

物理学史中的五月

1887年5月23日：拉乌尔和拉乌尔定律——
他发现了溶解分子的普适特性并说明如何加以利用
(译自 *APS News*, 2011年5月)

萧如珀¹ 杨信男² 译

(1 自由业; 2 台湾大学物理系 10617)

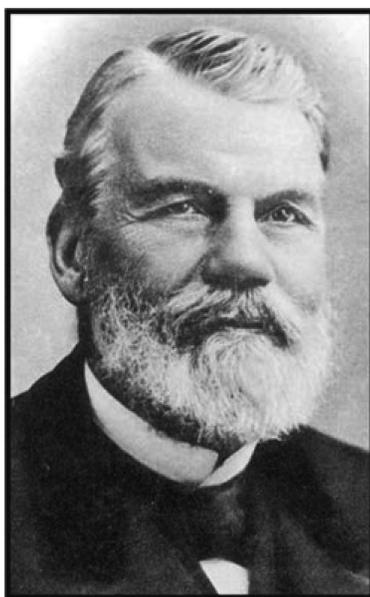


物质的原子-分子论要被全盘接受皆视能否将熟悉的物质宏观性质与个别分子特性连结起来而定，这从阿伏伽德罗 (Amedeo Avogadro) 提出，在相同的情形下，所有单位体积的气体分子数目相同开始。在此基础上，理想气体理论在物理上引发了无数的努力，以求进一步的理解。在理想气体中，任一种气体分子的行为皆相同，此观念所表达的普适性说明了有一基本物理适用于广大范围的物质。终于，物理学家找出了测定阿伏伽德罗常数数值的方法，即特定体积（视压力和温度而定）中的实际分子数目。分子量如此便可以简单地经由测定气体的密度而决定。

然而，我们对于气体的了解并无助于我们进一步了解液体、溶液以及凝聚态物质。大多数的分子无法像气体一样简单地被观测，但当溶解于液体中时，可以观测到它们聚集的行为，就如同理想气体理论中的情况。这如何解释就有待法国科学家拉乌尔 (François-Marie Raoult) 的研究了。

拉乌尔定律

在多年审慎地实验后，拉乌尔在《法国科学院周刊》 (*Comptes*



拉乌尔

Rendus, 1887年5月23日) 发表了一篇里程碑性的文章《溶剂蒸气压通则》 (*General Law of the Vapor Pressure of Solvents*)，说明现在被视为拉乌尔定律的核心概念。他溶解不同低浓度的非挥发性化合物：5种溶于水，14种溶于11种有机溶剂中。之后，他测量溶解化合物在溶剂蒸气压上的效果，发现结果很值得注意，在他实验的范围中，液体中任一被溶解的物质只要摩尔分数一定，此时测得的蒸气压与原溶剂的蒸气压相比，所减少的比例都相同（即拉乌尔定

律，详见注①）。后来经由其他科学家的证实，这些实验印证了阿伏伽德罗和理想气体理论的建构者在当时对物理提出的普适性；拉乌尔另外的研究则说明了液体熔点被溶剂降低的类似效果。凡特何夫 (Jacobus van't Hoff) 和阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 之后的理论研究，证实了拉乌尔的结果，提供了热力学的基础，也说明了如何理解那些一开始被认为是例外的结果。

拉乌尔定律的普适性引发了有关液体和溶液创意研究的热潮，对于定量但分子数未知的溶剂，如高分子或其他高分子量的物质而言，拉乌尔定律可让人经由蒸气压或其他溶剂的特性来测定其分子量。

拉乌尔定律和理想气体定律两者皆只能应用在限定的范围内。对于理想气体定律来说，它只限于相对高温和低压，而无法适用于高压和低温的情况。不同气体的行为都不一样，通常会依循范德瓦耳斯方程，最后凝结成液体。科学家在跨越原有定律适用的范围后发现了丰富的新物理。至于拉乌尔定律则适用于极低浓度的非挥发性溶质，而在高浓度或是挥发性溶质的

情形，不同的化合物行为都不一样。探索这些情况可得到大量的数据，以做为分馏及其他工业制程的基础。不仅如此，拉乌尔还在有些盐类，例如水中的氯化钠，发现其分子数目大约是预期的2倍，这是水中氯化钠解离成钠和氯离子的早期线索。

