $[\text{A}]$ 得出反应速率 r .

Problem P.7.2

烯烃的硼氢化是有机合成中的常用反应.简单烯烃与 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 或 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 的反应通常在较低的温度下即可快速完成.9-BBN(9-硼杂双环[3.3.1]壬烷)是一种对烯烃的硼氢化反应具有更好区域选择性的试剂.在非路易斯碱性溶剂中9-BBN主要以二聚体 $(9\text{-BBN})_2$ 的形式存在.

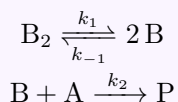
二聚体 $(9\text{-BBN})_2$ 对烯烃的硼氢化通常均经历二聚体生成单体的对峙反应和单体与烯烃加成的单向反应,但其反应速率受到烯烃空间位阻影响,差异显著.例如,在 25°C 条件下,以 CCl_4 为溶剂, $(9\text{-BBN})_2$ 与过量的四取代或单取代烯烃进行的硼氢化反应对于烯烃和 $(9\text{-BBN})_2$ 的反应级数如下表所示.

烯烃	对烯烃的反应级数	对 $(9\text{-BBN})_2$ 的反应级数
2,3-二甲基丁-2-烯	1	$\frac{1}{2}$
1-己烯	0	1

试据此通过合理的近似或假设推导两种烯烃硼氢化的反应速率方程.

Solution.

我们将烯烃记作A,产物记作P,9-BBN记作B.题目中所述的反应机理可以表述如下.



体系中的不稳定中间体为B.我们对B稳态近似可得

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = 2k_1[\text{B}_2] - 2k_{-1}[\text{B}]^2 - k_2[\text{A}][\text{B}] = 0$$

题目中已经明确地说明总反应级数的不同源于烯烃位阻的不同,即影响第二步反应的速率.

如果烯烃A的位阻较大,那么A与B的反应的活化能较大,第二步反应较难,即 k_2 较小.进一步地,如果 $k_2 \ll k_{-1}$,就有 $k_2[\text{A}] \ll k_{-1}[\text{B}]$,进一步化简上述稳态近似就有

$$2k_1[\text{B}_2] = 2k_{-1}[\text{B}]^2$$

于是

$$[\text{B}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[\text{B}_2]}$$

于是反应的速率

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [B_2]^{\frac{1}{2}} [A]$$

对烯烃A为一级,对(9-BBN)₂为二分之一级,这就对应A为2,3-二甲基丁-2-烯的情形.

如果烯烃A的位阻较小,那么A与B的反应的活化能较小,第二步反应容易进行,即k₂较大.进一步地,如果k₂ ≫ k₋₁,就有k₂[A] ≫ k₋₁[B],上述稳态近似就有

$$2k_1[B_2] = k_2[A][B]$$

于是反应的速率

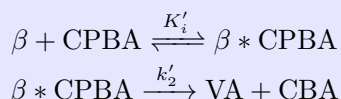
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = 2k_1[B_2]$$

对烯烃A为零级,对(9-BBN)₂为一级,这就对应A为1-己烯的情形.

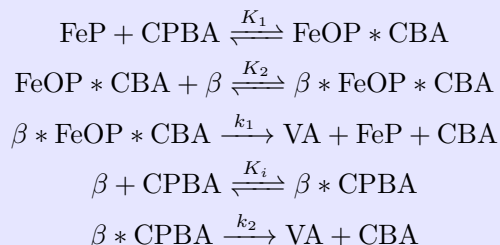
Problem P.7.3

铁卟啉(FeP)是细胞色素(P-450)的活性中心,具有将各种氧供体的氧原子活化并转移至底物的能力.研究人员为模拟活体内的加氧酶催化β-胡萝卜素(β)分解为维生素A(VA)的反应,以FeP为催化剂,间氯过氧化苯甲酸(CPBA)为氧化剂,研究了β-胡萝卜素的分解反应动力学.研究中FeP和CPBA的浓度可视为不变.无论是否存在催化剂FeP,该分解反应对β-胡萝卜素均为一级反应.

