

物理化学

下册

〔美〕IRA N. LEVINE 著

李芝芬 张玉芬 褚德萤 译

韩德刚 周公度 校

北京大学出版社

北京大学教学参考书

物 理 化 学

下 册

(美) IRA N. LEVINE

李芝芬 张玉芬 褚德萤 译

韩德刚 周公度 校

责任编辑: 孙德中

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京联华印刷厂印刷

北京市新华书店发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 22.75印张 600千字

1987年7月第一版 1987年7月第一次印刷

印数: 0001—11,000册

统一书号: 13209·143 定价: 4.45元

内 容 提 要

本书是美国大学的物理化学教科书之一。全书编排的体系比较接近我国综合大学的现行物理化学教学大纲。书中概念叙述清晰，公式推导严谨。对于有关数学和物理概念作适当复习；对教学难点、易错的概念和计算着重进行分析。故此书便于自学，具有启发性。

本书在叙述理论的同时，还介绍了物理化学在生物学、宇宙学、地质学等方面的应用及新的观点；并且对物理化学发展史和有较大贡献的科学家作了较客观的介绍；针对物理化学中尚待深入研究的问题及其各分支的专门知识列出了参考文献及书目。

本书可作为高等院校物理化学课程的参考书或教材。

全书共二十四章，译本分上、下两册。上册主要包括化学热力学、胶体化学及电化学，下册包括动力学、统计热力学、量子化学和结构化学等。

IRA N. LEVINE
PHYSICAL CHEMISTRY
Second Edition
McGraw-Hill, Inc. 1983

下册目录

第十五章 气体分子运动论 (flect)	1
15.1 气体分子运动论	1
15.2 理想气体的压力	2
15.3 温度	7
15.4 理想气体中分子的速率分布	10
15.5 Maxwell分布的应用	23
15.6 与器壁碰撞和泻流	26
15.7 分子碰撞与平均自由程	29
15.8 大气压公式	35
15.9 Boltzmann分布定律	36
15.10 理想多原子气体的热容	37
15.11 提要	40
习题	41
第十六章 输运过程	47
16.1 动力学	47
16.2 热导率	48
16.3 粘度	56
16.4 扩散与沉降	68
16.5 电导率	80
16.6 电解质溶液的电导率	83
16.7 提要	104
习题	105
第十七章 反应动力学	114
17.1 反应动力学	114
17.2 反应速率的测定	120
17.3 速率定律的积分	125
17.4 速率定律的测定	136
17.5 基元反应的速率定律和平衡常数	142

17.6	反应历程	144
17.7	速率常数与温度的关系	153
17.8	复杂反应的速率常数与平衡常数的关系	158
17.9	非理想体系的速率定律	160
17.10	单分子反应	161
17.11	三分子反应	165
17.12	链反应	166
17.13	液态溶液中的反应	171
17.14	催化	178
17.15	酶催化	181
17.16	非均相催化	184
17.17	核反应	189
17.18	提要	194

习题

第十八章 量子力学

18.1	黑体辐射和能量量子化	210
18.2	光电效应和光子	211
18.3	氢原子的Bohr理论	217
18.4	De Broglie假设	219
18.5	测不准原理	221
18.6	量子力学	224
18.7	不含时Schrödinger方程	230
18.8	一维箱中粒子	234
18.9	三维箱中粒子	240
18.10	简并性	243
18.11	算符	244
18.12	一维谐振子	250
18.13	双粒子问题	254
18.14	双粒子刚性转子	256
18.15	近似方法	257
18.16	提要	260
	习题	262

第十九章 原子结构

19.1	单位	268
------	----	-----

19.2	历史背景	269
19.3	氢原子	271
19.4	电子自旋	285
19.5	氢原子和Pauli原理	287
19.6	多电子原子和周期表	299
19.7	Hartree-Fock和组态相互作用波函数	306
19.8	提要	309
	习题	311
第二十章 分子的电子结构		316
20.1	化学键	316
20.2	Born-Oppenheimer近似	321
20.3	氢分子离子	327
20.4	双原子分子的简单MO方法	335
20.5	SCF, Hartree-Fock和CI波函数	344
20.6	多原子分子的MO处理	346
20.7	分子性质的计算	360
20.8	VSEPR方法	364
20.9	半经验方法	368
20.10	价键方法	374
20.11	展望	377
20.12	提要	377
	习题	379
第二十一章 光谱学和光化学		384
21.1	电磁辐射	384
21.2	光谱学	388
21.3	双原子分子的转动和振动	393
21.4	分子的对称性	410
21.5	多原子分子的转动	413
21.6	微波谱	417
21.7	多原子分子的振动	420
21.8	红外光谱	424
21.9	Raman光谱	427
21.10	电子光谱	430
21.11	核磁共振谱	434

