

● 高等学校补充教材

热力学与动力学

李宗孝 袁都奇 刘宗修 编
张新利 吕鑫民
孙作民 审

陕西人民教育出版社

高等学校补充教材

热力学与动力学

李宗孝 袁都奇 刘宗修 编
张新利 吕鑫民

孙作民 审

陕西人民出版社出版发行

(西安长安路南段376号)

陕西省凤翔县印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 9.6印张 210千字

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数：1—1,000

ISBN 7-5419-1817-2/G·1554

定 价：3.50元

内 容 提 要

本书系化学系物理化学及物理系热学课程的补充教材，内容包括：气体、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、电化学、动力学、胶体、表面现象、微观动力学、玻尔兹曼统计和实验技术共十二章。每章分为基本理论学习线索，重点难点问题辨析和自我检查三个部分。本书可供化学及物理各专业学生学习物理化学及热学时使用，亦可用于其它专业学习物理化学及热学时参考。

前 言

热学动力学是化学、物理各专业的重要基础课。理清学习线索，掌握基本概念是学好本课程的关键。

本书是根据化学系物理化学和物理系热学课程的要求，同时考虑到知识的更新和时代的要求以及国内外命题方法的变化而编写的。内容包括：气体、热力学、相平衡、化学平衡、电化学、动力学、胶体、表面现象、玻尔兹曼统计、微观动力学以及实验技术几个部分，其深度和广度在教学大纲的基础上有所扩充。每章分为基本理论学习线索、重点难点问题辨析和自我检查三部分。基本理论学习线索提纲挈领地概括了该章的基本概念、基本理论和运算公式等；在重点难点问题辨析部分对难以理解，但又必须掌握的基本概念和基本理论作了较为详细的讨论和辨析；为了便于自学和自我估计，每章在辨析之后都附有自我检查题，题目以标准化命题方式出现，分为改错、填空、判断正误几种形式，题后附有答案，以便学习参考。

该书编写工作的具体分工为：李宗孝（六、七、九、十）章；袁都奇（一、三、四）章；刘宗修（二、十一）章；张新利（五、十二）章；吕鑫民（八）章及其插图。

本书可供化学及物理各专业学生学习物理化学和热学之用，也可供有关教师备课、报考研究生者为备考复习时参考。

本书能够出版，应感谢孙作民教授的指导及审稿，感谢各部门的合作与劳动。

限于编者水平，书中缺点和错误之处，请读者批评指正。

编者

1990年5月

目 录

第一章	气体.....	(1)
第二章	热力学第一定律.....	(26)
第三章	热力学第二定律.....	(59)
第四章	相平衡.....	(81)
第五章	化学平衡.....	(101)
第六章	电化学.....	(123)
第七章	动力学.....	(156)
第八章	表面现象.....	(202)
第九章	胶体.....	(215)
第十章	微观动力学.....	(231)
第十一章	玻尔兹曼统计.....	(263)
第十二章	实验技术.....	(275)

第一章 气 体

一、基本概念

1. 热力学平衡态：在不受外界影响的条件下，系统的宏观性质不随时间发生变化的状态。热力学平衡包括了力平衡、热平衡、化学平衡与相平衡。

2. 理想气体的微观模型：（1）分子本身线度与分子间距离相比可以忽略不计；（2）除了碰撞的一瞬间外，分子之间以及分子与器壁之间均无相互作用；且分子所受重力可以忽略；（3）分子之间及分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的。

3. 速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义： $f(v)$ 表示分布在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率。

4. 自由度：决定一个物体空间位置所需要的独立坐标数。

5. 能量按自由度均分定理：在温度为 T 的平衡状态下，物质（气体、液体或固体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其大小都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

6. 平均自由程：分子在连续两次碰撞之间所经过的自由路程的平均值。

7. 平均碰撞频率：一个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数。

8. 气体内的输运现象:

(1) 粘滞现象: 气体定向运动各层流速不同时, 通过任一平行于流速的截面, 相邻两部分气体将相互施加平行于截面的作用力, 这种现象叫粘滞现象。粘滞现象发生的是动量的输运。

(2) 热传导现象: 气体中各处温度不均匀时, 就会有热量从温度较高处传递到温度较低处, 这种现象叫热传导现象。热传导现象发生的是能量的输运。

(3) 扩散现象: 在混合气体内部, 当某种气体的密度不均匀时, 则这种气体分子将从密度大的地方移向密度小的地方, 这种现象叫扩散现象。扩散现象发生的是物质的输运。

二、常用基本公式

1. 理想气体状态方程

$$PV = \frac{G}{M}RT = nRT$$

2. 道尔顿 (Dalton) 分压定律: 混合气体的压强等于各组分的分压强之和。即

$$P = \sum_i P_i$$

3. 混合气体的平均摩尔质量

$$M = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i G_i}{\sum_i G_i / M_i}$$

4. 一摩尔范德瓦尔斯 (Van der Waals) 气体状态方

程

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{v}^2}\right) (\tilde{v} - b) = RT$$

