

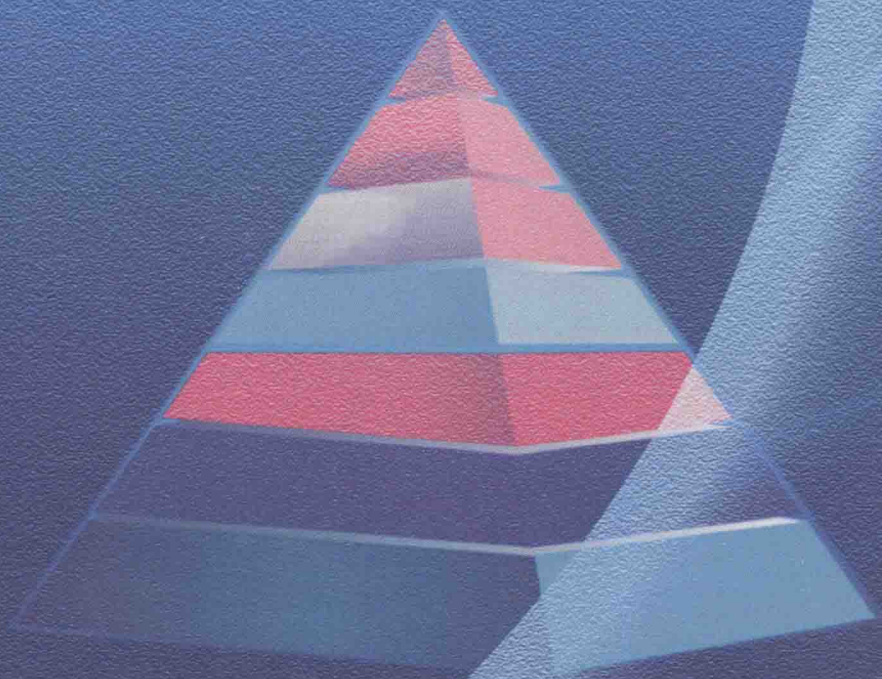


高等学校教材

精编物理化学讲义

上册

湖南大学物理化学学科 编写
余刚 董奇志 李素芳 主编



高等教育出版社



高等学校教材

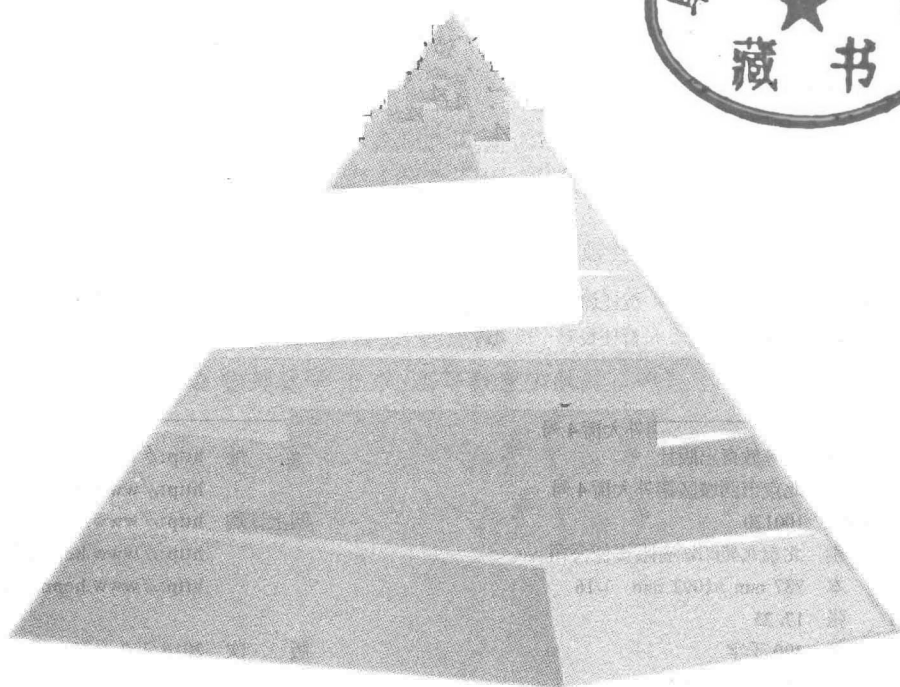
JINGBIAN WULI HUAXUE JIANGYI

精编物理化学讲义

上册

湖南大学物理化学学科 编写

余刚 董奇志 李惠芳 主编



高等教育出版社·北京

内容提要

本书分上、下两册。上册内容包括绪论、气体分子动理论与实际气体、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律与热力学基本函数、多组分系统热力学与化学势、相平衡热力学、化学平衡与标准平衡常数；下册内容包括统计热力学基础、电化学基础、化学动力学基础与反应速率理论、表面化学、胶体分散系统和大分子溶液。本书的特点是在每个基本教学单元中“点对点”地插有相应的练习题，在每章末设有自测题和综合训练题，合理布局习题数量和类型。