21.12	电子自旋共振谱	450
21.13	其它类型的谱	451
21.14	光化学	455
21.15	提要	464
	习题	465
第二十二章 统计力学		473
22.1	统计力学	473
22.2	正则系综	475
22.3	独立子体系的正则配分函数	488
22.4	纯理想气体的正则配分函数	494
22.5	独立分子的Boltzmann 分布定律	496
22.6	理想双原子和单原子气体的统计热力学	503
22.7	理想多原子气体的统计热力学	515
22.8	理想气体热力学性质与平衡常数	519
22.9	<u>嫡和热力学第三定律</u>	524
22.10	分子间力	528
22.11	流体的统计力学	536
22.12	提要	543
	习题	544
第二十三章 反应速率理论		552
23.1	气相反应的硬球碰撞理论	552
23.2	势能面	556
23.3	分子反应动态学	567
23.4	理想气反应的活化络合物理论	573
23.5	ACT的热力学公式	587
23.6	<u>单分子反应</u>	589
23.7	三分子反应	593
23.8	溶液中反应	594
23.9	提要	600
	习题	601
第二十四章 固体和液体		604
24.1	固体和液体	604
24.2	高聚物	605
24.3	固体中的化学键	606
24.4	固体的结合能	608

24.5	结合能的理论计算	610
24.6	晶体中的原子间距	615
24.7	晶体结构	617
24.8	晶体结构实例	624
24.9	晶体结构的测定	631
24.10	固体能带理论	639
24.11	晶体统计力学	642
24.12	固体的缺陷	650
24.13	液体	651
24.14	提要	655
	习题	656
	参考书目	661
	附录	663
	部分习题答案	671
	索引	675

第十五章 气体分子运动论

15.1 气体分子运动论

第1—12章主要应用宏观处理方法。13, 14章既采用宏观处理方法, 也应用分子水平的处理方法。其余章节主要应用分子水平方法阐明物理化学。

本章及下章的数节讨论气体分子运动论 (简称分子运动论)。分子运动论把气体想象为大量分子组成, 分子大小比分子间距离小得多。分子自由快速地穿过空间。虽然这一图象在今天是显而易见的, 但直到大约1850年, 分子运动论才开始为人们所接受。

1738年 Daniel Bernoulli 将牛顿运动定律应用于气体分子, 推导 Boyle 定律, 首创分子运动理论。但 Bernoulli 的工作被忽视了100年以上。1845年 John Waterston 向英国皇家学会呈送一篇论文, 它正确地阐述了分子运动论的许多概念。Waterston 的论文被当作“废话”而否定。Joule 实验表明热是能量的一种形式, 这使分子运动论的一些概念显得合理。在1848到1898年这一段时间内, Joule, Clausius, Maxwell, 以及 Boltzmann 等人发展了气体分子运动论。

从1870到1910年, 唯能论学派与原子学派之间有一场激烈的争论。原子学说家 (以 Boltzmann 为首) 坚持认为原子和分子为真正实体, 而唯能论者 (Mach, Ostward, Duhem) 否定原子、分子的存在, 认为气体分子运动论最多是模拟气体性质的一个机械模型, 并不符合物质的真实结构。[受精神分析学熏陶的社会学家 Lewis Feuer 著的书 (*Einstein and the Generations of Science*, Basic Books, 1974) 中第39页内对 Mach 的反对原子学思想进行了批判性的推测*。]

对气体分子运动论的攻击使 Boltzmann 在他1898年关于运动论的书中写道“我

* 删去两句不符合中国道德习惯的句子——译者注。

意识到我是孤立而软弱地反对时代的潮流。但我的力量仍然能作出这样的贡献，当今后气体理论再一次复活时，没有太多新东西需要重新发现。” (*Lectures on Gas Theory*, trans. S. G. Brush, University of California Press, 1964.) 某些人将 Boltzmann 1906 年的自杀归因为由于分子运动论受到攻击而造成的沮丧。

