

大气水汽中双水缔合分子的浓度

王明星

(中国科学院大气物理研究所)

摘 要

用化学热力学方法计算了在标准气压下,不同温度的饱和水汽中双水缔合分子的浓度以及在一定水汽压条件下双水缔合分子的浓度随温度的变化。计算结果与 $8-13\mu$ 大气窗区水汽吸收系数随温度的变化进行了比较,证明双水缔合分子的吸收是 $8-13\mu$ 水汽连续吸收的主要因素。

一、引 言

$8-13\mu$ 大气红外窗区吸收机制的研究是目前辐射大气传输研究中的一个重要课题。我们已经知道,在这一光谱范围大气衰减的最主要因子是水汽连续吸收和大气气溶胶的消光^[1]。到目前为止,这两个因子都还没有很好确定。随着光谱理论和红外实验技术的发展,光谱学家已经给我们提供了详尽的较为准确的大气吸收气体的吸收线参量。利用这些资料,用逐线积分法计算大气吸收气体吸收带范围的大气吸收得到了与实验资料一致的结果。但是用于 $8-13\mu$ 窗区的水汽连续吸收,计算结果与实验资料却相差一个量级。同时,实验室测量还发现一个与理论计算矛盾的负温度效应。几年来,人们把这种理论和实验的矛盾归结为两个原因,一是目前所用的红外吸收线线型公式不能用于远翼吸收。二是双水缔合分子(以下一律简写为 $(\text{H}_2\text{O})_2$,相应地,把单水分子记为 H_2O)的吸收未计入。为了探讨这两个因素中那个是主要的,一方面需要进一步研究碰撞加宽红外吸收线的线型,另一方面还要进一步研究 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收。对于 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收问题,我们不但要求有准确的光谱资料,还要研究 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在大气水汽中的含量。本文用化学热力学理论计算了在标准大气压下,不同温度的饱和水汽中 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的浓度,还计算了在一定水汽压下, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度随温度的变化,并将这一结果与水汽连续吸收系数随温度的变化进行了比较。发现两者变化趋势非常一致,这使我们相信,在 $8-13\mu$ 水汽连续吸收中, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收是起决定性作用的。

二、基本理论

在化学热力学中,单相化学反应过程通常用下式表示

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

1978年10月28日收到

在反应达到平衡状态时有

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式中, ν_i 是第 i 种分子 A_i 在化学反应过程中改变的克分子数, μ_i 是它的化学势。对于气相化学反应, 如果混合气体可视为理想气体的话, 化学势 μ_i 可以写成

$$\mu_i = RT \{ \varphi_i + \ln(\chi_i p) \} \quad (3)$$

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \left\{ c_{pi} dT - \frac{S_{i0}}{R} \right. \quad (4)$$

其中, c_{pi} 是第 i 种气体每克分子的定压比热,

h_{i0} 和 S_{i0} 分别是第 i 种气体的焓常数和熵常数, p 是混合气体的总压强, $\chi_i = \frac{p_i}{p}$ 是第 i 种气体的混合比, T 是气体温度, R 是气体常数。

把 (3) 式代入 (2) 式可得

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p \quad (5)$$

K_p 由下式规定

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \varphi_i \quad (6)$$

K_p 是一个与温度有关的热力学量, 通常称为定压平衡恒量或简称为平衡恒量。(5) 式是质量作用率的一种表达形式。 K_p 是一个可由实验测定的量, 测得 K_p 以后, 由 (5) 式可以计算只有两种气体参与反应, 在化学平衡时各自的百分含量。

K_p 与反应过程中热力学量 G (吉布斯自由能, 或称吉布斯函数) 的改变量有关。在温度变化范围不太大, 比热可视为常数的情况下, 对于气相反应有

$$\Delta G = \sum_i \nu_i G_i = - RT \ln K_p \quad (7)$$

G_i 是第 i 种分子的吉布斯函数。吉布斯函数可由实验测定, 也可从理论上计算

$$G = - RT \ln \left(Q \frac{KT}{pV} \right) \quad (8)$$

其中, Q 是分子的总配分函数。

如果反应气体可视为理想气体, 则有可能通过密度测量推断出反应平衡时各种成分的含量。

三、水汽中 $(H_2O)_2$ 含量的计算

在大气水汽中, 由于水分子的极性结构, 两个水分子相互作用而结合成 $(H_2O)_2$, 其化学过程可写为



即 $\nu_1 = \nu_D = 1$, $\nu_2 = \nu_H = -2$ (以下凡以角标 D 标记的量均指 $(H_2O)_2$, 以 H 标记的量均指 H_2O)。代入 (5) 式得