与本书相关的数字课程资源（如教学课件、习题答案等）发布在高等教育出版社易课程网站。读者也可通过扫描书中二维码获得相关习题解答提示。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类、近化学类专业的物理化学教材，亦可作为其他相关专业的教学参考书或考研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

精编物理化学讲义. 上册 / 余刚, 董奇志, 李素芳
主编; 湖南大学物理化学学科编写. — 北京: 高等教育出版社, 2016.2

ISBN 978-7-04-044478-0

I. ①精… II. ①余… ②董… ③李… ④湖… III.
①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308745 号

策划编辑 李颖
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 李颖
责任校对 杨凤玲

封面设计 王鹏
责任印制 毛斯璐

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京北苑印刷有限责任公司
开本 787 mm × 1092 mm 1/16
印张 17.25
字数 390千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2016年2月第1版
印 次 2016年2月第1次印刷
定 价 25.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 44478-00

目录

绪论	1	1.3.2 van der Waals 方程	21
0.1 物理化学的建立与发展	1	1.4 对应状态原理及普适化压缩因子图	23
0.2 物理化学的目的和内容	2	1.4.1 实际气体压缩因子	24
0.3 如何学习物理化学	3	1.4.2 对应状态原理	25
0.4 物理量的表示及运算	4	1.4.3 普适化压缩因子图	26
0.4.1 物理量的表示	4	1.4.4 压缩因子图的应用	26
0.4.2 对数中的物理量	4	1.4.5 其他气体状态方程	29
0.4.3 量值计算	4	复习、总结、自测与提高	30
第 1 章 气体分子动理论与实际		第 2 章 热力学第一定律及其应用	36
气体	6	2.1 热力学第一定律	36
1.1 气体分子动理论与理想气体方程	6	2.1.1 热力学概论	36
1.1.1 气体分子动理论的基本公式	6	2.1.2 热力学基本概念	36
1.1.2 压力和温度的统计概念	8	2.1.3 热力学第一定律的数学表达	38
1.1.3 理想气体方程	9	2.1.4 准静态过程与可逆过程	40
1.1.4 Maxwell 速率分布定律	11	2.2 焓和热容	44
1.1.5 最概然速率、数学平均速率与根均方速率	11	2.2.1 焓	44
1.1.6 分子平动能的分布	12	2.2.2 热容	45
1.1.7 分子的碰撞频率与平均自由程	13	2.3 热力学第一定律对理想气体的应用	48
1.2 实际气体的液化及临界参数	16	2.3.1 Gay-Lussac-Joule 实验	48
1.2.1 液体的饱和蒸气压	16	2.3.2 理想气体的焓	49
1.2.2 临界参数	17	2.3.3 理想气体的 C_p 与 C_v 之差	50
1.2.3 实际气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化	18	2.3.4 绝热过程的功和过程方程式	51
1.3 实际气体 van der Waals 方程	20	2.3.5 Carnot 循环和热机效率	54
1.3.1 实际气体分子间力	20	2.4 实际气体的 Joule-Thomson 效应和热力学能变及焓变	56
		2.4.1 Joule-Thomson 实验——	

II 目录

节流膨胀过程	56	熵的统计意义	95
2.4.2 Joule-Thomson 系数	57	3.7.1 热力学第二定律的本质	95
2.4.3 转化温度	58	3.7.2 熵和热力学概率的关系—— Boltzmann 公式	95
2.4.4 决定 μ_{J-T} 数值因素的分析	59	3.8 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	96
2.4.5 van der Waals 气体的 ΔU 和 ΔH	60	3.8.1 为什么要定义新函数?	96
2.5 热化学	61	3.8.2 Helmholtz 函数	97
2.5.1 反应的恒容热效应和恒压 热效应	61	3.8.3 Gibbs 函数	97
2.5.2 反应进度与摩尔焐变	63	3.9 ΔG 的计算示例	98
2.5.3 标准摩尔焐变	63	3.9.1 恒温物理变化中 ΔG 的 计算	99
2.5.4 Hess 定律	64	3.9.2 化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	100
2.5.5 几种热效应数据	65	3.10 热力学函数之间的关系	101
2.5.6 反应的焐变与温度的 关系——Kirchhoff 定律	70	3.10.1 基本公式	101
2.5.7 绝热反应——非恒温反应	72	3.10.2 特性函数	102
复习、总结、自测与提高	75	3.10.3 Maxwell 关系式及其 应用	103
第 3 章 热力学第二定律与热力学 基本函数	82	3.10.4 Gibbs 函数与温度的关系—— Gibbs-Helmholtz 方程	106
3.1 热力学第二定律	82	3.11 热力学第三定律与 规定熵	107
3.1.1 自发变化的共同特征—— 不可逆性	82	3.11.1 热力学第三定律的由来	107
3.1.2 热力学第二定律文字表达	82	3.11.2 规定熵	108
3.2 Carnot 定理	83	3.11.3 化学反应的熵变计算	110
3.3 熵的概念	84	复习、总结、自测与提高	112
3.3.1 Carnot 循环的热温商	84	第 4 章 多组分系统热力学与 化学势	122
3.3.2 熵的引出	85	4.1 偏摩尔量	122
3.3.3 Clausius 不等式	86	4.1.1 问题的提出	122
3.3.4 熵增加原理	87	4.1.2 偏摩尔量的定义及求法	123
3.4 热力学基本方程与 $T-S$ 图	88	4.1.3 偏摩尔量的性质与关系	126
3.4.1 热力学的基本方程	88	4.2 化学势	128
3.4.2 $T-S$ 图及其应用	89	4.2.1 化学势的定义	128
3.5 物理变化过程的熵变计算	90	4.2.2 化学势在相平衡中的 应用	129
3.5.1 恒温过程中熵的变化值	90	4.2.3 化学势与温度和压力的 关系式	130
3.5.2 非恒温过程中熵的变化值	92		
3.6 熵和能量退降*	94		
3.7 热力学第二定律的本质和			

