

科学版 **名** 师导读系列

物理化学**导读**

刘国杰 黑恩成/编著

 科学出版社
www.sciencep.com

科学版名师导读系列

物理化学导读

刘国杰 黑恩成 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系物理化学教学参考书。全书将物理化学的主要教学内容分成66个专题,涵盖了除物质结构(量子化学和结构化学)之外物理化学课程的全部内容,结合作者多年来阅读、教学和研究的心得对物理化学进行了深入地分析和讨论。所选内容可从不同角度扩大学生视野,使他们深入理解教学内容。每个专题主题完整、短小精悍、自成体系,并列有参考资料,部分专题简述了有关的历史背景和科学家贡献,具有较强的趣味性。

本书不仅适用于高等学校学习物理化学的学生,而且对从事物理化学教学的教师及有关专业的科学工作者也有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学导读/刘国杰,黑恩成编著. —北京:科学出版社,2007
(科学版名师导读系列)
ISBN 978-7-03-020236-9

I. 物… II. ①刘… ②黑… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 194951 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 / 责任校对:鲁 素
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年1月第一次印刷 印张:33 3/4

印数:1—4 000 字数:667 000

定价:44.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<明辉>)

前 言

物理化学又名理论化学,对于化学、化工、生物工程、轻工、能源、环境保护、材料和冶金等专业是一门重要的基础课程,因为物理化学不仅是这些专业的理论基础,而且对于培养学生的科学思维能力也起着重要的作用。

物理化学是一门逻辑性很强的课程。它不仅概念抽象、公式繁多,而且公式彼此关联,是一个严密的归纳-演绎体系。此外,以建立物理模型来解决实际问题的方法也屡见不鲜;数学是其必不可少的工具,这些都使学生在学物理化学时感到困难。

本书为学习物理化学课程的学生编写,希望能帮助学生理清概念和脉络,故定名《物理化学导读》。我们将主要教学内容分成 66 个专题,涵盖了除物质结构(量子化学和结构化学)外物理化学课程的全部内容,选题以符合教学基本要求为原则。编写力求做到概念严谨、通顺易懂,并且试图从不同的角度扩大学生的视野,使他们对所学内容有更深入的理解。专题中还包括如何解答习题,如何读相图等学生甚为关注的内容。每个专题主题完整、短小精悍、自成体系,并列有参考资料,倾注了作者多年阅读、教学和研究的心得。有些专题还简述了历史背景和科学家的贡献,以增加阅读的趣味性。总之,本书不仅适合于有志学好物理化学的学生,而且对于从事物理化学教学的教师及有关专业的科学工作者同样具有参考价值。

本书的出版得到了不少同事的热情支持,特别是吕瑞东教授。他仔细阅读了全部专题,提出许多宝贵的意见和建议,使本书增色不少,在此表示衷心的感谢。我们还要感谢朱瑞恒和邓凤娟等同学,是他们尽心尽力地打印书稿和制作插图,才保证了本书的顺利完稿。

如果书中尚有不妥和错误之处,那是限于我们的水平之故,敬请读者不吝指正。

编 者

华东理工大学 2007 年 8 月

目 录

前言

1 怎样学好物理化学	1
2 van der Waals 状态方程及其对科学的贡献	5
3 热力学第一定律及其数学基础	12
4 热力学第一定律的两个重要推论	18
5 Joule-Thomson 节流效应与致冷	25
6 化学反应热效应	32
7 ΔU 、 ΔH 、 W 、 Q 的计算	40
8 Carnot 定理与热力学第二定律的建立	49
9 Clausius 不等式与熵增大原理	56
10 熵的物理意义	63
11 熵变的计算	69
12 过程进行的方向与平衡判据	79
13 封闭系统的热力学基本方程	89
14 偏摩尔量与 Gibbs-Duhem 方程	97
15 化学势与热力学平衡条件	103
16 逸度与逸度因子	109
17 混合物和溶液的两个理想模型	116
18 活度与活度因子	124
19 依数性与溶剂活度的测定	132
20 Gibbs 相律及其计算	139
21 纯物质水的相图	148
22 二组分理想混合物的气液平衡相图	156
23 气液平衡相图与精馏	163
24 怎样读液固平衡相图	170