1905 年 Einstein 将分子运动论应用于悬浮在流体中微小粒子的 Brownian 运动 (3.7 节)。Einstein 理论方程在 1908 年被 Perrin 的实验所证实，使唯能论者相信了原子和分子的真实性的。

分子运动论用分子图象导出物质的宏观性质，因此成为统计力学的一个分支。

本章讨论内容限制在低压气体（理想气体）。因为低压下分子相互远离，所以忽略分子间作用力（除了两个分子碰撞的一刹那，见 15.7 节）。气体分子运动论假设分子服从牛顿运动定律。实际上，分子服从量子力学（18 章）。应用经典力学于气体比热，得不到正确的结果（15.10 节），但用于处理象压力和扩散这样一些性质时，却能得到很好的近似。

15.2 理想气体的压力

气体对它的容器壁上施加的压力是气体分子撞击器壁产生的。气体中分子的数目是巨大的（在 1 atm 和 25°C 下，在 1 cm³ 中有 2×10^{19} 个分子），在一瞬间，撞到器壁上的分子数目也就非常之多 [1 atm 和 25°C 的 O₂，在 1 微秒内撞击 1 cm² 的器壁 3×10^{17} 次，见以下方程 (15.57)]，从而各个分子碰撞在器壁上形成一个表观上稳定的压力。

令容器为长方形箱子，每边长 l_x, l_y, l_z 。令 $\mathbf{v}$ 为某一个分子的速度 [方程 (2.2)]。 $\mathbf{v}$ 在 x, y, z 方向的分量为 v_x, v_y, v_z 。粒子速率 v 表示矢量 $\mathbf{v}$ 的大小（长度）。在图 15.1 中两次应用勾股定理得出 $v^2 = \text{OC}^2 = \text{OB}^2 + v_z^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ；因此

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (15.1)^*$$

速度 $\mathbf{v}$ 是矢量。速率 v 以及速度分量 v_x, v_y, v_z 为标量。速度分量，

如 v_x ，可以为正、负和零（对应于正 x 方向运动，负 x 方向运动，或没有 x 方向的运动），但 v （按照规定）必须为正或零。

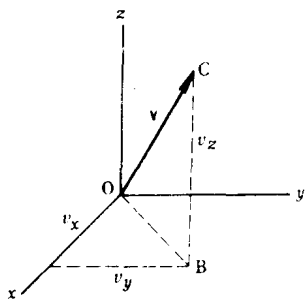


图 15.1 速度分量

与一个分子穿过空间的运动相联系的动能 ϵ_{tr} 为

$$\epsilon_{tr} \equiv \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (15.2)$$

式中 m 为分子质量。我们称 ϵ_{tr} 为分子平动能。

令气体处在热力学平衡。因为气体与它的环境成热平衡，它们之间没有净能量转移。因此我们假定，气体分子在与器壁的碰撞中不改变平动能。

实际上，分子撞击器壁可能改变 ϵ_{tr} 。然而，当一个气体分子在与器壁的碰撞中失掉平动能，能量转移给器壁分子，则另一个分子会在与器壁的碰撞中增加平动能。除了平动能，气体分子还有转动能和振动能。在一次撞击器壁中，分子的某些平动能可能转化为转动能和振动能，反之亦然。平均起来，这种转化可以互相抵消，从而与器壁的碰撞不引起平动能与振动、转动能之间的净转化。因为压力是许多次撞击器壁的平均性质，我们假设在任何一次与器壁的碰撞中，分子平动能不变。虽然这一假设是人为的，但若取全部分子的平均值，它就是“实在”的，由此给出压力的正确结果。

令 $\langle F \rangle$ 代表某个时间相依性质 $F(t)$ 的平均值。在求气体压

为表示式之前,我们将先求出 $F(t)$ 在时间间隔 t_1 到 t_2 内的平均值的方程。一个量的平均值为它的观测值之和除以观测值的个数:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i \quad (15.3)$$

其中 F_i 为观测值。对于函数 $F(t)$,因为在间隔 t_1 到 t_2 内有无限多个时刻,它就有无限多个值。因此,我们将这一段间隔分为非常大的数目的 n 个子区间,每个子区间延续 Δt ,取 $n \rightarrow \infty$ 及 $\Delta t \rightarrow 0$ 为极限。将(15.3)式中每一项乘 Δt ,再除以 Δt ,就有

$$\langle F \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n \Delta t} [F(t_1) \Delta t + F(t_1 + \Delta t) \Delta t + F(t_1 + 2\Delta t) \Delta t + \cdots + F(t_2) \Delta t]$$