4.3 气体混合物中各组分的化学势	131
4.3.1 理想气体及其混合物的化学势	131
4.3.2 非理想气体混合物的化学势——逸度的概念	132
4.4 Raoult 定律和 Henry 定律	134
4.4.1 溶液组成的表示方法	134
4.4.2 Raoult 定律	134
4.4.3 Henry 定律	135
4.4.4 Raoult 定律与 Henry 定律的微观解释及对比	136
4.5 理想液态混合物	137
4.5.1 理想液态混合物的定义	137
4.5.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	138
4.5.3 理想液态混合物的通性	138
4.6 理想稀溶液中任一组分的化学势	140
4.6.1 理想稀溶液的定义	140
4.6.2 溶剂的化学势	140
4.6.3 溶质的化学势	141
4.7 稀溶液的依数性	143
4.7.1 凝固点降低	144
4.7.2 沸点升高	146
4.7.3 渗透压	146
4.8 化学势与活度	147
4.8.1 非理想液态混合物中各组分的化学势——活度的概念	147
4.8.2 非理想稀溶液中组分 B 的化学势表示式	148
4.8.3 双液系中活度因子之间的关系	150
4.9 渗透因子和超额函数	151
4.9.1 渗透因子	151
4.9.2 超额函数	151
4.10 Duhem-Margule 公式	153
复习、总结、自测与提高	155

第 5 章 相平衡热力学	161
5.1 相律	161
5.1.1 基本概念	161
5.1.2 多相系统平衡的一般条件	162
5.1.3 Gibbs 相律	163
5.2 单组分系统的相平衡	164
5.2.1 单组分系统的两相平衡——Clapeyron 方程	164
5.2.2 外压与蒸气压的关系	166
5.2.3 单组分系统的相图	167
5.3 二组分系统的相图及应用	170
5.3.1 完全互溶的双液系相图	171
5.3.2 部分互溶的双液系相图	178
5.3.3 完全不互溶的双液系相图	180
5.3.4 固液二组分系统相图	181
5.3.5 二级相变	190
5.4 三组分系统的相图及应用	193
5.4.1 等边三角形坐标表示法	193
5.4.2 部分互溶的三液体系统相图	194
5.4.3 二固体和一液体的水盐系统相图	197
5.4.4 三组分低共熔系统相图	200
复习、总结、自测与提高	201
第 6 章 化学平衡与标准平衡常数	212
6.1 化学反应的平衡条件	212
6.1.1 化学反应系统的 $\Delta_r G_m$	212
6.1.2 判断化学反应的方向与限度	213
6.1.3 为什么化学反应通常不能进行到底?	214
6.2 化学反应的恒温方程式和平衡常数	216

IV 目录

6.2.1	van't Hoff 平衡箱与化学反应 恒温方程式	216
6.2.2	热力学平衡常数	218
6.3	平衡常数与平衡的压力和 浓度的关系*	221
6.3.1	气体反应的经验平衡常数的 表示法	221
6.3.2	化学平衡概念小结	223
6.4	复相化学平衡	224
6.5	反应的标准 Gibbs 函数变化 与平衡常数的计算	226
6.5.1	$\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算与近似估计 反应的可能性	226
6.5.2	由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 $K^\ominus$	227
6.5.3	由平衡组成来近似 计算 $K^\ominus$	227
6.5.4	Ellingham 图	229
6.6	温度、压力及惰性气体对 化学平衡移动的影响	230
6.6.1	温度对化学平衡移动的 影响	230
6.6.2	压力对化学平衡移动的 影响	232
6.6.3	惰性气体对化学平衡移动的 影响	233
6.7	同时化学平衡与耦合 反应*	234
6.7.1	同时化学平衡	234
6.7.2	耦合反应	237
6.8	$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 近似计算及反应的 转折温度*	238
6.8.1	$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算	238
6.8.2	估算反应的转折温度	240
	复习、总结、自测与提高	241
附录 1	一些有机化合物的标准 摩尔燃烧焓	249
附录 2	一些物质的热力学数据 表值	250
附录 3	水溶液中某些离子的标准 摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 函数、标准摩尔熵及 标准摩尔定压热容	260
附录 4	基本常数	262
	主要参考书	263