25	三组分液液平衡相图与萃取	179
26	化学反应的方向与限度	186
27	热力学第三定律与物质的标准摩尔熵	193
28	标准平衡常数的计算及应用	202
29	Le Chatelier 原理	212
30	分子的运动及能量	220
31	微观状态数与 Boltzmann 熵定理	228
32	最概然分布与抽取最大项法	236
33	Boltzmann 分布定律及适用条件	244
34	子的配分函数及其计算	252
35	气体和晶体的热容	260
36	热熵与构型熵	269
37	气体反应平衡常数的统计力学计算	278
38	含界面系统的热力学基本方程及界面相的 Gibbs 模型	287
39	弯曲界面系统的热力学	294
40	润湿作用与接触角	302
41	Gibbs 吸附公式及其应用	308
42	气固吸附理论	316
43	积分法建立简单反应的速率方程	325
44	Arrhenius 活化能的热力学和统计力学诠释	335
45	复合反应动力学及两个近似处理	342
46	链反应机理	351
47	双分子气体反应的简单碰撞理论	361
48	基元反应速率的过渡状态理论	368
49	单分子反应的 Lindemann-Hinshelwood 理论	379
50	溶剂对反应速率的影响	387
51	酶催化反应的特征与 Michaelis-Menten 方程	397
52	多相催化反应机理与速率方程	407
53	量子产率与光化学反应机理	417
54	电化学的两个基本过程	427

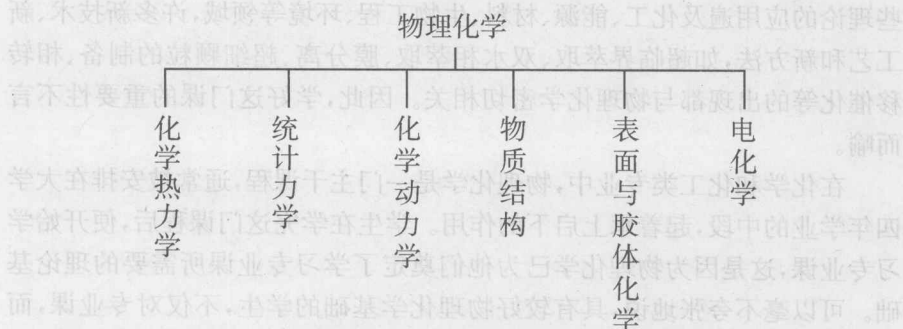
55	电解质溶液的导电能力·····	435
56	电解质的活度与平均离子活度因子·····	444
57	Debye-Hückel 离子互吸理论 ·····	451
58	原电池的电动势与 Nernst 方程 ·····	458
59	电极的类型及可逆原电池的设计·····	465
60	化学反应热力学函数的电化学计算·····	474
61	电动势法测定平均离子活度因子、迁移数和 pH ·····	482
62	电极的极化及其利用·····	489
63	扩散与 Brown 运动 ·····	499
64	扩散双电层理论和 Zeta 电势 ·····	506
65	胶体稳定性的 DLVO 理论 ·····	514
66	聚合物溶液的渗透压与 Donnan 平衡 ·····	521

1 怎样学好物理化学

1887年,奥斯特瓦尔德(Ostwald)和范特霍夫(van't Hoff)创办了《物理化学杂志》,这是世界上第一份物理化学的杂志,它被认为是物理化学学科的诞生标志。纵观此后的一个多世纪,这门学科经历了从宏观到微观,从平衡到非平衡,从体相到表面,从理论到应用的巨大变化,迄今已形成了内容十分丰富的学科。本专题从课程的特征、内容及其在化学、化工专业中的重要地位入手,谈谈怎样才能学好这门课程。

物理化学是一门交叉学科,它是利用物理学的原理和实验方法研究化学理论问题的科学。历史上,每当物理学有重大突破,随之便会渗透到化学中来,从而带给物理化学新的发展。例如,热力学第一定律、热力学第二定律的建立促使化学热力学的诞生;统计物理的创立促使化学统计力学的诞生;量子力学的创立促使物质结构(量子化学和结构化学)的诞生等。因此,物理化学与物理学和数学有不可分割的“血缘关系”,它是一门从本质上阐明物性和化学变化基本原理的科学。这便决定了物理化学具有很强的理论性和对化学、化工的指导作用。