根据方程(1.55),括号中的量的极限为 F 从 t_1 到 t_2 的定积分。并且 $n \Delta t = t_2 - t_1$,因此 $F(t)$ 的时间平均值的最后表示式为

$$\langle F \rangle = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} F(t) dt \quad (15.4)$$

图15.2表示分子 i 与器壁 W 碰撞,其中 W 平行于 xz 平面。令 i 在碰撞前具有速度分量 $v_{x,i}$, $v_{y,i}$, $v_{z,i}$ 。为简化讨论,我们假设分子以与墙碰撞时相同的角度弹开。(因为器壁实际上是不光滑的,而是由分子组成,所以这个假设并不反映真实情况。)因此,碰撞使 $v_{y,i}$ 改变为 $-v_{y,i}$, $v_{x,i}$ 和 $v_{z,i}$ 保持不变。这就使分子速率 $v_i^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2$ 不变,从而它的平动能 $\frac{1}{2} m v_i^2$ 也不变。

要求得器壁 W 上的压力,我们需要分子施加于这个器壁上的平均力。考察分子 i 的运动,它与 W 碰撞,然后向右运动,最后与 W' 碰撞,然后向左运动,再次与 W 碰撞,等等,在与 W 和 W' 碰撞之间,也可能发生与顶、底、以及侧壁的碰撞,但这些碰撞不改变 $v_{y,i}$ 。对于我们这个目的,分子 i 运动的一个“循环”从刚与 W 进行碰撞的时刻 t_1 延续到刚与 W 发生第二次碰撞的时刻 t_2 。在 i 与 W 进行碰撞的

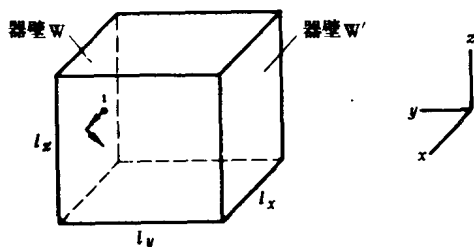


图 15.2 分子 i 与器壁 W 的碰撞

一刹那，由牛顿第二定律得出作用在 i 上的力的 y 分量为

$$F_{y,i} = ma_{y,i} = m \frac{dv_{y,i}}{dt} = \frac{d}{dt}(mv_{y,i}) = \frac{dp_{y,i}}{dt} \quad (15.5)$$

其中 (线) 动量的 y 分量定义为 $p_y \equiv mv_y$. [(线) 动量 $\mathbf{p}$ 为矢量, 定义为 $\mathbf{p} \equiv m\mathbf{v}$.] 令 i 与 W 的碰撞自 t' 延续到 t'' . 由方程 (15.5) 得出 $dp_{y,i} = F_{y,i}dt$. 从 t' 积分到 t'' 得出

$$p_{y,i}(t'') - p_{y,i}(t') = \int_{t'}^{t''} F_{y,i} dt$$

与器壁碰撞以前, i 的 y 方向动量为 $p_{y,i}(t') = mv_{y,i}$, 碰撞以后

y 方向动量为 $p_{y,i}(t'') = -mv_{y,i}$. 因此 $-2mv_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{y,i} dt$.

令 $F_{w,i}$ 为由于 i 与 W 碰撞而作用在其上的力。牛顿第三定律 (作用力 = 反作用力) 给出 $F_{w,i} = -F_{y,i}$, 所以 $2mv_{y,i} = \int_{t'}^{t''} F_{w,i} dt$. 对于在 t_1 和 t_2 之间但在碰撞间隔 t' 到 t'' 之外的各个时刻, 力 $F_{w,i}$ 为零, 因为在这些时间, 分子不与 W 发生碰撞。所以, 积分可以扩展到全部 t_1 到 t_2 的时间间隔, 从而得出 $2mv_{y,i} = \int_{t_1}^{t_2} F_{w,i} dt$. 应用 (15.4) 式得出

$$2mv_{y,i} = \langle F_{w,i} \rangle (t_2 - t_1) \quad (15.6)$$

式中 $\langle F_{w,i} \rangle$ 为 i 分子作用在器壁 W 上的平均力。

$t_2 - t_1$ 为分子 i 在 y 方向上越过 $2l_y$ 这个距离所需要的时间 (以

致使 i 回到 W 。因为 $y = v_y t$ ，所以有 $t_2 - t_1 = 2l_y / v_{y,i}$ 。方程 (15.6) 变成 $\langle F_{wy,i} \rangle = mv_{y,i}^2 / l_y$ 。

