

物理化学

(土壤农业专业用)



目 录

第一章 气体	1
§ 1—1 低压下的气体定律	1
理想气体状态方程式	1
气体常数 R	2
理想气体状态方程式的应用——测定气体或蒸气的分子量	3
道尔顿分压定律	4
§ 1—2 气体分子运动论	6
基本假设和公式	6
气体分子运动论的推论	8
理想气体诸定律的推导	9
§ 1—3 分子运动的速度分布与能量分布	10
速度分布定律	10
能量分布定律	12
气体分子在重力场中的分布	14
§ 1—4 真实气体状态方程式	14
理想气体状态方程式的偏差	14
真实气体状态方程式——范德华方程式	15
习题	18
第二章 热力学基础	20
热力学第一定律	20
§ 2—1 基本概念	20
体系与环境	20
体系的性质	21
状态和状态函数	21
过程和途径	22
热力学平衡	22
§ 2—2 热力学第一定律	22
能量转化与守恒定律与热力学第一定律	22
内能的概念	23
功和热的概念	23
热力学第一定律的数学表达式	23
§ 2—3 可逆过程与最大功	24
§ 2—4 焓与热容	28
焓	28
热容	28
§ 2—5 热力学第一定律对理想气体的应用	30

理想气体的内能.....	30
第一定律在理想气体上的重要推论.....	31
绝热过程.....	33
§ 2-6 热化学	35
化学反应的热效应.....	35
恒容反应热与恒压反应热.....	35
热化学方程式的写法.....	36
盖斯 (Hess) 定律.....	37
生成热和燃烧热.....	38
溶解热和离子生成热.....	40
反应热与温度的关系——基尔霍夫 (Kirchhoff) 公式.....	43
热力学第二定律与第三定律	44
§ 2-7 热力学第二定律概述	44
引言.....	44
热力学第二定律的经典说法与自发过程的共同特征.....	46
§ 2-8 熵的概念	47
卡诺 (Carnot) 循环的结论——卡诺定理.....	47
可逆过程的热温商与熵函数.....	50
不可逆过程中的热温商.....	52
过程方向的判据——熵增原理.....	53
§ 2-9 熵变的计算	54
恒温过程的熵变.....	54
非恒温过程的熵变.....	55
理想气体混合时的熵变.....	56
§ 2-10 熵的统计意义	57
几率的概念.....	57
熵的统计意义.....	59
熵与热力学几率.....	60
§ 2-11 热力学第三定律	61
习题.....	64
第三章 自由能、化学势和平衡	68
§ 3-1 自由能	68
自由能与功函.....	68
自由能与过程方向和限度的判据.....	70
§ 3-2 自由能随温度和压力的变化关系	72
自由能随温度变化的关系.....	72
自由能随压力变化的关系.....	73
§ 3-3 过程自由能变量的计算	75
§ 3-4 化学势	79
偏摩尔数量.....	80
化学势——偏摩尔自由能.....	81
化学势随压力和温度变化的关系.....	83
§ 3-5 化学势与平衡条件	84
化学势与平衡.....	84

化学势与化学平衡	85
溶液热力学选述	87
§ 3—6 气体化学势	87
理想气体的化学势	87
真实气体的化学势和逸度的概念	88
§ 3—7 拉乌尔定律和亨利定律	89
拉乌尔定律和理想溶液	89
亨利定律	91
§ 3—8 理想溶液和稀溶液的化学势	92
理想溶液组分的化学势	92
稀溶液中溶剂和溶质的化学势	93
§ 3—9 化学势对溶液应用选述	95
稀溶液依数性——渗透压	95
分配定律	97
§ 3—10 溶液组分的化学势和活度	99
理想溶液组分化学势公式的修正和活度	99
溶液中溶剂和溶质的化学势	100
化学平衡	101
§ 3—11 质量作用定律与化学平衡常数	101
质量作用定律与化学平衡常数	101
各类化学反应、化学平衡常数表示法	103
§ 3—12 化学反应等温式	105
§ 3—13 反应标准自由能变量 ΔG° 的求算	109
反应标准自由能变量 ΔG° 的求算	109
* 反应的偶合	110
标准生成自由能	111
§ 3—14 温度对平衡常数的影响	113
§ 3—15 相平衡	116
基本概念	116
相律	117
水的相图	119
§ 3—16 单组分体系的两相平衡	120
克萊普朗公式	120
克萊普朗—克勞修斯公式	121
* 压力对平衡温度的影响	123
习题	123
第四章 电解质溶液	128
§ 4—1 电解与法拉第定律	128
§ 4—2 离子的电迁移	130
离子的电迁移现象	130
离子的迁移数	131
* 迁移数的测定	133
§ 4—3 电导	134