绪论

0.1 物理化学的建立与发展

18 世纪,物理化学开始萌芽是从燃素说到能量守恒与转化定律。俄国科学家 M.B. Ломоносов 最早使用“物理化学”这一术语。

1887 年,德国科学家 F. W. Ostwald 和荷兰科学家 J. H. van't Hoff 合办的《物理化学》(德文)杂志创刊,对物理化学学科发展起到重要的作用。图 0-1 是物理化学最早的奠基人。

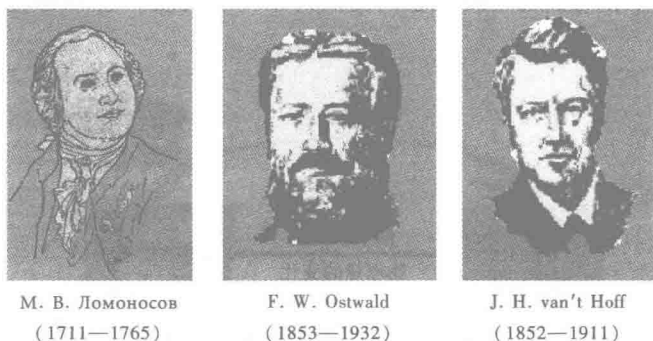


图 0-1 物理化学最早期的奠基人

20 世纪以来,在工业生产和科学研究中,物理化学的基本原理得到了广泛应用,发挥了它的指导作用,而工业技术和其他学科的发展,特别是物理学的进展和各种测试手段大量涌现,极大地促进了物理化学的发展,从而形成了许多新的分支学科,如图 0-2 所示。

近几十年来,各类自然科学发展十分迅速而深入。化学与相邻学科间的关系发生了根本性变化。特别是物理学为人们提供了一些基本原理、方法和强有力的测试手段,大大扩展了化学的研究领域。理论化学在计算机科学发展的帮助下迅速发



图 0-2 物理化学新分支学科示意图

展。分子生物学的进展向化学提出了许多挑战性的问题,需要化学从分子水平上加以解释。由于客观条件的变化及自身的变化,使得近代化学(指半个世纪以来)具有明显的发展趋势和特点,主要是:从宏观到微观,从体相到表相,从表态到动态,从定性到定量,从单一学科到边缘学科,从平衡态的研究到非平衡态的研究。

0.2 物理化学的目的和内容

什么是物理化学?从微观上来看,化学所研究的物质变化实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。这些分子、原子相互作用及相对运动均具有一定的能量,故相互作用及运动方式的变化亦引起能量形式的变化,因而物质变化的化学现象常常伴随着热、电、光、声等物理现象。作为化学学科的一个分支,物理化学就是从化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科。物理化学是应用物理学的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题,正是由于它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学曾被称为理论化学。

通常生产和生活中三大过程: pVT 变化、相变化、化学变化,物理化学就是研究这些变化过程中的规律和与其有密切关系的物质的结构和性质。它们之间的关系可以通过图0-3表示。

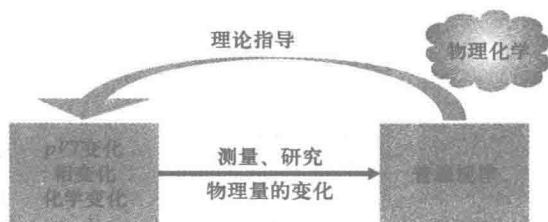


图0-3 物理化学的关系示意图

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统,量子力学适用于微观系统,统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过大量的个别分子、原子的微观数据的统计来推断或计算物质的宏观性质。

物理化学作为化学学科的一个分支,它所担负的主要任务是探讨和解决下列几个方面的问题:(1)化学变化的方向和限度;(2)化学反应的速率和机理;(3)物质结构和性能之间的关系。这三方面的问题往往是相互联系、相互制约而不是孤立无关的。

物理化学主要研究内容有:

- (1) 化学热力学:过程变化中能量转换,过程的方向和限度,即过程的可能性;
- (2) 结构化学:微观系统的性质(一般独立开课);
- (3) 统计热力学:系统的宏观性质是微观性质的统计结果;
- (4) 化学动力学:过程进行的速率及机理,即过程的现实性;
- (5) 电化学:化学反应伴随电现象产生的变化规律的科学(含有热力学和动力学理论);
- (6) 界面与胶体科学:界面与高分散系统的热力学规律,也有动力学问题。