器壁 W 上总作用力的时间平均值由各个分子的平均力的加和求得。如果存在 N 个分子，则

$$\langle F_w \rangle = \sum_{i=1}^N \langle F_{wy,i} \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{y,i}^2}{l_y} = \frac{m}{l_y} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2$$

在 15.4 节中我们将看到，分子不是都以相同的速率运动的。按定义 [方程 (15.3)]，给出所有分子 v_y^2 的平均值为 $\langle v_y^2 \rangle = N^{-1} \sum v_{y,i}^2$ 。因此， $\langle F_w \rangle = mN \langle v_y^2 \rangle / l_y$ 。

W 上的压力 P 等于平均作用力 $\langle F_w \rangle$ 除以 W 的面积 $l_x l_z$ 。因此

$$P = mN \langle v_y^2 \rangle / V \quad \text{理想气体} \quad (15.7)$$

式中 $V (= l_x l_y l_z)$ 为容器体积。

y 方向没有任何特殊，所以气体性质必须是各向同性的。因此

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (15.8)$$

而且， $\langle v^2 \rangle$ ，分子速率平方的平均值为 [见方程 (15.1) 和 (15.3)]

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{z,i}^2 \end{aligned} \quad (15.9)$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle \quad (15.10)$$

其中应用了 (15.8) 式。因此，方程 (15.7) 变成

$$P = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{3V} \quad \text{理想气体} \quad (15.11)$$

因为 $mN/V = \rho$ (气体密度)，所以也有 $P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$ 。方程 (15.11)

以分子性质 m ， N ，和 $\langle v^2 \rangle$ 表示压力这个宏观性质。

分子 i 的平动能 ϵ_{tr} 为 $\frac{1}{2} m v_i^2$ 。每一分子的平均动能为

$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (15.12)$$

由这一方程得出 $\langle v^2 \rangle = 2\langle \epsilon_{tr} \rangle / m$, 所以方程 (15.11) 可以写成

$$PV = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{tr} \rangle. N \langle \epsilon_{tr} \rangle \text{ 这一量为气体分子的总平动能 } E_{tr}, \text{ 所以}$$

$$PV = \frac{2}{3} E_{tr} \quad \text{理想气体} \quad (15.13)$$

刚才给出的论述是假定为纯气体, 所有分子有相同的质量 m . 反之, 如果我们有一个 A, B, 和 C 的混合气体, 在低压下, 气体分子各自独立起作用, 压力 P 为每种分子产生压力的总和: $P = P_A + P_B + P_C$ (Dalton 定律)。由 (15.11) 式, $P_A = \frac{1}{3} N_A m_A \langle v_A^2 \rangle / V$, 对 P_B 和 P_C 有相似的方程。

15.3 温 度

设想两个彼此接触的流体 (液体或气体) 的热力学体系 1 和 2。如果体系 1 的分子具有平均平动能 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1$, 它大于体系 2 分子的平均平动能 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_2$, 能量高的体系 1 的分子倾向于在碰撞中失掉平动能, 传给体系 2 的分子。这种分子水平上的能量转移相应于宏观水平上从 1 到 2 的热流。只有 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1$ 等于 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_2$, 在 1-2 碰撞中才没有能量净转移的倾向。如果在 1 和 2 之间没有热流, 则体系成热平衡, 按照热力学温度的定义 (1.3 节), 体系 1 和 2 有相同温度。因此, 当 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$, 就有 $T_1 = T_2$; 当 $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 > \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$, 就有 $T_1 > T_2$. 我们已证明了 $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ (每个分子的平均平动能) 与宏观性质 T (温度) 之间必定有对应关系。因此, 体系的温度为每个分子平均平动能的某种函数

$$T = T(\langle \epsilon_{tr} \rangle) \quad (15.14)$$

理想气体分子运动论方程 (15.13) 写成 $PV = \frac{2}{3} E_{tr} = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{tr} \rangle$. 因