电导、比电导、当量电导.....	5
溶液电导的测定.....	5
影响溶液电导的因素.....	分
离子独立运动定律.....	极
离子电导.....	极
§ 4-4 电导测定的应用.....	分
电离度及电离常数的测定.....	章
• 难溶盐类的溶度积常数的测定.....	6
水离子积的测定.....	6
电导测定.....	5
§ 4-5 电解质溶液理论.....	§
溶液中电解质的平均活度与平均活度系数.....	稀
离子强度.....	分
强电解质溶液理论.....	分
离子缔合现象.....	分
习题.....	分
第五章 电池电动势	§
§ 5-1 原 电 池.....	§
原电池的结构.....	分
电池的写法.....	分
可逆电池和不可逆电池.....	分
电池电动势的测定.....	分
§ 5-2 可逆电池的热力学.....	分
电动势与自由能变量的关系.....	分
电动势与活度的关系.....	分
电动势与平衡常数的关系.....	分
温度对电动势的影响.....	分
§ 5-3 电 极 电 位.....	分
电极电位与活度的关系——能斯特公式.....	分
标准电极电位.....	分
电极电位与 pH 的关系, 副标准电极电位.....	分
• pH值.....	分
§ 5-4 电 极 类 型.....	分
金属电极.....	分
气体电极.....	分
金属难溶盐电极.....	分
氧化还原电极.....	分
§ 5-5 浓 差 电 池 和 液 接 电 位.....	分
浓差电池.....	分
液接电位.....	分
§ 5-6 电 动 势 测 定 的 应 用.....	分
溶液 pH 值的测定.....	分
• 离子选择性电极.....	分
电解质溶液平均活度系数的测定.....	分

.....	183
5-7 活化作用	186
分解电压	186
极化与过电位	187
极谱分析的基本原理	188
习题	190
章 化学动力学	193
6- 化学反应速度及其测定方法	194
反应速度	194
反应速度的测定方法	195
§ 6-2 反应级数	195
反应分子数和反应级数	195
稀释	197
分配定律	199
零级反应	203
§ 6-3 复杂反应	203
对峙反应 (可逆反应)	203
连续反应 (连串反应)	204
平行反应	205
§ 6-4 温度对反应速度的影响	207
范特荷甫规则	207
阿累尼乌斯公式	207
活化能	208
§ 6-5 反应速度理论简介	210
碰撞理论	210
过渡状态理论	212
§ 6-6 催化剂和酶	214
催化剂的基本特性	214
酶的本质和特性	216
* § 6-7 米氏速度方程	218
米氏速度方程	218
米氏常数的测定	219
§ 6-8 光化学反应	221
光化学反应的基本定律	221
量子效率	221
感光反应和光合作用	223
习题	224
七章 表面现象	227
§ 7-1 表面能和表面张力	227
分散度与比表面	227
表面能与表面张力	228
* 液体表面张力测定法	230
§ 7-2 弯曲液面的特性	231

