



物理化学导学

复习导引·例题解析·考研训练

主编 陈亚苟



科学出版社
www.sciencep.com

物 理 化 学 导 学

复习导引·例题解析·考研训练

主编 陈亚芍

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是高等院校物理化学的习题解析和学习指导用书。章节编排与南京大学傅献彩等编著的《物理化学》(第五版)教材相同,共分14章,每章内容主要分四个部分:学习指导、典型例题解析、自测题和自测题参考答案与分析。书后附有研究生入学考试综合试题与参考答案。

本书可供理工、师范类院校化学专业的学生阅读,也可供讲授物理化学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学导学:复习导引·例题解析·考研训练/陈亚苟主编. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-017245-0

I. 物… II. 陈… 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(2006)第048870号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:张 琪

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年8月第一次印刷 印张:27

印数:1—4 000 字数:528 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《物理化学导学》编委会

主 编	陈亚芳	
副主编	刘守信	
编 委	张 颖	白云山
	马红竹	齐 斌
审 订	房 喻	

前 言

物理化学具有理论性强,概念、定律、公式多等特点,在长期的教学实践中,我们深深体会到,只有理清思路、把握重点,并辅之以大量的习题训练,才能记得牢、理解得深、学得扎实。限于体例、篇幅,仅依靠物理化学教材难以达到此目的,基于此,我们组织长期担任物理化学教学的教师编撰了《物理化学导学》。本书融进了各位老师多年积累下来的教学心得,可供理工、师范类院校化学专业的学生阅读,也可供讲授物理化学的教师参考。

本书的章节编排与南京大学傅献彩等编著的《物理化学》(第五版)教材相同。每章内容主要分四个部分:学习指导、典型例题解析、自测题和自测题参考答案与分析。书后附有研究生入学考试综合试题与参考答案。其中,学习指导包括:基本思路、基本概念、主要公式、难点剖析(第五章还包括基本相图部分),重点讲解每章的知识结构、内在联系,介绍各章的重要概念和应熟记的公式,并对疑难点进行简要解析。典型例题解析归纳出基本题型,并以典型习题为例,给出解题思路,做出示范性解答。自测题设有判断题、选择题、证明题与计算题,这些习题是对教材中练习题的补充和扩展。判断题和选择题不但给出选项,而且还给出提示分析。读者在学了教材后可以先参考本书的学习指导,整理自己的思路,寻找讨论问题的主线索,对基本知识进行理解记忆;通过典型例题解析巩固所学知识,然后通过自测题检验自己的理解,并进行强化训练。为了配合学生考研学习,本书还附有精选的研究生入学考试综合试题。

本书符号系统一律采用 SI 制和 GB 规定。标准压力采用 100 kPa。功的符号采用系统对外做功为负;系统接受外功为正。

本书由陕西师范大学从事物理化学教学的部分教师合作编撰而成。参加编写的人员如下:齐斌(第一章);陈亚芍(第二、三、七章);白云山(第四、五章);马红竹(第六、十三章);张颖(第八、九、十章);刘守信(第十一、十二、十四章)。全书由陈亚芍、刘守信统稿,房喻审订。

本书的出版得到了陕西师范大学教学改革与实践项目的资助。

限于编者水平,书中的缺点和错误在所难免,恳请读者给予指正,我们深表感谢。

编 者
2006 年 3 月

本书所用符号名称

英文字母

A	Helmholtz(亥姆霍兹)自由能,截面积,吸光度,指数前因子,亲和势
a	活度, van der Waals(范德华)参数,初始浓度
B	维里系数
B	任意物质,溶质
b	van der Waals(范德华)参数
C	热容,组分数
c_B	物质 B 的浓度
D	扩散系数
d	直径
E	能量,活化能,电池电动势
F	Faraday(法拉第)常量
f	自由度,力,逸度
G	Gibbs(吉布斯)自由能,电导
g	简并度,重力加速度
H	焓
h	Planck(普朗克)常量,高度
I	电流强度,离子强度,光强度,转动惯量
J	转动量子数
K	平衡常数,电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数(热力学平衡常数)
k_f	凝固点降低系数
k_b	沸点升高系数
k	反应速率常数(系数), Henry(亨利)系数
k_B	Boltzmann(玻耳兹曼)常量
L	Avogadro(阿伏伽德罗)常量,长度
l	长度,距离,角量子数
M	摩尔质量(相对分子质量),角动量
m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
m	磁量子数