为 T 是 $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ 的某种函数,所以在恒温下 $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ 为常数。由(15.13)式说明,在恒温下理想气体的 PV 为常数。这样已从分子运动论导出了Boyle定律。

不能仅仅由气体分子运动论确定联系 T 和 $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ 的方程,因为温标是任意的,并可以有許多不同的选择方法(1.3节)。温标的选择将决定 $\langle \epsilon_{tr} \rangle$ 与 T 的关系。在1.5节中,我们以理想气体的性质定义绝对温度 T 。理想气体方程(1.18), $PV = nRT$,体现 T 的定义。将 $PV = nRT$ 与 $PV = \frac{2}{3}E_{tr}$ [方程(15.13)]比较得出

$$E_{tr} = \frac{3}{2}nRT \quad (15.15)$$

如果选择了温度的其他定义,就会得到 E_{tr} 与温度的另一种关系。

有了 $E_{tr} = N\langle \epsilon_{tr} \rangle$ 。而且摩尔数为 $n = N/N_0$,其中 N_0 为Avogadro常数。方程(15.15)变成 $N\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}NRT/N_0$,因而 $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}RT/N_0 = \frac{3}{2}kT$,其中 $k \equiv R/N_0$ 为Boltzmann常数[方程(3.57)]。于是

$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}kT \quad \text{其中 } k \equiv R/N_0 \quad (15.16)^*$$

方程(15.16)是绝对温度和平均分子平动能之间的直接关系式。虽然我们通过研究理想气体导出(15.16)式,但在本节开始讨论时指出,这一关系对任何流体体系都适用。[如果体系1为理想气体,体系2为一般流体体系,当 $T_1 = T_2$ 时, $\langle \epsilon_{tr} \rangle_1 = \langle \epsilon_{tr} \rangle_2$ 的关系表明(15.16)式对体系2也适用。]绝对温度(正如理想气体温标和热力学温标所规定)被证明为直接正比于每个分子的平均平动能:

$$T = \frac{2}{3}k^{-1}\langle \epsilon_{tr} \rangle. \quad (\text{还参看22.11节。})$$

本节第一段中给出的论证的更全面的阐述(见Tabor^①所著书44—45页)表明,

① 按原著,斜体字的作者名表示在本书末参考书目中可查到其所著书名——编辑注。

论证取决于将经典力学应用于分子运动论的适合程度。经典力学对液体或气体中平动的描述是准确的,但经典力学不能恰当地描述固体中分子在它的平衡位置附近的运动。结果证明,对于固体,只有在高温极限时分子在它的平衡位置附近振动的平均动能等于 $\frac{3}{2}kT$ 。由于量子力学效应(24.11节),在低温时不等于 $\frac{3}{2}kT$ 。

除了平动能,分子还具有转动的、振动的、以及电子的能量(2.12节)。单原子气体,例如He或Ne,没有转动和振动能。因此,我们可以取单原子气体的热力学内能等于分子总平动能 E_{tr} 加上分子总电子能 E_{el} :

$$U = E_{tr} + E_{el} = \frac{3}{2}nRT + E_{el} \quad \text{理想单原子气体} \quad (15.17)$$

由(2.68)式得出恒容热容为 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ 。倘若温度不是非常高,分子的电子还不会被激发到高能级,从而当温度改变时,电子能量保持不变。因此 $C_V = \partial U / \partial T = \partial E_{tr} / \partial T = \frac{3}{2}nR$,而摩尔 C_V 为

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R \quad \text{理想单原子气体, 温度不很高} \quad (15.18)$$

应用 $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$ [方程(2.88)]得出

$$\bar{C}_P = \frac{5}{2}R \quad \text{理想单原子气体, } T \text{ 不很高} \quad (15.19)$$

低压下单原子气体相当好地服从这些方程。例如在1atm下,以 $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 为单位,Ar的 $\bar{C}_V$ 值在 -4°C 为4.982,在 540°C 为4.970,与按(15.19)式计算所得值4.968相当。微小的偏差是由于非理想性(分子间力),并且在零压极限时消失。

根据方程(15.16),我们能估计分子运动有多快。因为有

$$\frac{3}{2}kT = \langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle, \text{ 所以}$$

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m \quad (15.20)$$