实验A.在无FeP的情况下,β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸反应体系(β – CPBA)的反应机理1如下(其中β * CPBA为反应中间物,CBA为间氯苯甲酸):



实验B.以FeP为催化剂,β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸-铁卟啉反应体系(β – CPBA – FeP)的反应机理2如下(其中FeOP * CBA, β * FeOP * CBA, β * CPBA为反应中间物):



对该体系的实验结果进行曲线拟合,可得以下数据(其中k_{obs}为反应的表现速率常数).

T/K	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
293.2	4.869×10^{-3}	1.350×10^{-4}	5.865×10^{-4}
301.2	7.731×10^{-3}	2.398×10^{-4}	9.795×10^{-4}

3-1 对 β - CPBA体系,测得

$$k'_{\text{obs}}(293.2 \text{ K}) = 4.795 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k'_{\text{obs}}(301.2 \text{ K}) = 8.285 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

求反应的表现活化能 $E'_{a,\text{obs}}$.

3-2 根据反应机理2,推导 β * CPBA * FeP体系中 $-\frac{d[\beta]}{dt}$ 与 $[\beta]$ 间关系的速率方程,并给出 k_{obs} 的表达式.

3-3 已知 β * CPBA * FeP体系反应的表现活化能 $E_{\text{obs}} = 47.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和机理2中第三步的活化能 $E_{a,1} = 42.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算机理2中第五步的活化能 $E_{a,2}$.

3-4 分别根据以下条件,说明 β - CPBA和 β * CPBA * FeP中哪一个体系的反应更有利.

3-4-1 $E_{a,1}$ 与 $E_{a,2}$ 的结果.

3-4-2 $E_{a,\text{obs}}$ 与 $E'_{a,\text{obs}}$ 的结果.

Solution.

3-1 根据Arrhenius方程有

$$\ln \frac{k'_{\text{obs}}(T_1)}{k'_{\text{obs}}(T_2)} = \frac{E'_{a,\text{obs}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

代入题中数据可得

$$\ln \frac{4.795 \times 10^{-4}}{8.285 \times 10^{-4}} = \frac{E'_{a,\text{obs}}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{301.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_{a,\text{obs}} = 50.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3-2 我们在7D的酶促反应的示例中大多是推导产物的生成速率,而这道题则有些不同.我们要求反应物 β 的消耗速率 $-\frac{d[\beta]}{dt}$.并且,由于题目中已经说明酶FeP的浓度可视为不变,因此我们并不能使用一般的酶的物料守恒求解.

我们遇到的最大的困难在于有关 β 的反应全部出现在快速平衡中,而题目并未给出快速平衡的速率常数,这使得我们无法直接写出 $-\frac{d[\beta]}{dt}$ 的显式表达式.

因此,我们需要采取一些间接的方法.如果我们用另一物质的浓度表示 $[\beta]$,然后将这一表达式对时间 t 求导,即可用这一物质的消耗或生成速率表达 $-\frac{d[\beta]}{dt}$.

由于这一体系的净反应为 $\beta + \text{CPBA} \longrightarrow \text{VA} + \text{CBA}$,因此 β 的物料守恒为

$$[\beta]_0 = [\text{VA}] + [\beta] + [\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] + [\beta * \text{CBA}]$$

直接对此式求导仍然是不可行的,因为后两个中间体的浓度也会随着 $[\beta]$ 的变化而变化.我们需要写出这一关系.根据平衡态假设可知

$$[\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] = K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] [\beta]$$

$$[\beta * \text{CBA}] = K_i [\text{CPBA}] [\beta]$$

代入上述物料守恒可得

$$[\beta]_0 = [\text{VA}] + (1 + K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]) [\beta]$$

我们将上式对时间 t 求导可得

$$-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{1}{1 + K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]} \frac{d[\text{VA}]}{dt}$$

又因为

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{VA}]}{dt} &= k_1 [\beta * \text{FeOP} * \text{CBA}] + k_2 [\beta * \text{CBA}] \\ &= (k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] + k_2 K_i [\text{CPBA}]) [\beta] \end{aligned}$$

于是

$$-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] + k_2 K_i [\text{CPBA}]}{1 + K_1 K_2 [\text{FeP}] [\text{CPBA}] + K_i [\text{CPBA}]} [\beta]$$

于是

$$k_{\text{obs}} = \frac{(k_1 K_1 K_2 [\text{FeP}] + k_2 K_i) [\text{CPBA}]}{1 + (K_1 K_2 [\text{FeP}] + K_i) [\text{CPBA}]}$$

如果你认为一个 β 可以变成一个VA,从而认为 $-\frac{d[\beta]}{dt} = \frac{d[\text{VA}]}{dt}$,那就大错特错了.这道题最重要的地方就在于中间体的浓度也会随时间而变化,并且其浓度都与 $[\beta]$ 成正比关系,因此需要统一代入.