学习物理化学应该达到两个目的:

(1) 通过物理化学课程的学习,学生能系统地掌握物理化学的基本知识和基本原理,加深对自然现象本质的认识;掌握热力学和动力学理论的研究方法,以及物理化学的基本计算方法;初步了解统计热力学方法。

(2) 通过物理化学课程的学习,学生应学会物理化学的科学思维方法,学会归纳和演绎等一般的科学方法,由假设和模型上升为理论的方法;培养学生提出问题、研究问题、分析问题的能力,培养学生自觉获取知识并用这些知识来解决实际问题的能力。

0.3 如何学习物理化学

初学者往往感到物理化学的概念、理论太抽象,难以捉摸。其实这些概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的,学习时如能时刻都联系客观现象进行思考、推理,则不但不会觉得玄虚,而且会感到生动有趣。这时如再运用所学理论解释客观现象,创造性地解决实际问题,就会对理论的实质产生更深一层的认识。此外,理论联系实际,还要联系一切物质都是由大量分子、原子构成的这一最基本的客观实际。物理化学所论述的所有规律,无非都是关于分子、原子相互作用及相对运动的规律,因而,初学者在学习中应在头脑中保持有关分子、原子相互作用及相对运动的清晰而生动的图像。这对于物理化学理论的理解是十分有益的。

根据物理化学课程的特点,编者对物理化学的内容做了一一对应的联系强化训练,使学生能够及时掌握所学知识。要学好这类理论问题,不仅要仔细地阅读教材,更要亲自动笔进行认真的推导,才能深入领会其中奥妙,做到举一反三、融会贯通。对于初学者,若经过自己推导就会发现,这众多的公式所依据的基本公式并不多,庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。厘清理论体系的主次关系,就会有豁然开朗的感觉。

物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。物理化学课程中的练习、讨论题及实验是引导学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过独立运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对答案,做实验决不可停留于按现成的实验步骤“照方抓药”,而应开动脑筋,运用学过的理论知识创造性地变革现实,努力去发现新的现象和新的规律。为此,学生必须掌握物理化学的基本实验技能。

对于物理化学的某些原理,因其高度抽象和概括,初学者往往不易通过一次学习就能全部领会,要注意人们认识事物的渐进性,同一概念往往需要经过多次反复学习,才能一次比一次加深理解。

在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如,从实际中抽象出理想气体、Carnot 循环、Langmuir 单分子层吸附等理想模型的方法,就是一种常用的科学方法。这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰,突出了事物的主要矛盾,揭示了事物的本质,因而是最简单、最具代表意义的科学模型。有了理想模型就可先集中全力研究理想模型的规律,然后再进一步找出理想与实际的偏差,针对此偏差做适当的修正,使对事物的认识前进一步,实际问题就可以逐渐解决。

本书采用一讲一练、一章一考的方法来使学生及时复习和巩固物理化学各个知识点,以达到记忆和掌握的目的。

0.4 物理量的表示及运算

0.4.1 物理量的表示

物理量 A (用斜体) 是由其单位 $[A]$ (用正体) 和 A 的数值 $\{A\}$ 来表示的, 即 $A = \{A\} \cdot [A]$ 。任何一个物理量都包含数值和单位两部分, 物理量由符号表示。

例如, 某压力 $p = 101\,325\text{ Pa}$, p 是物理量的符号, Pa 是压力的 SI 单位, 101 325 是以 Pa 为单位时压力的数值。

为了区别量“ A ”本身和用特定单位“ $[A]$ ”表示的量的数值 $\{A\}$, 尤其是在图、表中用特定单位表示量的数值, 可用量与单位的比值 $A/[A] = \{A\}$ 表示。例如, $p/\text{Pa} = 101\,325$ 或 $p/\text{kPa} = 101.325$ 。

在排版中, 物理量和变量无论是上标、下标还是正文中都是采用斜体, 如 $V, p, c, T, C_{p,m}, n, R, a$ (活度), μ (化学势), 标准态符号用“ $\ominus$ ”表示, 如标准压力 $p^\ominus$ 。

单位、名词、化学式和反应方程式、物质状态、算符等都要使用正体字符号, 如 B (物质), m (摩尔), r (反应), f (生成), vap (蒸发), H_2SO_4 , HCl , s (固态), l (液态), g (气态), aq (水溶液), t (平动), J (转动), 微分算符“ d ”, 自然对数“ $\ln$ ”, 等等。