m_s	自旋量子数
N	粒子数
n	物质的量,反应级数,量子数
P	概率因子,概率
p	压力,动量
Q	热量,电量
Q_a	活度熵
q	粒子配分函数
R	摩尔气体常量,电阻,半径
r	半径,核间距
S	熵,物种数,铺展系数
T	热力学温度,透光率
$t_{1/2}$	半衰期
t	时间,迁移数,摄氏温度
U	热力学能,能量,离子迁移率
V	体积,势能
v	速率
W	功,质量
w	质量分数
x	摩尔分数(或物质的量分数)
y	气相摩尔分数(或物质的量分数)
Z	压缩因子
z	碰撞频率,离子价数,电荷数

希腊文字母

α	电离度,反应级数
β	反应级数
Γ	表面过剩(表面超量),吸附量
γ	逸度因子,活度因子,表面张力
δ	距离,厚度
ϵ	能量,介电常数
ζ	电动电势
η	黏度,超电势
Θ	特征温度

θ 覆盖度,接触角,角度 κ 电导率 Λ_m 摩尔电导率 λ 波长 λ_m 离子摩尔电导率 μ 化学势,折合质量,J-T 系数,偶极矩 ν 化学计量数,频率 ξ 反应进度 Π 渗透压,表面压 ρ 密度,电阻率 ν 振动量子数 φ 电极电势,体积分数 Φ 相数 ϕ 量子效率 ψ 波函数 Ω 总微观状态数

上下标记其他符号

aq 水溶液

b 沸腾

c 燃烧,临界

def 定义

dil 稀释

 e^- 平衡,电子 e 电子电荷

exp 指数函数

fus 熔化

f 生成,凝固

g 气态

l 液态

mix 混合

mol 摩[尔]

r 转动

s 固态,秒

sat 饱和

sln 溶液

sol 溶解

sub 升华

t 平动

tot 总压

trs 相转变

v 振动

vap 蒸发

 $\pm$ 离子平均

* 纯物质,纯物质标准态

 Σ 加和号 Π 连乘号 $\neq$ 活化络合物(或过渡态) ∞ 无限稀释,时间为无穷大 $\ominus$ 标准态

目 录

前言

本书所用符号名称

第一章 气体	1
I 学习指导	1
II 典型例题解析	8
III 自测题	11
IV 自测题参考答案与分析	13
第二章 热力学第一定律	16
I 学习指导	16
II 典型例题解析	28
III 自测题	39
IV 自测题参考答案与分析	45
第三章 热力学第二定律	51
I 学习指导	51
II 典型例题解析	64
III 自测题	77
IV 自测题参考答案与分析	83
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	92
I 学习指导	92
II 典型例题解析	104
III 自测题	110
IV 自测题参考答案与分析	115
第五章 相平衡	121
I 学习指导	121
II 典型例题解析	135
III 自测题	144
IV 自测题参考答案与分析	153
第六章 化学平衡	159
I 学习指导	159
II 典型例题解析	165

III 自测题	175
IV 自测题参考答案与分析	180
第七章 统计热力学基础	186
I 学习指导	186
II 典型例题解析	196
III 自测题	201
IV 自测题参考答案与分析	205
第八章 电解质溶液	210
I 学习指导	210
II 典型例题解析	217
III 自测题	223
IV 自测题参考答案与分析	226
第九章 可逆电池	231
I 学习指导	231
II 典型例题解析	237
III 自测题	248
IV 自测题参考答案与分析	252
第十章 电解与极化作用	259
I 学习指导	259
II 典型例题解析	263
III 自测题	269
IV 自测题参考答案与分析	271
第十一章 化学动力学基础(一)	275
I 学习指导	275
II 典型例题解析	284
III 自测题	294
IV 自测题参考答案与分析	301
第十二章 化学动力学基础(二)	308
I 学习指导	308
II 典型例题解析	318
III 自测题	324
IV 自测题参考答案与分析	330
第十三章 表面物理化学	337
I 学习指导	337
II 典型例题解析	342

III 自测题	348
IV 自测题参考答案与分析	354
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	359
I 学习指导	359
II 典型例题解析	366
III 自测题	371
IV 自测题参考答案与分析	374
研究生入学考试综合试题	377
研究生入学考试综合试题参考答案	401
主要参考文献	419