年轻岁月

拉乌尔（1830～1901）出生在法国北部诺尔县富尔内（Fournes, Nord），父亲是海关的职员。他曾短暂就读于巴黎大学，但没经济能力继续读完。之后，他在中学全职教物理和数学长达14年，学校换了一所又一所。同时，他还靠自己，在相当困难的情形下，继续研究伏打电池的能量关系，终于从巴黎大学获得了物理博士学位。论文虽在

当时没有引起注意，却是开创性的研究。他是最先说明伏打电池的化学反应能量和电能并非相同的科学家之一，后来热力学自由能和熵的概念被人理解，应用到电化电池后，他的研究才受到重视。

终于在1867年，拉乌尔来到法国东南格勒诺勃大学科学院（Sciences Faculty in Grenoble）当化学教授。当时有人反对，质疑他其实是物理学家，但任命最后还是通过了，而他就在格勒诺勃大学继续他的研究长达31年。那时的实验室很简陋，美国历史学家恩叶（Mary Jo Nye）在她的著作《科学在法国》（*Science in the Provinces*）中引用了拉乌尔的描述说：“每位教授有一张小桌子，这个房间白天是实验室，也同时是管

理员的起居室。物理教授在此安置他的仪器；动物系教授解剖兔子、喂鸽子；……地质学教授陈设他的化石；……化学系教授执行他所有的操作。”

拉乌尔的生平事迹

拉乌尔的一生都在为了让世人了解他所喜爱的研究而努力奋斗，他忍受经济的困境完成了博士学位，还长期在中学教书，以及在格勒诺勃大学遭遇阻力才获得教职。最终他先在别的国家，最后在法国，得到了应有的地位。

（本文转载自2014年6月《物理双月刊》，网址：<http://psroc.phys.ntu.edu.tw/bimonth/index.php>；Email: snyang@phys.ntu.edu.tw）

① 拉乌尔定律比较常见的说法为，混合溶液中来自溶剂的蒸气压与该溶剂在混合溶液中的摩尔分数成正比。

科苑快讯

黑色二氧化钛制备与太阳能利用

二氧化钛作为重要的新能源 and 环境保护材料，在光催化、太阳能发电、太阳能集热等方面被广泛应用。然而，二氧化钛的太阳能利用面临巨大的挑战，主要原因在于光吸收范围窄、电子-空穴对的分离效率低。二氧化钛只能吸收太阳光谱中约5%的紫外光，而无法利用可见光和近红外光的能量；本征电导率只有约 10^{-10} S/cm，不利于光生电子-空穴对的分离和传输。这些问题严重影响了二氧化钛在能源与环境领域的广泛应用，无法充分利用太阳能。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所与北京大学化学学院开展了合作研究，黄富强、汪宙、杨重寅、

林天全等科研人员原创地发展出多种新型制备方法（氢等离子法、铝还原法、二步非金属掺杂法），大幅提高了太阳光谱中可见光和近红外光的吸收，效果明显。这些最新发现的黑色二氧化钛纳米晶，不同于高温氢气还原的黑色氧化钛，为一种核壳结构，核区仍为结晶的二氧化钛，外壳为无定型的结构，其中无序的外壳是使白色二氧化钛变成黑色的功能区域，无序的外壳包含氧空位或非金属X掺杂（X=H、N、S、I）。该结构可导致对太阳光的吸收高达85%，远优于文献报道（30%）。

良好的太阳能宽谱吸收、化学物理稳定性，以及改善的载流子浓度和电子迁移性能，可以满足高效太阳能的要求。其中，氮掺杂的纳米黑色二氧化钛，太阳光催化分解水，产氢率达到 $15 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，处于报道最优异的可见光催化剂之

列；对有机污染物的降解速率是商用纳米二氧化钛（P25）的四倍。黑色二氧化钛纳米管阵列用作光化学电池（PEC）电极，光能向氢化学能转换效率达到1.67%，为二氧化钛基PEC转换效率的最优值。

研究成果被 *Chemistry Views* 以 *Titania: Black is the New White* 为题做了新闻专题报道，被认为在新能源（太阳能发电、光催化制氢）和环境（污染物降解、抗菌消毒）领域的应用前景广阔。国际公司与大学已经购买小批量样品，用于环境保护应用。部分研究结果发表在 *J. Am. Chem. Soc.* (2013), *Adv. Funct. Mater.* (2013), *Energy Environ. Sci.* (2013, 2014), *Chem. Euro. J.* (2013) 等期刊，已申请发明专利3项。

（摘编自中国科学院网站：http://www.cas.cn/ky/kyjz/201405/t20140516_4121236.shtml，2014年5月16日）