0.4.2 对数中的物理量

目前来说对于物理量单位取对数是个什么样的概念还无法理解, 所以在遇到公式中有物理量 A 的对数项 $\ln A$ 时, 需要先将物理量除以其自身的单位得到一个纯数值再取对数。例如:

$$\ln A = \int d\ln A + C$$

而

$$d\ln A = \frac{dA}{A} = \frac{d(A/[A])}{A/[A]} = d\ln(A/[A])$$

$[A]$ 是物理量 A 的单位, 可见 $\ln A$ 中的 A 实际上是 $A/[A]$ 的简化表示。因此, 对数中的物理量应先除以其单位后, 才能进行运算。为了简便起见, 本书中 A 的对数不记作 $\ln(A/[A])$, 只记作 $\ln A$ 。请读者注意。

例如, Clausius-Clapeyron 方程:

$$d\ln p/dT = \Delta_{\text{vap}} H_m / RT^2$$

及其不定积分式

$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + C$$

式中的 $\ln p$ 即为 $\ln(p/[p])$ 。

0.4.3 量值计算

科学技术中的方程式可分为量方程式和数值方程式, 一般给出的均是量方程式。在计算时, 先列出量方程式, 再将数值和单位代入后进行运算。例如, 计算在 25°C ,

100 kPa 下理想气体的摩尔体积 V_m 时, 用量方程式运算为

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \, 5 \, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \, \text{K}}{100 \times 10^3 \, \text{Pa}} \\ = 2.479 \times 10^{-2} \, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果用数值方程式运算, 则为

$$\frac{V_m}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{[R / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})] \times (T/\text{K})}{p/\text{Pa}} \\ = \frac{8.314 \, 5 \times (273.15 + 25)}{100 \times 10^3} = 2.479 \times 10^{-2}$$

则 $V_m = 2.479 \times 10^{-2} \, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

或 $V_m = \left[\frac{8.314 \, 5 \times (273.15 + 25)}{100} \right] \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

在图中因表示函数关系均是数值关系, 运算时即使用数值方程。例如, 应用 Clausius-Clapeyron 方程:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

作 $\ln(p/[p]) - 1/(T/[T])$ 图, 由直线的斜率求摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 时, 即应用数值方程:

$$\ln \frac{p}{[\text{Pa}]} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314 \, 5} \times \frac{1}{T/\text{K}} + C$$

斜率以符号 m 表示, 则

$$m = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314 \, 5}$$

解得 $\Delta_{\text{vap}} H_m = -8.314 \, 5 m \, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

第 1 章 气体分子动理论与实际气体

历史上人们对气态物质的性质研究得比较多,获得了许多经验定律,然后对气体分子的运动设计微观运动模型,从理论的角度深入研究气体分子运动的规律。本章通过描述气体分子运动的规律,对理想气体 pVT 性质、实际气体 pVT 性质、实际气体状态方程、对比状态原理和压缩因子图作了详细讨论。

1.1 气体分子动理论与理想气体方程

1.1.1 气体分子动理论的基本公式

气体分子运动的微观模型可以表述为(1)气体是大量分子的集合体;(2)气体分子不停地运动,呈均匀分布状态;(3)气体分子的碰撞是完全弹性的。

令在单位体积中各群的分子数分别是 $n_1, n_2, \dots, n_i$, 则

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_i n_i = n$$

设每个群中的分子运动速率相等或相近,其中第 i 群分子的速度为 u_i ,它在 x, y, z 轴方向上的分速度为 $u_{i,x}, u_{i,y}, u_{i,z}$, 则

$$u_i^2 = u_{i,x}^2 + u_{i,y}^2 + u_{i,z}^2 \quad (1.1.1)$$

在单位时间内,在 dA 面上碰撞的分速度为 $u_{i,x}$ 的分子数,如图 1-1 所示。分子与器壁的碰撞运动路线示意图见图 1-2 所示。

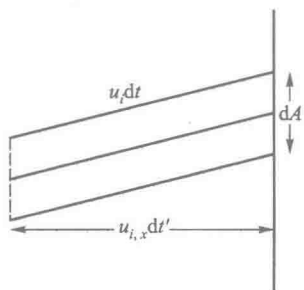


图 1-1 单位时间内在 dA 面上碰撞的分速度为 $u_{i,x}$ 的分子数

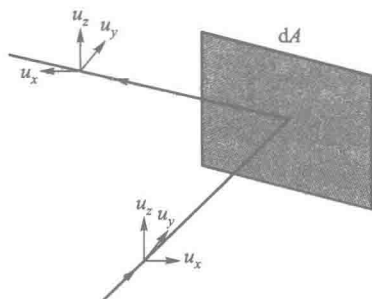


图 1-2 分子与器壁的碰撞运动路线示意图

在 dt 时间内,第 i 群分子碰到 dA 面上的垂直总动量为

$$(n_i u_{i,x} dt dA) m u_{i,x}$$

在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为对各群求和:

$$M_1 = m \sum_{i=1}^g n_i u_{i,x}^2 dt dA \quad (1.1.2)$$

由于器壁表面不光滑, 碰撞前后的投射角和反射角不一定相等, 可能发生散射。散射后不再属于原群分子, 构成 g' 个新群。新组成的 g' 群分子在 dt 时间内, 碰到 dA 面上的垂直总动量为

$$M_2 = -m \sum_{i=g+1}^{g+g'} n_i u_{i,x}^2 dt dA \quad (1.1.3)$$

在垂直于 dA 面方向上的动量的总变化量为

$$M = M_1 - M_2 = m \sum_{i=1}^{g+g'} n_i u_{i,x}^2 dt dA = m \sum_i n_i u_{i,x}^2 dt dA \quad (1.1.4)$$