物理化学课程内容丰富,涉及的面广,除了实验独立设课外,还有如下分支:



其中最主要的是化学热力学、化学动力学、物质结构和统计力学。

化学热力学是一门研究宏观平衡规律的科学。它以经验得到的四大定律(主要是热力学第一定律和第二定律)为基础,通过演绎推理的方法,得到

适用于溶液、相平衡和化学平衡的重要规律,以解决物理和化学变化进行的方向及限度、能量衡算及有效利用等问题。物理化学的这一分支已相当成熟,具有重要的应用价值,已成为指导化学工艺过程的理论基础。

化学动力学是一门研究化学反应速率与机理的科学。它不仅研究各种因素,如浓度、温度、反应介质、催化剂和外场等对反应速率的影响,阐明反应经历的途径,而且进一步从微观的角度探索反应的速率理论。物理化学的这一分支还在不断发展,它不仅具有很大的实用价值,而且具有重要的理论意义。

物质结构(包括量子化学和结构化学)是一门利用量子力学原理和方法研究分子结构和化学反应规律的科学。它是在微观的层次上,通过求解薛定谔(Schrödinger)方程得到的波函数和相应的能量值,阐明化学键和分子间力的本质及反应机理,并利用各种波谱和 X 射线衍射揭示分子和晶体的结构。物理化学的这一分支近几十年来发展最为迅速。在化学和化工类的有些专业中,这部分内容已独立设课。

统计力学是一门从分子的微观运动出发,利用求微量量的统计平均值的方法计算系统宏观性质的科学。它以玻耳兹曼(Boltzmann)分布和系统原理为基础,通过建立配分函数得到系统的宏观性质。因此,它是联系微观性质与宏观性质的桥梁。目前,它正向着非平衡态统计力学发展。

除了上述四个分支外,物理化学还包括表面与胶体化学、电化学等,它们都是上述分支的外延或扩展,平衡和速率常常贯穿在对它们的研究中。

应该强调的是,物理化学是一门基础理论课,但具有广泛的实用性。这些理论的应用遍及化工、能源、材料、生物工程、环境等领域,许多新技术、新工艺和新方法,如超临界萃取、双水相萃取、膜分离、超细颗粒的制备、相转移催化等的出现都与物理化学密切相关。因此,学好这门课的重要性不言而喻。

在化学和化工类专业中,物理化学是一门主干课程,通常被安排在大学四年学业的中段,起着承上启下的作用。学生在学完这门课程后,便开始学习专业课,这是因为物理化学已为他们奠定了学习专业课所需要的理论基础。可以毫不夸张地说,具有较好物理化学基础的学生,不仅对专业课,而且对毕业后的工作都有较强的适应能力和理解能力。那么,怎样才能学好物理化学呢?要回答这个问题,首先必须从方法论的角度来讨论。

如上所述,物理化学是一门基础理论课,它在将经验事实上升到理论时,主要有如下两种方法:一是归纳和演绎法;二是假设和模型法。

归纳和演绎法比较典型地是在热力学中的应用,热力学的四大定律就是从大量经验事实中归纳得到的。然后,再以这四大定律为基础,运用严密的演绎法,得到许多具有实用价值的方程和结果。从方法论角度,热力学与欧几里德几何学十分相似,后者则是以五大公设为基础演绎出许多定理。然而,在热力学课堂教学中,归纳法往往会被忽视,而演绎法占据了主要位置,故掌握演绎的方法对学好热力学十分重要。

假设和模型法的应用很广,特别是模型在物理化学的所有分支中几乎都可以看到。这种方法的实质是紧紧地抓住现象的主要矛盾,暂时撇开次要因素,建立一个能反映现象本质的模型。然后再用数学演绎出基本上符合实验事实的方程和结果。这种方法虽具有近似性,但却是人们认识事物的最常用方法。然而,提出和建立模型需要对现象进行深入的分析、综合、抽象和概括。

总之,两种方法都涉及正确的思维规律,它们都属于逻辑学的范畴。因此,要学好物理化学最好学点逻辑知识。物理化学虽能培养学生正确的思维能力,但也需要学生用合乎逻辑的思维方法去学习它,这样,往往能够收到事半功倍之效,这是第一点。