弯曲液面的附加压力	231
蒸气压与表面曲率的关系	233
§ 7-3 溶液表面上的吸附	235
溶液的表面张力和表面活性物质	235
吉布斯吸附公式	237
§ 7-4 乳状液	239
乳状液的基本概念	239
乳化剂和乳化作用	239
乳状液的相转变和破坏	241
乳状液的应用	241
§ 7-5 润湿现象	242
§ 7-6 气体在固体表面上的吸附	243
固体表面对气体的吸附	243
吸附等温线和吸附等温式	245
• BET法测定比表面	249
§ 7-7 固体在溶液中的吸附	250
固体在溶液中对溶质分子的吸附	250
离子吸附	252
习题	254
第八章 溶胶	256
§ 8-1 分散体系及溶胶的基本性质	256
分散体系	256
溶胶的基本性质	257
• § 8-2 溶胶的制备与净化	258
溶胶的制备	258
溶胶的净化	260
§ 8-3 溶胶的光学性质	261
丁铎尔现象和光散射	261
超显微镜的原理	262
§ 8-4 溶胶的动力学性质	263
布朗运动	263
扩散和渗透压	265
沉降和沉降平衡	266
§ 8-5 溶胶的电学性质	268
电泳和电渗	268
双电层结构和电动电位	269
胶团的结构	272
电渗和电泳速度公式	273
§ 8-6 溶胶的稳定性和聚沉作用	275
溶胶的稳定性	275
溶胶的聚沉	277
溶胶的相互聚沉	281
胶溶作用	281

习题	282
第九章 高分子溶液及凝胶	284
§ 9—1 概述	284
§ 9—2 高分子化合物及其平均分子量	286
§ 9—3 线型大分子的柔性及其在溶液中的形态	287
§ 9—4 高分子溶液性质选述	289
高分子电解质溶液的电学性质	289
• 高分子溶液的粘度	292
• 高分子溶液的渗透压	294
超速离心沉降	296
高分子溶液稳定性的破坏	298
§ 9—5 高分子溶液对溶胶稳定性的影响	299
稳定作用	300
絮凝作用	300
§ 9—6 凝胶	301
胶凝作用	301
凝胶的结构	303
凝胶的性质	304
• 凝胶在科学实验中的应用	306
§ 9—7 杜南平衡	307
杜南平衡	307
杜南平衡在土壤研究中的应用	311
习题	312
附录	314
一 SI单位	314
二 物理常数	316
三 一些常用单位的互换关系	316
参考资料	316

第一章 气 体

气体是物质聚集状态的一种。气体是由大量分子组成的。气体的基本特征是分子的无序平动而产生的分散作用，远远大于分子间的吸引力，因而气体的扩散能力很强，它能均匀地充满任何形状与任何容积的容器；并能以任意比例与其他种类的气体均匀地混合；同时气体具有较高的压缩性，故压力和温度对气体体积的影响都很大。

本章除介绍气体的几个基本定律外，同时将气体分子运动论对这些定律的本质所作的阐述，也略作复习。

§ 1—1 低压下的气体定律

理想气体状态方程式 通常将联系气体的压力、体积、温度和质量之间的关系式称为状态方程式。理想气体状态方程式是合并以下低压气体的三个基本实验定律得出的。

1. 波义耳(Boyle)—马略特(Mariotte)定律 在恒定温度下，一定量气体的体积与压力成反比，即

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{或} \quad PV = C \quad (\text{常数}) \quad (1-1)$$

(1—1) 式中的 C 值与气体的质量和温度有关。

2. 查理(Charles)—盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律 在恒定压力下，一定量气体的体积与绝对温度成正比。即

$$V \propto T \quad (1-2)$$

3. 阿佛加德罗(Avogadro)定律 在恒定的温度与压力下，气体的体积与其摩尔数成正比，即

$$V \propto n \quad (1-3)$$

合并(1—1)、(1—2)和(1—3)式，可得

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

如果上式中的比例常数以R表示，则得到

$$V = nR \frac{T}{P}$$

$$\text{或} \quad PV = nRT \quad (1-4)$$

当 $n=1$ 时, 则

$$P\bar{V} = RT \quad (1-5)$$

\bar{V} 为 1 摩尔气体的体积, 简称摩尔体积 (本书对 1 摩尔物质的各种热力学量, 都分别在表示的符号上端加以“ \sim ”作为标志)。

(1-4) 式是合并上述三个低压下的气体定律得出的, 因此也是一个近似的公式, 即只对温度较高或压力较低的气体方才适用。当温度较低或压力较高时, 一切气体的行为均与 (1-4) 式产生明显的偏差, 于是人们便引入理想气体的概念——凡在任何温度与压力下均能严格遵守 (1-4) 式的气体就称为理想气体, 因此 (1-4) 式便称为理想气体状态方程式。