3-3 这一小问的做法与**3-1**是完全一致的,我们代入数据即可得

$$\ln \frac{1.350 \times 10^{-4}}{2.398 \times 10^{-4}} = \frac{E_{a,2}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{301.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_{a,2} = 52.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

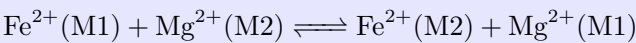
3-4 这一小问要求我们从两个角度分析FeP对 β 氧化为VA的反应是否有利.比较两个不同的反应机理,既可以从具体决速步的活化能判断,也可以从有无催化剂时反应的表现活化能判断.

3-4-1 从反应机理来看,机理1的步骤与机理2的后两步完全相同,这意味着这两个反应的速率常数和活化能相同(我们的计算确实支持这一点).但对于机理2有 $E_{a,1} < E_{a,2}$,这意味着反应可以经过一个活化能更小的步骤进行,因此FeP对这一反应是有利的.

3-4-2 从表现活化能来看有 $E_{a,\text{obs}} < E'_{a,\text{obs}}$,这意味着通过机理2进行的反应的总体的活化能更小,这也可以得出FeP对这一反应是有利的.

Problem P.7.4 岩石变化动力学

斜方辉石 $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 是地壳和上地幔的主要组成矿物之一,在其晶体结构中包含有两种不同的硅氧四面体 $(\text{SiO}_3)_2^-$ 链,分别称作A链和B链,基于这两种链的排布而形成了两种结构有差异的八面体空隙M1和M2,二者比例相同. Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 便分布在这些八面体空隙中.由于M1和M2的空隙性质不同,导致 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 对其占据的选择性不同, Fe^{2+} 倾向于占据M2位置.一定条件下,两种离子可以发生不同位置的交换反应:



为简便起见, $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{M2})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ 和 $\text{Mg}^{2+}(\text{M1})$ 分别写作 $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(2)$, $\text{Mg}(1)$ 和 $\text{Mg}(2)$.上述反应达平衡时,分配系数 K_D 为

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}}$$

其中, χ 为各离子占据相应位置的摩尔分数,例如: $\chi_{\text{Fe}(2)}$ 为 Fe^{2+} 离子占据M2位置的摩尔分数,其他同理.

选择某一矿物样品,在873 K下进行处理,利用X射线衍射结合穆斯堡尔谱监测反应进行过程中上述物种占据不同位置情况随时间的变化,数据列入下表中.

编号	t/min	$\chi_{\text{Fe}(1)}$	$\chi_{\text{Mg}(2)}$	$\chi_{\text{Fe}(2)}$	$\chi_{\text{Mg}(1)}$
1	0	0.00450	0.9807	0.0174	0.9769
2	600	0.00420	0.9804	0.0176	0.9771
3	1920	0.00380	0.9801	0.0179	0.9774
4	3720	0.00361	0.9798	0.0183	0.9778
5	6000	0.00335	0.9795	0.0185	0.9780
6	11760	0.00281	0.9790	0.0191	0.9786
7	20300	0.00261	0.9788	0.0193	0.9788
8	29700	0.00233	0.9785	0.0195	0.9790
9	48165	0.00232	0.9785	0.0195	0.9790

- 4-1** 计算分配系数 K_D .(提示:合理判断并选择表中的数据.)
- 4-2** 记上述反应的正,逆反应的速率常数分别为 k_1 和 k_{-1} .假设正,逆反应速率表达形式均与基元反应类似,即反应速率分别与占据相应位置的各离子的摩尔分数 χ 成正比.据此,写出 K_D 与 k_1 和 k_{-1} 的关系式。
- 4-3** 利用上表中起始阶段的数据(采用编号1到4的数据进行处理),计算 k_1 和 k_{-1} 的值.(提示:可将 Mg^{2+} 的摩尔分数视作常数,取0.9780.)

Solution.