$$K_p = p_D - p_H^2 = \frac{\chi_D}{\chi_H p} \quad (10)$$

当然,在水汽中,也有可能存在由三个、四个乃至更多个水分子构成的大分子。但是,它们的含量要比 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 小好几个量级^[2]。因此我们可以认为水汽是由 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 H_2O 两种分子构成的。(10)式中 p 是水汽压。测得 K_p 即可由(10)式求 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的含量。由(7)式和(9)式得

$$\Delta G \equiv G_D - 2G_H = -RT \ln K_p \quad (11)$$

在一个标准大气压下

$$K_p = \frac{Q_D V}{Q_H^2 K T} \quad (12)$$

在一级近似条件下,分子总配分函数可以写成

$$Q = Q_T Q_r Q_v Q_p Q_e \quad (13)$$

其中, Q_T , Q_r 和 Q_v 分别是平动、转动和振动配分函数, Q_p 是考虑到在 Q_e 中所使用的势能参考点所引进的修正项, Q_e 是一个熵因子。

为了简化计算,我们把 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 看成是由两个刚性 H_2O 分子构成的,只考虑分子间的振动,而不考虑 H_2O 分子内部的振动。只要适当处理 Q_e 和 Q_p , 这种简化将不影响计算结果。量子理论给出

$$Q_T = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi K T m} \right)^{1/2} \quad (14-1)$$

$$Q_r = (Q_r)_c \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi T} \left[2(\theta_a + \theta_b + \theta_c) - \frac{\theta_a \theta_b}{\theta_c} - \frac{\theta_b \theta_c}{\theta_a} - \frac{\theta_c \theta_a}{\theta_b} \right] \right\} \quad (14-2)$$

$$Q_v = \prod_i \frac{\exp(-1.439\omega_i/2T)}{1 - \exp(-1.439\omega_i/T)} \quad (14-3)$$

$$Q_p = \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (14-4)$$

$$Q_e = \begin{cases} 2 & \text{对于 } (\text{H}_2\text{O})_2 \\ 1 & \text{对于 } \text{H}_2\text{O} \end{cases} \quad (14-5)$$

其中

$$(Q_r)_c = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\theta_a \theta_b \theta_c} \right)^{1/2}$$

是经典转子的转动配分函数。(14-2)的括号中的项是量子修正项,对于较低的温度,这一项有重要意义。

$$\theta_j = \frac{h^2}{8\pi^2 K I_j}; \quad (j = a, b, c)$$

称为转动激发温度。 I_j ($j = a, b, c$) 是分子的转动惯量。 U 是分子间的势能, ω_i 是分子间振动的振动频率(以 cm^{-1} 为单位), m 是分子质量。其它符号具有通常的意义,在计算过程中,式中各量统一使用 C. G. S. 单位。

考虑到 $\chi_D \ll 1$, 由(10)式得

$$\chi_D = K_p p \quad (15)$$

计算的不同温度饱和水汽中的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度 χ_D 如图 1 所示。作为比较, 图 1 中同时画出了用气体的维里系数分析所得到的结果^[4]。在水汽压一定的条件下, χ_D 随温度的变化如图 2 所示。图 2 中还给出了水汽吸收系数随温度的变化^[5]。

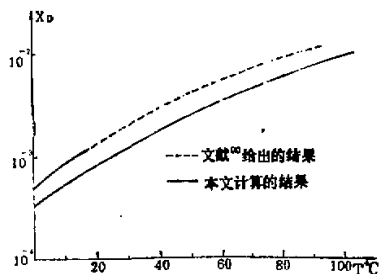


图 1 计算的饱和水汽中 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度 χ_D 与文献^[4]给出的结果的比较。

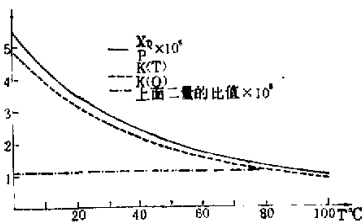


图 2 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度随温度的变化与 8—13 μ 大气窗区水汽吸收系数随温度变化的比较。