所谓理想气体, 从微观来看, 其本质是: 1) 气体分子之间没有吸引力; 2) 气体分子本身没有体积。显然, 理想气体只是一种假想的概念, 实际上是不存在的。但这一概念的引入还是很有意义的。因为当温度较高或压力很低时, 气体分子本身的体积与气体占有的容器的体积相比是微不足道的, 同时气体分子之间的平均距离很大, 分子间的作用力极其微弱。这时一切真实气体的行为便都接近于理想气体, 所以理想气体反映了低压下气体的共同本性。

气体常数 R 实验证明, 理想气体状态方程式中的 R 是一个与气体本性无关的常数, 因而称它为通用气体常数。R 的数值原则上可将实验测定的 P、V、T 数据代入 (1-4) 或 (1-5) 式来求算, 但因真实气体只有当压力很低 ($P \rightarrow 0$) 时才符合理想气体方程式, 所以通常采用外推法求 R 值。例如, 将 1 摩尔的任意气体 (如 H_2 、 O_2 等), 在 0°C 时测定它在不同压力下的体积, 然后根据测定结果作气体的 $P\bar{V}-P$ 图。将所得直线延长外推至 $P=0$, 这时直线在纵坐标上的截距就是 1 摩尔理想气体的

$(PV)_{P \rightarrow 0}$ 值。如在图 1-1 中所得外推结果为

$$\lim_{P \rightarrow 0} (P\bar{V})_{0^\circ\text{C}} = 22.414 \text{ 大气压} \cdot \text{升}$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad R &= \frac{(P\bar{V})_{0^\circ\text{C}}}{T} \\ &= \frac{22.414 \text{ 大气压} \cdot \text{升}}{273.15 \text{ 开}} \\ &= 0.082057 \text{ 大气压} \cdot \text{升} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩}^{-1} \end{aligned}$$

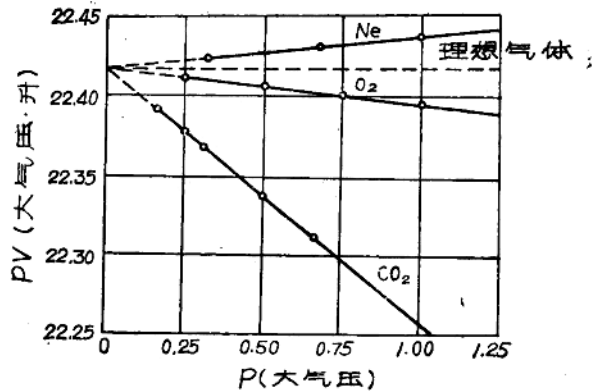


图 1-1 外推法求 $(P\bar{V})_{P \rightarrow 0}$ 值

气体常数 R 值与所用单位有关。若压力 P 和体积 V 等都采用国际单位制(简称 SI 单位制)^①, 则压力单位为“帕”, 即为 1 牛顿力作用于 1 米² 面积时的压力。因为 1 大气压相当于 101,325 帕或牛顿·米⁻², 所以 R 的数值为

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} = \frac{(101,325 \text{ 牛顿} \cdot \text{米}^{-2})(22.414 \times 10^{-3} \text{ 米}^3)}{(1 \text{ 摩尔})(273.15 \text{ 开})} \\ &= 8.3144 \text{ 牛顿} \cdot \text{米} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \\ &= 8.3144 \text{ 焦} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \end{aligned}$$

目前仍有相当多的化学文献上同时也用“卡”为能量单位, 这时 R 的数值则为

$$R = \frac{(8.3144 \text{ 焦} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1})}{4.1840 \text{ 焦} \cdot \text{卡}^{-1}} = 1.9872 \text{ 卡} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩}^{-1}$$