第二点是勤思索。特别是热力学,可以说是建筑在某些抽象概念的基础上,如焓、熵、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能和化学势等,它们可用于能量衡算和判断过程进行的方向及限度。但是,它们的存在不能用直觉,而只能理性地去认识,这就需要深层次的理解和思索。学生在阅读物理化学教材时,一定要做到从“字里行间”深刻地体会教材的内容,切忌不加思索地死记硬背,因为这对学习物理化学是无济于事的。看书也不要满足于一知半解,一定要设法完全弄懂。如有难懂的地方,首先应该尽力思考,然后寻找参考书,最后答疑解决。此外,不要害怕和回避数学,既然学了高等数学就要学会应用它,物理化学提供了应用高等数学很好的机会。

第三点是多练习。所谓练习就是解习题。物理化学习题大致可分两种类型:一类是为加深对概念的认识而设计的。通过解这类习题,能使学生会使用公式,并了解其适用条件。在解热力学题时,还应学会如何去设计一个过程来求解热力学函数的变化等。另一类则取自文献和工业实际。求解这类习题的目的是要学生会运用物理化学知识去解决实际问题,从而培养学生应用知识的能力。习题一定要独立完成,在遇到困难的时候,不要輕易地请教别人,一定要经过自己的努力,只有这样才有收获。在条件许可的情况下,应该多做习题,经验表明,多解题是学好物理化学的有效方法。

第四点是及时总结。学完一章后最好做一次总结,以保证概念及时消化。对于较难理解的内容,要学会找参考书。其实,物理化学的每一个分支都是一门专业,都可找到不少的专著和参考书,在这些著作中,总能得到满意的解答。若能将阅读心得用自己的语言写成读书报告,一定会有很大的帮助,因为那是经过自己消化而得来的知识。

总之,要学好物理化学请牢记十二个字——讲逻辑,勤思索,多练习,常总结。

参考资料

国家自然科学基金委员会, 1994. 自然科学学科发展战略调研报告——物理化学. 北京: 科学出版社
理科化学教材编审委员会物理化学编审小组, 1991. 物理化学教学文集(二). 北京: 高等教育出版社

张巨青, 1984. 科学逻辑. 长春: 吉林人民出版社

2 van der Waals 状态方程及其对科学的贡献

19 世纪初,在玻义耳(Boyle)、盖-吕萨克(Gay-Lussac)和阿伏伽德罗(Avogadro)等学者的努力下,一个能够描述低密度气体 pVT 行为的经验方程被确立

$$pV_m = RT \quad (2-1)$$

式中, R 是一个普适的常数,称为摩尔气体常量; V_m 为气体的摩尔体积。但是,要说发展成一个理论,应当归功于德国物理学家克劳修斯(Clausius),他在 1857 年首先用气体分子运动论导出了这个方程。在推导中,他为低密度气体设想如下微观模型:

- ① 气体是大量分子的集合体。
- ② 分子在容器中作无规则运动,它们的运动遵守牛顿运动定律。
- ③ 分子本身的大小可以忽略不计。
- ④ 除了碰撞外,分子间没有相互作用。
- ⑤ 分子间和分子与器壁间的碰撞是弹性碰撞。

显而易见,这是一个十分粗放的理想模型。完全符合这种模型的气体称为理想气体,故式(2-1)称为理想气体状态方程。

理想气体状态方程的一个显著特征是:它的等温线总是一些双曲线。无论温度多么低,压力多么高,都不可能使其液化,故理想气体是一种永久气体。显然,这与人们的经验很不相符。经验表明,任何物质都能够气液相变,在一定的温度下都有确定的饱和蒸气压,温度越高,饱和蒸气压越大。然而,这种平衡关系是否会随温度的升高而无限地保持下去呢?这个看似简单的问题,却让不少著名物理学家困惑了近 50 年,直到 1869 年才得出了明确的结论。这归功于英国物理学家安德鲁斯(Andrews),他用了将近十年的时间,对气体的压缩性做了一系列实验,特别是二氧化碳。他发现随着温度的升高,平衡的气液两相密度差逐渐缩小,到了 31°C 时,两者差别消失,蒸发焓变为零,即气液平衡到此终止。Andrews 称此为“临界点”,即以此为界,当温度超过 31°C 时,无论压力多高,都不可能使气体液化。当 Andrews 将这些实验结果在英国皇家学会做了题为“论物质液态和气态的连续性”报告后,立即引起了世界各国学者的关注。如何解释物