根据压力的定义:

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{加速度}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{速度}}{\text{面积} \cdot \text{时间}} = \frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$$

因此:

$$p_x = \frac{m \sum_i n_i u_{i,x}^2 dt dA}{dt dA} = m \sum_i n_i u_{i,x}^2 \quad (1.1.5)$$

令 $\overline{u_x^2}$ 代表各分子在 x 轴方向上分速度平方的平均值:

$$\overline{u_x^2} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{n}$$

或

$$\sum_i n_i u_{i,x}^2 = n \overline{u_x^2}$$

将上式代入式(1.1.5), 可得

$$p_x = mn \overline{u_x^2} \quad (1.1.6a)$$

$$p_y = mn \overline{u_y^2} \quad (1.1.6b)$$

$$p_z = mn \overline{u_z^2} \quad (1.1.6c)$$

各个方向的压力应该相同, 所以有

$$p_x = p_y = p_z = p \quad (1.1.7)$$

从而可得

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} \quad (1.1.8)$$

对于所有分子而言, 显然应该有

$$\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{i,x}^2 + \sum_i n_i u_{i,y}^2 + \sum_i n_i u_{i,z}^2$$

上式两边同除以 n (n 是单位体积内各群的粒子数之和, $n = \sum_i n_i$), 得

$$\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,y}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,z}^2}{n} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$

令根均方速率(root mean square rate) u 为

$$\sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}} = u \quad (1.1.9)$$

则有

$$u^2 = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2} = 3\overline{u_x^2}$$

$$p = \frac{1}{3} m n u^2 \quad (\text{此式建立了压力与微观粒子运动速率的联系})$$

等式两边同乘以 V , 得

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2 \quad (1.1.10)$$

式(1.1.10)是联系宏观可测量的量(p, V)与微观不可测的量 u 之间的桥梁, 式中 $nV = N$ (N 是在 V 中的总粒子数)。



练习 1.1 气体分子动理论表明压力与分子的运动速率的关系为_____。

练习 1.2 根均方速率 u 是_____。

练习 1.1、1.2
解答提示

1.1.2 压力和温度的统计概念

(1) 压力 单个分子在单位时间、单位体积上所引起的动量变化是起伏不定的。但由于气体是大量分子的集合, 尽管个别分子的动量变化起伏不定, 但平均压力却是一个定值, 并且是一个宏观可测的物理量。所以压力是系统中大量微观粒子无规则运动的平均动量大小的宏观量度。

压力 p 是大量分子集合所产生的总效应, 是对单个分子运动统计平均的结果。对于一定量的气体, 当温度和体积一定时, 压力具有稳定的数值。

(2) 温度 如图 1-3 所示, aa', bb' 是两个半透膜, aa' 只允许 A 分子出入, bb' 只允许 B 分子出入, A, B 两种分子在中间的区域可以因互碰而交换能量, 直至双方分子的平均平动能 (translational energy) 相等。

分子的平均平动能是温度的函数: 由于分子运动的均方根速率 $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, 即为温度的函数, 那么分子

的平均平动能也应该是温度的函数, $\frac{1}{2} m u^2 = f(T)$ 。

根据这一关系式, 可以理解成温度是描述微观粒子

运动剧烈程度的量度, 即温度是系统中大量微观粒子无规则运动的平均平动能大小的宏观量度。经典热力学理论认为温度是描述系统冷热程度的量度。

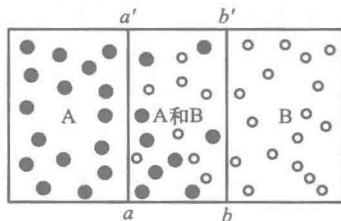


图 1-3 温度与分子动能关系的示意图

若两种气体的温度相同,则两种气体的平均平动能也相同,所以可以用温度计来测量温度。温度也是有统计平均的概念。



练习 1.3 根据气体分子动理论,单原子气体有①_____形式的运动,能量传递的主要形式是②_____能量。温度是③_____的运动的能量有关的函数。



练习 1.3
解答提示

1.1.3 理想气体方程

科学家通过实验发现如下三个规律:

(1) Boyle 定律:当 n (物质的量), T 一定时,有

$$pV = C_1 (\text{常数}) \quad \text{或} \quad V = \frac{C_1}{p} \quad (1.1.11)$$

(2) Gay-Lussac 定律:当 n, p 一定时,有

$$V/T = C_2 (\text{常数}) \quad \text{或} \quad V = C_2 T \quad (1.1.12)$$

(3) Avogadro 定律:当 T, p 一定时,有

$$V/n = C_3 (\text{常数}) \quad \text{或} \quad V = C_3 n \quad (1.1.13)$$

根据如上三个定律可以推出理想气体状态方程 (ideal gas equation of state), 气体的体积可以看成是 p, T, n 的函数, 即 $V = f(p, T, n)$, 则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} dn \quad (1.1.14)$$

对于一定量的气体, n 为常数, $dn = 0$, 则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT \quad (1.1.15)$$

由式 (1.1.11) 在 n, T 恒定下对压力偏微分, 得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} = -\frac{C_1}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (1.1.16)$$

对式 (1.1.12) 作偏微分, 得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} = C_2 = \frac{V}{T} \quad (1.1.17)$$

将式 (1.1.16) 和式 (1.1.17) 代入式 (1.1.15), 得

$$dV = -\frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT \quad \text{或} \quad \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} + \frac{dT}{T} \quad (1.1.18)$$

积分式 (1.1.18), 得

$$\ln p + \ln V = \ln T + C \quad (1.1.19)$$

若为 1 mol 气体, 其体积为摩尔体积 V_m , 式 (1.1.19) 去掉对数为

$$pV_m = RT \quad (1.1.20a)$$

由于 $V_m = V/n$, 所以有

$$pV = nRT \quad (1.1.20b)$$

又 $n = m/M$, 则

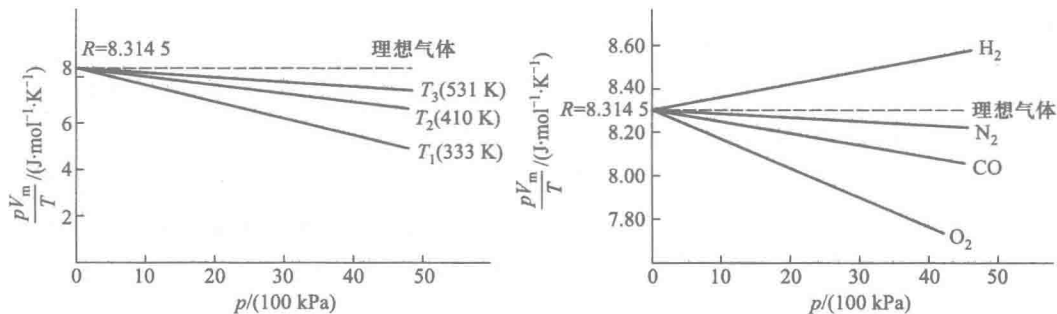
$$pV = (m/M)RT \quad (1.1.20c)$$

以此可相互计算 $p, V, T, n, m, M, \rho (=m/V)$ 。所以理想气体状态方程是由三大实验定律的总结得到。

n 与 L 和 N 的关系为 $n = \frac{N}{L}$, L 是阿伏加德罗常数, 则 $\frac{R}{L} = k$, k 是玻耳兹曼常数, 理想气体方程式 (1.1.20b) 又可写成

$$pV = NkT \quad (1.1.20d)$$

对于式 (1.1.20a) 中的摩尔气体常数 (molar gas constant) R , $R = pV_m/T$ 趋于共同的极限值。各种气体在任何温度时, 当压力趋于零时, pV_m/T 趋于共同的极限值 R 。例如, CO_2 在不同温度下的实验结果如图 1-4(a) 所示; 在同一温度下不同气体的实验结果如图 1-4(b) 所示。



(a) CO_2 在不同温度下的实验结果

(b) 在同一温度下不同气体的实验结果

图 1-4 各种气体在任何温度时, 当压力趋于零时, pV_m/T 趋于共同的极限值 R

当压力趋于零时, $R = pV_m/T$ 趋于共同的极限值 8.3145, 所以 R 也被称为普适常数 (universal constant), $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

由理想气体方程式 (1.1.20b) 可以推论出:

$$(1) \text{ Dalton 分压定律} \quad p_B = px_B \quad (1.1.21)$$

$$(2) \text{ Amagat 分体积定律} \quad V_B = Vx_B \quad (1.1.22)$$

式中 $x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$, 为组分 B 的摩尔分数。式 (1.1.21) 和式 (1.1.22) 的详细推导过程可参

考南京大学傅献彩等编《物理化学》(第五版)一书。

动动笔!

练习 1.4 低压混合气体的总压等于各组分压力之和的条件是①_____, 总体积等于各组分体积之和的条件是②_____。



练习 1.4
解答提示