5. 理想气体压强的公式

$$P = \frac{2}{3} n_0 \bar{\epsilon}$$

$$P = n_0 kT$$

6. 温度与分子平均平动能的关系式

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

7. 麦克斯韦 (Maxwell) 速率及速度分布律

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

8. 气体分子的三种速率

平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

方根均速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

最可几速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

9. 玻尔兹曼 (Boltzmann) 能量分布律

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_k + \epsilon_p}{kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

10. 重力场中粒子按高度的分布

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

11. 等温气压公式

$$P = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

12. 气体分子的

$$\text{平均总动能} \quad \frac{1}{2} (t + r + s) kT$$

$$\text{平均总能量} \quad \frac{1}{2} (t + r + 2s) kT$$

13. 质量为G的理想气体的内能

$$U = \frac{G}{M} \cdot \frac{1}{2} (t + r + 2s) RT$$

14. 理想气体摩尔定容热容量

$$C_v = \frac{1}{2} (t + r + 2s) R$$

15. 分子平均自由程与平均碰撞频率

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n_0$$

16. 自由程的分布

$$N = N_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}$$

$$-dN = \frac{N_0}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}} dx$$

17. 范德瓦尔斯对比状态方程

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

18. 输运过程的规律

(1) 实验定律

牛顿 (Newton) 粘滞定律

$$dK = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

付里叶 (Fourier) 热传导定律

$$dQ = -K \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

斐克 (Fick) 扩散定律

$$dM = -D \left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

(2) 用分子运动论推导的规律

$$dK = -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

$$dQ = -\frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

$$dM = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} dsdt$$

三、重点难点问题辨析

理想气体的宏观模型及
状态方程的获得方法

严格遵守方程 $PV = \frac{G}{M} RT$ 的气体叫理想气体。这就是理想

气体的宏观模型。

根据热力学理论是得不到状态方程的具体形式的，理想气体状态方程也不例外。它是根据气体的实验定律，即玻意耳定律、盖·吕萨克定律（或查理定律）和阿伏伽德罗定律导出的。也可由玻意耳定律、理想气体温标和阿伏伽德罗定律导出，所以说它仍然是实验确定的。

理想气体宏观模型与微观
模型的一致性

理想气体的宏观模型如前所述。微观模型是：（1）与分子间平均距离相比，分子本身线度可以忽略不计；（2）除碰撞的一瞬间，分子间及分子与器壁间无相互作用；（3）分子间以及分子与器壁间的碰撞是完全弹性的。

在通常压力下，气体只是近似地遵守 $PV = \frac{G}{M}RT$ ，压强越低，近似程度越高，在压强趋于零的极限情形下，一切气体都严格遵守它。这说明遵守理想气体宏观模型的气体，其分子数密度很小，分子间平均距离很大，因此分子本身线度可以忽略不计，分子间及分子与器壁间除碰撞外无相互作用。由此可见，理想气体的宏观模型与微观模型是完全一致的。

理想气体中仍然有大量
分子，适用统计规律

用统计方法讨论气体性质时，必须满足气体中有大量分

子这个条件，实际气体在密度很小时才显得像理想气体，那么理想气体是否适用统计规律呢？回答是肯定的。因为密度很小也就是压强很低，而保持宏观上的低压强完全可以保证有大量分子存在。

例如有一容积为 0.2m^3 的容器，内有空气，在 20°C 下用真空泵抽到 10^{-10}mmHg 的超高真空，这时我们可以求得

$$N = n_0 V = \frac{p}{kT} V = 6.588 \times 10^9$$

这仍然是一个很大的数量，可见低密度与大数分子并不矛盾。

比较同温不同压强的同种
气体密度的方法

例如两筒温度相同的压缩氧气，压强计指示出的压强不同，如何判断哪筒氧气的密度大？

根据

$$PV = \frac{G}{M} RT$$

可以求得

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{M}{R} \frac{P}{T}$$

可见压强较大的那筒氧气密度较大。

另外，还可以根据压强公式 $P = n_0 kT$ 判定。

推导理想气体压强公式
时不考虑分子间的碰撞

在理想气体中，分子间发生着大量而频繁的碰撞。但当气体处于一定温度下的平衡态时，宏观上无任何方向上的气流产生。这个现象的实质是根据麦克斯韦速度分布律，分子以相同的速率向各个方向运动的几率是均等的，处于某一速度间隔内的分子数是一定的。也就是统计平均地看，虽然某一分子由于碰撞改变了速度，同时必有其它分子由于碰撞而获得了这个分子的速度，其结果是并不因为分子间的碰撞而改变与器壁发生碰撞的分子数，也不改变每个分子碰撞器壁时给予器壁的平均冲量。因而在推导理想气体压强公式时，可以不考虑分子间的相互碰撞。

理想气体内一截面两侧
气体压强的产生及大小

如图所示，想象地在气体任取一截面 dA 。由于分子的热运动， dA 两边的分子将会穿越 dA 面运动，从而引起动量的传递。气体通过 dA 面互施压力，就是由这种动量的传递引起的。