质的液化和临界现象,就成了当时物理学研究的一个热点。意想不到的,这个问题竟在四年之后被一位荷兰青年所解决,这位青年就是范德华(van der Waals)。

2.1 van der Waals 状态方程

van der Waals 出身贫苦,早在中学时代就辍学,在印刷厂当过学徒工,后在小学和中学教书。由于不懂古典语言而失去报考大学资格,但他以非常顽强的精神进行自学,他勤奋好学的刻苦精神,博得莱顿大学许多教授的赞赏,终于在教授们的帮助下,获准在该大学旁听和进实验室做实验。他的著名的状态方程,正是在 1873 年莱顿大学授予他博士学位的学位论文中发表的。他的论文几乎用了与 Andrews 讲演相同的标题——“论气态和液态的连续性”。

van der Waals 状态方程

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

实际上是通过 Clausius 理想气体模型修正得到的。它涉及分子本身的体积和分子间的吸引力。概言之,它将气体分子视为有相互吸引力的硬球。由于分子间的吸引力会使气体分子撞击器壁时的动量减小,因此压力变小,故理想状态的压力应等于实际压力 p 加上因吸引力而引起的压力减少,式(2-2)中的 a/V_m^2 正是由此引起的压力减少,称为气体的内压力,其中 a 是物性常数,称为引力常数。分子本身的体积则会使气体分子的运动空间小于理想状态,故实际气体的自由体积应为容器体积 V_m 减去分子的已占体积或排斥体积 b ,它是方程中的另一物性常数,其值为分子本身体积的 4 倍。

van der Waals 状态方程的特征在于它是 V_m 的 3 次方程,因为式(2-2)可展开成

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2-3)$$

因此,对于指定的气体,对应于某个压力, V_m 应有 3 个解,它们不外乎下列 3 种情况:① 2 个虚根,1 个实根;② 3 个相同的实根;③ 3 个不同的实根。正是方程的这一特征,使它成功地描述 Andrews 的实验结果。图 2-1 是 CO_2 的 p - V 图(是用标准状况下 1cm^3 气体所得结果),图中画出了若干温度下的等温线,其中实线为 Andrews 的实验结果,虚线为 van