气体常数 R 是一个很重要的常数, 常出现在物理或化学的许多公式内。在应用 R 进行计算时, 必须注意 R 的单位要与题目中其它物理量的单位取得一致。

表 1-1 不同单位的 R 值

压力单位	体积单位	温 度	n	R
大 气 压	升	开	摩 尔	0.082057 大气压·升·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹
大 气 压	毫 升	开	摩 尔	82.057 大气压·毫升·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹
—	—	开	摩 尔	1.9872 卡·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹
帕(牛顿·米 ⁻²)	米 ³	开	摩 尔	8.3144 焦·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹
毫 米 汞 柱	升	开	摩 尔	62.36 毫米汞柱·升·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹

理想气体状态方程式的应用——测定气体或蒸气的分子量 根据 (1-4) 式

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad (1-6)$$

式中 m 、 M 分别表示气体的质量与分子量。如果气体或蒸气可看作理想气体, 则根据实验测定的 P 、 V 、 T 和 n 值代入 (1-6) 式即可算出其分子量。但这样得出的分子量是不够准确的。如欲得到气体或蒸气的准确分子量, 可采用下述的极限密度法。设 ρ 代表气体的密度, 则 (1-6) 式可改写为

$$P = \frac{m}{VM} RT = \frac{\rho}{M} RT$$

^① 1960 年国际计量大会以“公斤·米·秒(KMS)”制为基础制定了国际单位制(The International System of units), 简称 SI 单位。现 SI 单位已逐渐为各国所采用。我国(国务院)于 1977 年 5 月规定,“我国的基本计算制度是米制(即公制), 逐步采用国际单位制”。鉴于目前国内外许多参考书中单位制尚未统一, 为便于换算和比较, 特将 SI 单位列在本书末附录中。

$$M = \frac{\rho}{P} RT \quad (1-7)$$

在恒定温度及压力低于 1 个大气压时，测定不同压力下的气体密度，然后根据实验结果作 $\frac{\rho}{P}-P$ 图。根据(1-7)式，在恒温下，理想气体的 $\frac{\rho}{P}$ 值应是压力无关的常数，但真

实气体的 $\frac{\rho}{P}$ 值一般均随压力而变。但当压力趋近于零时，真实气体接近于理想气体，因

此采用外推法求出 $\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0}$ 的数值，代入(1-7)式便可得出精确的分子量。图 1-2 表示

0°C 时氯化甲烷的 $\frac{\rho}{P}-P$ 图。用外推法求出 0°C 时 CH_3Cl 的 $\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0} = 2.2527$ ， CH_3Cl 的分子量为

$$\begin{aligned} M &= \left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0} RT \\ &= (2.2527)(0.082057)(273.15) \\ &= 50.491 \end{aligned}$$

理论计算值为 50.461。显然这两个数值是极为接近的。

道尔顿分压定律 混合理想气体的总压力等于各个组成气体的分压力之和。分压力简称分压，这个定律称为道尔顿 (Dalton) 分压定律。所谓分压是指在相同温度下，各种气体单独存在并且占有混合气体的全部体积

时所具有的压力。如以 P_1, P_2, P_3, \dots 分别表示气体 1, 2, 3, ……的分压, P 表示混合气体的总压力，则道尔顿分压定律可表示为

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i \quad (1-8)$$

设在某温度下，在体积为 V 的容器内同时装入 i 种气体，它们的摩尔数分别为 n_1, n_2, n_3, \dots ，假定混合气体中每一种气体都服从理想气体状态方程式，根据分压定律

$$\begin{aligned} P &= n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + n_3 \frac{RT}{V} + \dots \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