4-1 我们需要寻找平衡状态的数据以计算 K_D .观察编号为8和9的数据,可以发现各物种的摩尔分数已经近似地不再变化,即达到平衡状态.选取编号9的数据,可得

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}} = \frac{0.9795 \cdot 0.0195}{0.9785 \cdot 0.00232} = 8.41$$

若选取编号8的数据得到 $K_D = 8.44$,亦可.

4-2 平衡时,正逆反应速率相等,即有

$$k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)} = k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}$$

又因为分配系数的定义为

$$K_D = \frac{\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)}}{\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}}$$

结合上述两式可得

$$K_D = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

事实上,这和一般的基元反应的平衡常数与正逆反应速率常数的关系是完全一致的.在本题中,我们只不过不使用浓度,转而使用摩尔分数来表示反应速率.

4-3 为了求出摩尔分数随时间的关系,我们需要求出反应体系的积分速率方程.

首先,体系的微分速率方程为

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = -k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}(1)} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}(2)}$$

这一方程具有四个变量,难以进行进一步的积分运算,因此我们需要尽量减少和统一变量.为此,首先将 Mg^{2+} 的摩尔分数视作常数(不妨记作 χ_{Mg})后就有

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = -k_1\chi_{\text{Fe}(2)}\chi_{\text{Mg}} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)}\chi_{\text{Mg}} = 0.9780(-k_1\chi_{\text{Fe}(2)} + k_{-1}\chi_{\text{Fe}(1)})$$

随后,在**4-2**中我们知道 k_1 与 k_{-1} 的等量关系.将**4-1**中的 K_D 代入可得

$$k_1 = 8.41k_{-1}$$

将此式代入速率方程可得

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = 0.9780k_{-1}(\chi_{\text{Fe}(1)} - 8.41\chi_{\text{Fe}(2)})$$

现在我们来思考 $\chi_{\text{Fe}(1)}$ 和 $\chi_{\text{Fe}(2)}$ 的关系.体系中的 Fe^{2+} 的总量是守恒的,即有

$$n(\text{Fe}(1)) + n(\text{Fe}(2)) = n_0(\text{Fe}^{2+})$$

我们将两种空隙的数目,以及 Fe^{2+} 占两种空隙的比例代入可得

$$n(\text{M1})\chi_{\text{Fe}(1)} + n(\text{M2})\chi_{\text{Fe}(2)} = n_0(\text{Fe}^{2+})$$

由于题目中给出M1与M2的比例相同,因此有 $n(\text{M1}) = n(\text{M2})$.于是有

$$\chi_{\text{Fe}(1)} + \chi_{\text{Fe}(2)} = \frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{M1})} = 2\chi_{\text{Fe}}$$

我们将 $t = 0$ 时的摩尔分数代入上式可得

$$\chi_{\text{Fe}(1)} + \chi_{\text{Fe}(2)} = 0.0219$$

将这一等量关系代入速率方程以消去 $\chi_{\text{Fe}(1)}$,即可得到

$$\frac{d\chi_{\text{Fe}(2)}}{dt} = k_{-1} (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)})$$

现在我们终于得到了一个单变量的微分方程.对其移项积分可得

$$\ln (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)}) = -9.20k_{-1}t + C$$

其中 C 为积分常数.右边是关于 t 的一次函数,因此我们可以采取线性回归的方式求出其斜率,进而得出 k_{-1} .令 $y = \ln (0.1801 - 9.20\chi_{\text{Fe}(2)})$, $x = t$,我们将题目中的数据代入并线性回归可得

$$y = -1.42 \times 10^{-4}x - 3.91$$

于是

$$k_{-1} = \frac{-1.42 \times 10^{-4}}{-9.20} \text{ min}^{-1} = 1.54 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$$

$$k_1 = 8.41 \times 1.54 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} = 1.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

如果采取 $\chi_{\text{Fe}(1)}$ 作为变量,得出的结果可能略有不同,但基本与此差距不大.

这一道题目主要考察消去变量的思想.对于一个有多个变量的微分方程,我们既可以根据实际情况将某些变量近似地看作常量,也可以根据化学反应内在的守恒关系减少变量的数目.在这道题中,这两种方法都需要使用.最终,我们得出了一个简单的常微分方程,采取线性回归即可得出最终的结论.