der Waals 状态方程计算结果。尽管在定量上两者有明显的偏差,但在定性上却很一致。

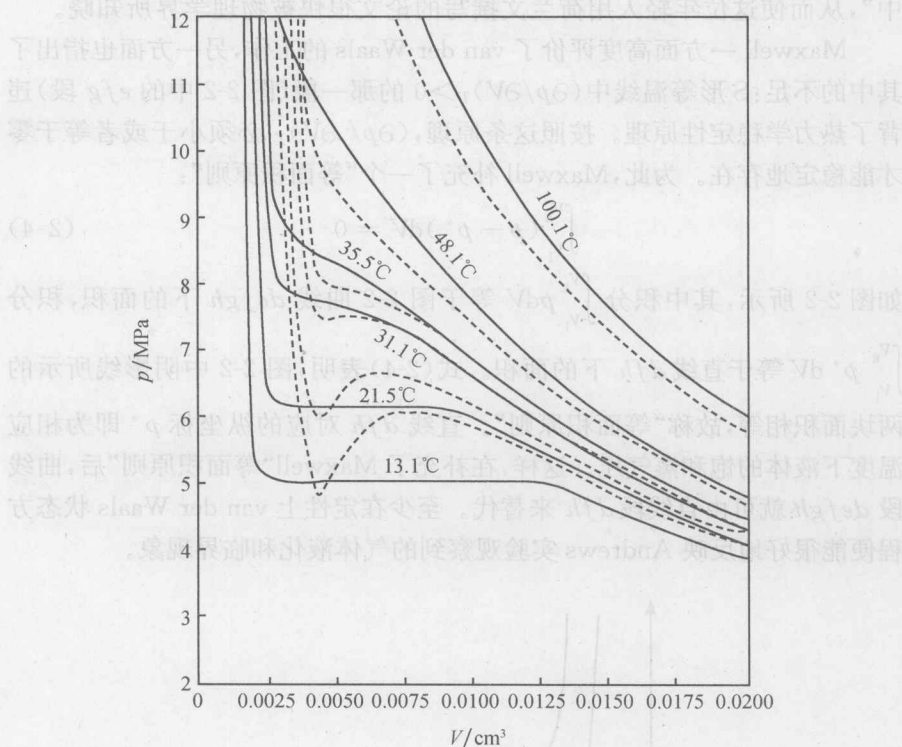


图 2-1 CO_2 的等温线

—— Andrews 实验结果; ---- van der Waals 状态方程计算值

取自 Loeb L B. Kinetic Theory of Gases. New York: McGraw-Hill, 1927. 151

由图可见,在温度高于 31°C 时,属第①种情况,由于方程(2-3)的 V_m 只有 1 个实根, p 是 V_m 的单值函数。但在温度低于 31°C 时,变为第③种情况,由于此时对应于某个压力, V_m 有 3 个不同的实根,方程(2-3)算得的等温线变为 S 形曲线,它对应着 Andrews 实验得到的 CO_2 液化出现的气液共存现象。而当温度等于 31°C 时,则属于第②种情况,此时方程(2-3)的 V_m 具有 3 个相同的实根,其所对应的正是 CO_2 的临界点,在该点上,等温线不仅切线斜率等于零,而且还是个拐点。因此, van der Waals 成功地描述了气体的液化和临界现象,并将建立不久的气体分子运动论成功地推广到了液体。他的论文很快就受到了当时非常著名的物理学家麦克斯韦(Max-

well)的重视,Maxwell 专门在《自然》杂志上评述了 van der Waals 的工作,并断言“van der Waals 的名字将很快出现在第一流分子科学家的名单中”,从而使这位年轻人用荷兰文撰写的论文很快被物理学界所知晓。

Maxwell 一方面高度评价了 van der Waals 的工作,另一方面也指出了其中的不足:S 形等温线中 $(\partial p/\partial V)_T > 0$ 的那一段(图 2-2 中的 efg 段)违背了热力学稳定性原理。按照这条原理, $(\partial p/\partial V)_T$ 必须小于或者等于零才能稳定地存在。为此,Maxwell 补充了一个“等面积原则”:

$$\int_{V_l}^{V_g} (p - p^*) dV = 0 \quad (2-4)$$

如图 2-2 所示,其中积分 $\int_{V_l}^{V_g} p dV$ 等于图 2-2 曲线 $defgh$ 下的面积,积分 $\int_{V_l}^{V_g} p^* dV$ 等于直线 dfh 下的面积。式(2-4)表明,图 2-2 中阴影线所示的两块面积相等,故称“等面积原则”。直线 dfh 对应的纵坐标 p^* 即为相应温度下液体的饱和蒸气压。这样,在补充了 Maxwell“等面积原则”后,曲线段 $defgh$ 就可由直线段 dfh 来替代。至少在定性上 van der Waals 状态方程便能很好地反映 Andrews 实验观察到的气体液化和临界现象。

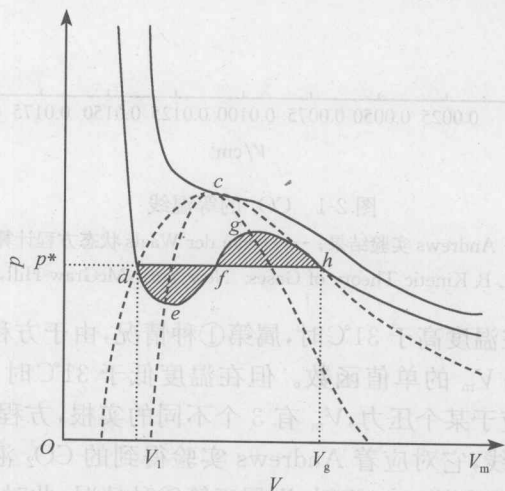


图 2-2 等面积原则和介稳状态

但应指出,图 2-2 中曲线 de 和曲线 gh 并不违背热力学稳定性原理,它们是能够存在的。不难明白,曲线 de 代表着液体在相应温度下理应汽化而没有汽化的状态,因此是过热液体。曲线 gh 则代表气体在相应温度下理

应液化而没有液化的状态,因此是过冷蒸气。它们同属流体的介稳状态,故图 2-2 中两条虚线(曲线)间隔的区域是介稳区域。由此可见, van der Waals 状态方程还能描述有趣的介稳现象。