如果水汽可以看成由 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 H_2O 两种分子组成的混合理想气体, 则有可能通过精确测定水汽的质量密度来确定 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的含量^[6]。如果所考虑的体积内水汽总质量为 M , H_2O 分子质量为 m , 那么, 在没有 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子形成时, 该体积内的克分子数应为

$$N_0 = \frac{M}{m}.$$

在有 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 形成时的化学平衡态则有

$$N_D = \frac{1}{2} N_0 \xi \quad (16-1)$$

$$N_H = N_0 (1 - \xi) \quad (16-2)$$

$$N = N_D + N_H = N_0 \left(1 - \frac{1}{2} \xi\right) \quad (16-3)$$

N_D , N_H 和 N 分别代表体积内 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 H_2O 和总的克分子数; ξ 称为结合度, 它是由 H_2O 分子中静电分布所决定的。引进质量密度 $\rho = \frac{M}{V}$, 并应用理想气体条件

$$\left(P = \sum p_i = \sum \frac{N_i}{V} RT\right)$$

很容易推导出

$$\xi = 2 - \frac{2Pm}{\rho RT} \quad (17)$$

$$\chi_D = \frac{\xi}{2 - \xi} \quad (18)$$

其中, P 是混合气体的总气压, m 是 H_2O 分子的质量。

(17) 和 (18) 二式告诉我们如何通过测量气体密度来确定 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在水汽中的含量。我们前面计算的结果表明 $\chi_D \sim 10^{-3}$ 。那末密度测量的精确度需达到 10^{-4} 的量级。

四、结 论

Gebbie^[3] 等人利用远红外 (7—30 cm^{-1}) 水汽吸收系数随温度的变化测量结果推导出, 在 300°C 的饱和水汽中 $X_D \sim 10^{-3}$ 。这一结果略高于我们的计算结果。Charles Braun^[4] 利用气体维里系数的分析所得结果如图 1 所示。这一结果也略高于我们计算的结果。但是, 这些结果的量级是相当的。这使我们确信, 在常温饱和水汽中, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的含量在 10^{-4} 以上。这样的浓度足以形成明显的吸收光谱。所以, 在没有强 H_2O 吸收线的 8—13 μ 窗区, 由于存在 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收带, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收形成的连续吸收显然会超过其它吸收线的远翼所形成的连续吸收。

1977 年发表的 Burch 等人的最新实验资料指出^[5], 在 8—13 μ 大气窗区水汽连续吸收系数与温度的关系可以写成

$$K(T) = K_0 \exp(1745/T - 1745/296) \quad (19)$$

由此式计算的 $K(T)/K_0$ 随温度的变化与一定水汽压下的 X_D 随温度的变化一起绘于图 2。很显然这两条曲线近于平行, 即 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度随温度的变化与窗区水汽连续吸收系数随温度的变化大体一致。而用逐线积分法计算的这一区域外的 H_2O 强线远翼吸收随温度变化很小。在图 2 中还画出了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度与水汽连续吸收系数的比值, 这几乎是一条直线, 也就是说, 水汽连续吸收系数与 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 浓度的比值几乎不随温度变化。这使我们认识到, 在 8—13 μ 大气窗区水汽连续吸收主要是由 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收形成的, 而区域外的强线的远翼吸收可能只是第二位的因素。

参 考 文 献

- [1] 王明星, 大气科学, 1979 年第一期。
- [2] Owicki J. C. et al., *J. Phys. Chem.* Vol. 79, No. 17, 1975.
- [3] Gebbie, H. A. *Nature* 221, 143, 1973.
- [4] Charles Braun, *J. Chem. Phys.* Vol. 61, p. 3104, 1974.
- [5] Burch, D. E. et al., AFGL-TR-76-0246.
- [6] 王竹溪, 热力学, 人民教育出版社, 1959 年。

CONCENTRATION OF WATER DIMER IN WATER VAPOR

Wang Ming-hsing

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

Concentration of water dimer in saturated water vapor at different temperature and temperature dependence of the concentration of water dimer at certain vapor pressure have been computed using the theory of chemical thermodynamics. The result has been compared with the temperature dependence of water vapor continuum absorption coefficient given by Burch. The comparison shows that the continuum absorption of water vapor in the region of 8—13 μ atmospheric window is mainly due to water dimer.