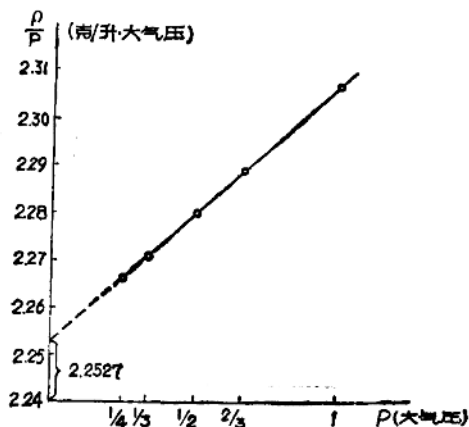


图 1-2 0°C 时 CH_3Cl 的 $\frac{\rho}{P}-P$ 。

$$= \frac{RT}{V} \sum_i n_i = n \frac{RT}{V} \quad (1-9)$$

(1-9) 式中 n 是体积 V 内混合气体的总摩尔数。

混合气体中每一种气体的分压占混合气体总压力的分数为

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_1}{P} &= \frac{n_1(RT/V)}{n(RT/V)} = \frac{n_1}{n} = x_1 \\ \frac{P_2}{P} &= \frac{n_2(RT/V)}{n(RT/V)} = \frac{n_2}{n} = x_2 \\ \frac{P_3}{P} &= \frac{n_3(RT/V)}{n(RT/V)} = \frac{n_3}{n} = x_3 \end{aligned} \right\} \quad (1-10a)$$

(1-10a) 式中 x_1, x_2, x_3, \dots 分别表示气体 1, 2, 3, \dots 的摩尔数与混合气体的总摩尔数之比, 称为摩尔分数。因此 (1-10a) 式可写为

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= Px_1 \\ P_2 &= Px_2 \\ P_3 &= Px_3 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (1-10b)$$

(1-10b) 式是道尔顿分压定律的另一种表示形式。它表明: 混合气体中各个气体的分压, 等于混合气体的总压力与该气体在混合气体中的摩尔分数的乘积。

严格地说, 道尔顿分压定律只适用于混合理想气体。但对处于较高温度和较低压力条件下的真实气体混合物, 亦可应用分压定律而不致产生较大的偏差。

例 1 在 27°C 时, 于体积为 20 升的真空容器内充入 7 克氮气, 0.25 克氧气, 2 克氦气, 求: 1) 容器内的总压力, 2) 每一种气体的分压。

解

$$V = 20 \text{ 升} \quad T = 273.2 + 27 = 300.2 \text{ K}$$

$$m_{\text{N}_2} = 7 \text{ 克} \quad m_{\text{O}_2} = 0.25 \text{ 克} \quad m_{\text{He}} = 2 \text{ 克}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{7}{28.0} = 0.250$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.25}{32.0} = 0.0078$$

$$n_{\text{He}} = \frac{2}{4.00} = 0.500$$

$$n = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{He}} = 0.250 + 0.0078 + 0.500 = 0.7578$$

所以

$$P = n \frac{RT}{V} = (0.758)(0.08206)(300.2)/20$$

$$= 0.933 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{N}_2} = Px_{\text{N}_2} = (0.933) \left(\frac{0.250}{0.7578} \right) = 0.308 \text{ 大气压}$$

$$P_{O_2} = P_{x_{O_2}} = (0.933) \left(\frac{0.0078}{0.7578} \right) = 0.0096 \text{ 大气压}$$

$$P_{H_2} = P_{x_{H_2}} = (0.933) \left(\frac{0.500}{0.7578} \right) = 0.615 \text{ 大气压}$$

阿麦格(Amagat)分体积定律: 混合理想气体的总体积等于各气体的分体积之和, 即

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum_i V_i \quad (1-11a)$$

这就是阿麦格分体积定律。

所谓分体积是指在相同温度下, 每一种气体单独存在并且具有混合理想气体总压力时所占有的体积。即

$$V_i = n_i \frac{RT}{P}$$

而

$$V_{\text{总}} = n_{\text{总}} \frac{RT}{P}$$

比较以上两式, 可得

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (1-11b)$$

上式表明, 在相同温度和压力下, 混合理想气体中某一气体的体积分数等于其摩尔分数。而各个气体的分体积则为

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (1-11c)$$

例2 干燥空气中含体积百分数为 21% 的 O_2 , 78% 的 N_2 , 1% 的 Ar, 试求空气的平均分子量。

解
$$M_{\text{平均}} = \frac{n_{O_2}}{n} M_{O_2} + \frac{n_{N_2}}{n} M_{N_2} + \frac{n_{Ar}}{n} M_{Ar}$$