2.2 对应状态原理

van der Waals 的另一项重大发现发表于 1880 年,称为“对应状态原理”。这项发现实际上是将 van der Waals 状态方程推广到临界点所得。鉴于在临界点处,该状态方程中的 V_m 有 3 个相同的实根,故可表示为

$$(V_m - V_c)^3 = 0 \quad (2-5)$$

将式(2-5)展开:

$$V_m^3 - 3V_c V_m^2 + 3V_c^2 V_m - V_c^3 = 0 \quad (2-6)$$

并与式(2-3)比较,可得一组方程:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{p_c}, \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c}, \quad V_c^3 = \frac{ab}{p_c} \quad (2-7)$$

据此,可以解得临界体积、临界压力和临界温度分别为

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (2-8)$$

van der Waals 的一个重要之举是引入了如下 3 个对比参数:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2-9)$$

分别称为对比压力、对比体积和对比温度。将式(2-8)和式(2-9)一起代入式(2-2),得到了如下对比方程:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (2-10)$$

可以发现,这个方程中除了 3 个对比参数外,不包含任何物性常数。这就是说,式(2-10)对任何流体都适用,是一个普遍化的 van der Waals 状态方程。它表明任何两种流体,有相同的对比压力和对比温度时,它们的对比体积也必定相同,这样的两种流体就处在对应状态。

有趣的是,由式(2-8)还能得到临界点压缩因子

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2-11)$$

由于压缩因子 Z 可视为流体偏离理想气体状态的一种量度,故式(2-11)表明,任何流体在临界状态时其对理想气体有相同的偏离。于是,不难得到流

体在任意状态时的压缩因子:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \left(\frac{p_c V_c}{RT_c}\right) \left(\frac{p_r V_r}{T_r}\right) = \frac{3}{8} \left(\frac{p_r V_r}{T_r}\right) \quad (2-12)$$

即任何两种流体处于对应状态时,它们的压缩因子 Z 应有相同的值。

van der Waals 所得到的这个推论具有极重要的意义。虽然这个推论是建立在服从 van der Waals 状态方程的流体(简称 VDW 流体)的基础上,但实验结果表明,也基本适用于实际流体,只是实际流体的临界点压缩因子 Z_c 不等于 0.375,大多数非极性流体在 0.27~0.29。进一步研究表明,当不同的流体处于对应状态时,不仅压缩因子相等,而且其他物性,诸如热容、黏度、导热系数、扩散系数等也都具有简单的关系,这个规律称为对应状态原理。它为流体物性的计算带来了很大的方便,工程上已根据这个原理,制得许多计算图,在流体物性和热力学函数计算中得到了广泛的应用。

此外, van der Waals 状态方程还能预言临界点附近的许多性质,定量地计算各种临界指数,尽管算得的结果与实验值有一定的偏差,但可作为更精确理论的“零级近似”。

2.3 van der Waals 对科学的贡献

在历史上,每一项重大发现和发明的出现,都会对科技、生产力乃至思想认识产生深远的影响。van der Waals 状态方程的建立就是这样的一项重大发现,它对科学技术的贡献主要有以下三个方面:

一是证明了分子的客观存在。在 19 世纪 70 年代,虽然气体分子运动论已经取得了很大的发展,以分子为基础, Clausius 提出了理想气体模型, Maxwell 建立了分子速度分布定律, Boltzmann 在这个基础上建立了统计物理理论,从分子运动的观点证明了宏观过程的方向性和不可逆性,但是,环绕着分子是否真实存在,依然争论不休。以马赫(Mach)和 Ostwald 为首的一大批科学家从经验主义和现象学出发,反对分子和原子模型,虽然他们认为分子和原子是组成物质的基本单位的假说可能是有用的,但却不承认分子和原子是真实存在的,而是用“唯能论”代替分子和原子论,从而否认分子运动论的科学价值。这场争论十分激烈,甚至导致 Boltzmann 在众多非难和攻击面前自杀身亡。其间建立的 van der Waals 状态方程将气体分子运动论推广到了液体,并取得了很大的成功,无疑给了分子的客观存在以强有力的支持,这正是 Maxwell 在评论中为什么说“van der Waals 的名字将