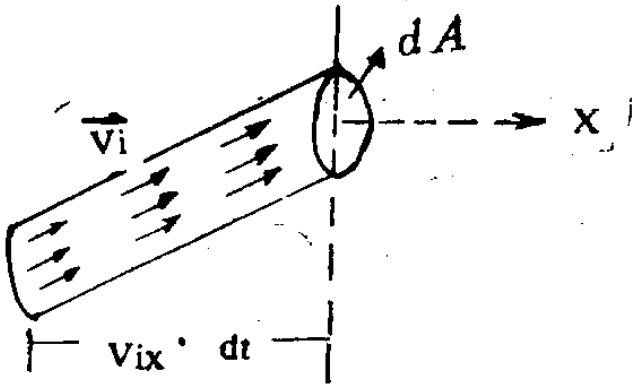


图1—1

作 x 轴垂直于 dA 。设单

位体积内速度为 $\vec{v}_i$ 的分子数有 n_i 个，则 dt 时间通过 dA 面从左向右传递的沿 x 正方向的动量为 $n_i v_{ix} dt dA \cdot m v_{ix} = m n_i v_{ix}^2 dt dA$ 。若 $v_{ix} > 0$ ，上式表示 dA 面右边的气体在 dt 时间内增加的动量；若 $v_{ix} < 0$ ，则表示右边气体在 dt 时间

内减少的动量。因此在应用上式时，如对 v_{ix} 正负不加限制，则在 dt 时间内，右边气体沿 x 正方向增加的动量为 $\sum_i n_i m v_{ix}^2 dt dA$ 。因为动量的增量等于作用力的冲量 dI ，由此得左边气体施于右边气体的压强为

$$P = \frac{dI}{dA dt} = m \sum_i n_i v_{ix}^2 = \frac{1}{3} m n_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n_0 \overline{\epsilon}$$

同样可得右边气体施于左边气体的压强亦为

$$P = \frac{2}{3} n_0 \overline{\epsilon}$$

气体压强随体积及温度变化的实质

由公式 $P = n_0 k T$ 知，当温度保持恒定时，压强随体积的减小而增大是由于体积减小后分子数密度增大，从而使单位时间内碰撞到单位面积器壁上的分子数增多所致。而当体积保持恒定时，温度升高后分子的平均速率增大，这就形成了两个后果，一是分子平均平动能增大，分子在一次碰撞中给予器壁的平均冲量增大；二是单位时间内碰撞单位面积的分子数增多，显然这两个后果都导致了气体压强的增大。

装有气体的运动的绝热容器突然停止后气体状态的变化

从能量守恒的角度看，运动着的密闭绝热容器突然停止后，由于气体分子与容器壁的碰撞以及分子间的相互碰撞，气体系统整体定向运动的机械能必然会转化为系统内分子热运动的能量，即会引起分子平均平动能的增加。所以从公式

$$P = \frac{2}{3} n_0 \overline{\epsilon} \quad \text{及} \quad \overline{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

可知，系统的压强将会增大，温度将会升高。

范德瓦尔斯方程中各项
的物理意义

范德瓦尔斯方程是

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} - b) = RT$$

其中 $(\tilde{V} - b)$ 这一项表示把分子看成有相互吸引作用的刚球时，一摩尔气体中每个气体分子所能自由活动的空间。

由范德瓦尔斯方程可以得到

$$P + \frac{a}{\tilde{V}^2} = \frac{RT}{\tilde{V} - b} \quad \text{等式右端表示考虑了气体分子体}$$

积，对理想气体压强修正结果。所以

$$P + \frac{a}{\tilde{V}^2} \quad \text{这一项是一摩尔气体在只考虑分子体积修正}$$

的情况下所产生的压强。而

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2}, \quad \text{这个 } P \text{ 是即考虑了分子体积的修}$$

正，又考虑了分子间引力修正后范德瓦尔斯气体的压强。

一绝热容器因漏气引起的容器
内气体分子平均平动能、平均
动能及气体内能的变化

容器内气体分子的平均平动能、平均动能以及气体的内能都将减少。因为气体分子从容器狭缝逸出的几率不同，速率大的分子逸出的几率大，漏气的结果必然会使容器中速率大的分子数减少，而容器是绝热的，所以分子的平均平动能必然减少。平动能是分子动能的一部分，因而分子的平均动能也随着平均平动能的减少而减少。气体内能的减少是由于漏气使气体质量减少同时气体分子平均动能减少形成的。

两种压强、体积、温度都相
同的不同气体分子速率的分
布的状况

由麦克斯韦速率分布律可知，速率分布只与气体系统平衡态的温度 T 以及分子的质量 m 有关，与压强、体积无关。由于两种不同的气体分子质量不同，所以尽管它们的压强、体积、温度相同，其分子速率的分布仍然不同。

气体分子的方均根速率
恒大于或等于平均速率

不论气体分子的速率如何分布， $(v - \bar{v})^2 \geq 0$ 总 成