根据以上公式, 空气中的 O_2 , N_2 , Ar 的摩尔分数为

$$x_{O_2} = 0.21 \quad x_{N_2} = 0.78 \quad x_{Ar} = 0.01$$

故
$$M_{\text{平均}} = (0.21)(32.0) + (0.78)(28.0) + (0.01)(39.94) = 28.96$$

§ 1-2 气体分子运动论

根据低压下由实验归纳得到的气体基本定律和大量的实验事实, 人们对气体分子的运动模型提出了一些假设, 由这些假设所推出的结论与上述气体定律和实验事实相符合, 并得到一些重要的推论, 揭示了气体的宏观物理量与微观模型之间的相互联系。以后发展为气体分子运动论。

基本假设和公式 气体分子运动论所提出的理想气体分子运动微观模型的要点为:

1. 气体由大量的分子所组成。气体分子本身的体积相对于它所占有的容器的总体积是很小的, 因而可把气体分子看作是几何质点。

2. 气体分子之间不存在相互作用力，因此每个分子的运动都具有独立性，不受邻近分子的影响。

3. 气体分子在各个方向上进行着不停息的平动，在平动过程中，气体分子之间的相互碰撞，以及气体分子与容器壁的碰撞是完全弹性的，即碰撞前后分子的总平动能不变。

根据上述模型，并应用经典力学中的定律可推导出如下公式

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2 \quad (1-12)$$

其中 P 和 V 分别表示气体的压力和体积； N 为体积 V 内的气体分子数； m 为每个分子的质量； u 为分子的均方根速度^①。这就是气体分子运动论的基本公式。

若体积 V 内含有 1 摩尔的气体，则 N 应为阿佛加德罗常数 N_0 ， V 应为摩尔体积，(1-12) 式可改写为

$$P\bar{V} = \frac{1}{3} N_0 m u^2 \quad (1-13)$$

公式的推导如下：设有一个边长为 L 的立方体容器，如图 1-3 所示，容器内有 N 个分子，每个分子的质量为 m ，现假设其中有 N_1 个分子具有 c_1 的平动速度， N_2 个分子具有 c_2 的平动速度……等。由于我们无法知道这些个别分子的平动速度，因此采用一种平均的平动速度，该速度以符号 u 表示，其值为

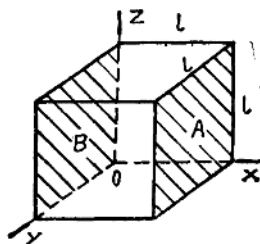


图 1-3 气体容器

$$u = \sqrt{\frac{N_1 c_1^2 + N_2 c_2^2 + \dots}{N}} = \sqrt{\bar{c}^2} \quad (1-14)$$

由上式可看出， u 是全体分子速度平方的平均值的根值，因此也叫均方根速度。

为了研究方便，可以在大量各自作无序运动的分子中，研究一个分子以平均平动速度 u 沿 X 轴方向垂直碰撞容器 A 面的情况。设碰撞前分子的动量为 mu ，与器壁碰撞后，分子即以原速度 u 向回运动，其动量为“ $-mu$ ”，因此分子每碰撞器壁一次的动量变化为 $mu - (-mu) = 2mu$ 。但平动速度为 u 的分子要每经 $2L$ 的距离方能与 A 面碰撞一次，故每秒钟与 A 面碰撞的次数为 $\frac{u}{2L}$ 。每秒钟内每个分子的动量的改变量则为 $(2mu) \left(\frac{u}{2L} \right) = \frac{mu^2}{L}$ 。

由于立方体容器内有 N 个分子，而这 N 个分子的运动是完全无序的，因此它们向各个方向运动的可能性是完全相同的。平均来说，气体分子总数的 $\frac{1}{3}$ （即 $\frac{1}{3}N$ 个分子）

^① 均方根速度的定义见后面(1-14)式。

沿 X 轴方向运动, 第二个 $\frac{1}{3}$ 沿 Y 轴方向运动, 第三个 $\frac{1}{3}$ 沿 Z 轴运动。根据力学上力的定义, 立方体 A 面所受的力 f , 应正好等于每秒 $\frac{1}{3}N$ 个分子碰撞 A 面时动量改变量的总和, 即

$$f = \frac{1}{3}N \left(\frac{mu^2}{L} \right)$$

气体的压力则为

$$P = \frac{f}{L^2} = \frac{1}{3}N \left(\frac{mu^2}{L} \right) \left(\frac{1}{L^2} \right) = \frac{1}{3}N \frac{mu^2}{L^3} = \frac{1}{3}N \frac{mu^2}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3}Nmu^2$$

从基本公式 (1-12) 和 (1-13) 可以看到, 气体的压力是大量分子平时碰撞器壁的总结果, 因此它具有统计平均的意义。尽管气体中个别分子对器壁的碰撞是断续的, 气体分子的平动速度也由于分子间的相互碰撞而不断改变, 但在恒温恒容条件下, 对一定量气体测出的压力却是一个不变的数值, 这就是因为压力是一种具有统计性质的宏观物理量之故。

气体分子运动论的推论 分子的平均平动能为 $\frac{1}{2}mu^2$, 1 摩尔气体分子的平均平动能 \bar{E}_K 为

$$\bar{E}_K = \frac{1}{2}N_0mu^2 \quad (1-15)$$

将上式代入 (1-13) 式可得到

$$P\bar{V} = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2}N_0mu^2 \right) = \frac{2}{3}\bar{E}_K \quad (1-16)$$

(1-16) 式是气体分子运动论的一个重要推论。

将 (1-16) 式与理想气体状态方程式 $P\bar{V} = RT$ 相比较, 便得到

$$\frac{2}{3}\bar{E}_K = RT$$

$$\bar{E}_K = \frac{3}{2}RT \quad (1-17)$$

对于一个分子而言, 则

$$\epsilon_K = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_0} \right) T = \frac{3}{2} kT \quad (1-18)$$

上式中的 k 称为玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数。

(1-17) 和 (1-18) 式表明, 气体分子的平均平动能只与温度有关, 而且与绝对温度 T 成正比。既然温度与大量分子的平均平动能相联系, 所以温度也是大量分子运动的总体表现, 因此, 它是一个具有统计性质的宏观物理量。温度标志着物体内部分子无秩序平动的强度的大小。

理想气体诸定律的推导 如果气体分子运动论所提出的理想气体微观模型是正确的, 那么应当从分子运动论的基本公式和推论推导出前面介绍的几个实验定律。

1. 波义耳—马略特定律 将 (1-13) 式改写为

$$P\tilde{V} = \frac{2}{3} N_0 \frac{1}{2} mu^2$$

在恒定温度下, 对一定量的气体, N 与 $\frac{1}{2} mu^2$ 均为定值, 因此上式可写为

$$P\tilde{V} = C \text{ (常数)}$$

这就是波义耳—马略特从实验结果归纳的气体定律。

2. 阿佛加德罗定律 对任意两种气体, 根据 (1-12) 式

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{2}{3} N_1 \left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right)$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2 = \frac{2}{3} N_2 \left(\frac{1}{2} m_2 u_2^2 \right)$$

当温度相同时, 不同气体分子的平均平动能应相等, 即

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

因此在相同温度与压力下, 相同体积的不同气体应含有相同的分子数, 即

$$N_1 = N_2$$

这就是阿佛加德罗定律。

3. 道尔顿分压定律 在恒定温度下, 将分子数分别为 N_1 、 N_2 、 N_3 ……的多种气体装入体积为 V 的容器内, 混合气体的总分子数为

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$$

混合前各气体的压力为

$$P_1 = \frac{1}{3V} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{2}{3V} N_1 \bar{\epsilon}_1$$