第一章 气 体

I 学 习 指 导

一、基本思路

本章是由气体分子运动论和实际气体两个部分内容组成。

1. 气体分子运动论

气体分子运动论属于统计力学的一个分支,研究的是由大量分子构成的系统。气体分子运动论基于简单的质点模型(忽略分子体积、分子无规则运动以及分子间的碰撞是弹性的),并运用统计力学及牛顿力学,就可以从分子的微观性质(分子质量、分子速率以及分子平动能等)推导出气体的宏观性质(压力、温度等)及气体方程(理想气体状态方程等),从而很好地解释了实验中观测到的气体性质及其行为。气体分子运动论最基本的公式是理想气体压力公式,此公式把气体压力与分子均方根速率联系在一起,揭示出气体压力的本质是大量分子与器壁碰撞的统计平均结果。把理想气体压力公式与理想气体方程比较,可以得到理想气体温度公式,此公式把无规则运动的平动能与热力学温度联系了起来,揭示出温度是大量分子平均平动能的一种度量。从理想气体压力公式还可以进一步推出气体实验定律,如 Boyle-Marriote(波义耳-马里奥特)定律, Charles-Gay-Lussac(查理-盖·吕萨克)定律, Avogadro(阿伏伽德罗)定律, Dalton(道尔顿)气体分压定律等,说明气体分子论的假设与方法是可靠的。

气体分子运动论的另一重要方面是关于气体分子热运动的速率及能量的统计分布规律。分子运动速率各不相同,分子运动速率也在不断变化,但分子速率出现在某一速率区间 $v \sim v + dv$ 内的分子数的分数 dN/N 是确定的。对单个分子, dN/N 意味着分子速率出现在 $v \sim v + dv$ 区间内的概率。 dN/N 是速率间隔 dv 及速率 v 的函数,即 $dN/N = f(v)dv$, 这里 $f(v)$ 代表分子速率分布函数,表示单位速率间隔内的概率,可通过 Maxwell(麦克斯韦)速率分布定律来表征, $f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{1.5} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2$ 。 $f(v)$ 曲线的特征主要由指数项 $\exp(-mv^2/2k_B T)$ 及 v^2 因子决定。当速率很小时,指数项 $\exp[-mv^2/(2k_B T)]$ 接近于 1, $f(v)$ 随 v^2 的增加而增大;当 v 很大时,指数项超过 v^2 因子, $f(v)$ 随 v

增加而迅速下降,因而存在一个 v , $f(v)$ 为最大。温度升高时,分布曲线加宽并向高速率方向移动。将分子的平动能公式 $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$ 代入分子速率分布公式,可以得到分子平动能的分布函数: $f(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{1.5} \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \epsilon^{0.5}$ 。根据分子速率及平动能分布函数可以计算出分子的数学平均速率,最概然速率,分子平均平动能以及分子速率及平动能在某一范围内的分子的分数等。

由气体分子运动论还可以计算分子之间碰撞的频率。在研究气体分子-分子之间碰撞行为时,必须采用刚球模型,即设想分子是一半径为 d 的小球,而且分子除了碰撞瞬间,无相互作用。分子碰撞在反应动力学中非常重要。分子碰撞使气体维持 Maxwell 分布。

2. 实际气体

实际气体分子间力及分子体积不能忽略,因此与理想气体表现出不同的 p - T - V 行为,而且不同实际气体的行为差异也很大,没有一个统一的气体状态方程可以在很大的温度、压力范围内描述实际气体。实际气体方程通常有两类:一类是来自实验;一类是通过气体分子运动论推导出来,但仍带有实验参数。这类方程最常用的是 van der Waals(范德华)方程,它是在理想气体方程的基础上,引入修正量 a 和 b ,分别考虑到分子相互之间的作用以及分子的体积。

实际气体在液化时也表现出很大的不同。不同气体都有一个特定的温度,在这个温度以上,无论加多大压力都不能将气体液化。这一温度就是临界温度(T_c),在临界温度液化气体所需的压力叫做临界压力(p_c),气体在临界温度、临界压力下的体积叫做临界体积(V_c)。通过作气体等温线可以确定气体的临界温度、临界压力和临界体积,即临界点。在临界点,气体和液体的密度、摩尔体积、折射率等性质完全一样,气相和液相之间的差别完全消失。可以通过用 van der Waals 方程作出等温线得到的气体临界值表示 van der Waals 参数 a 和 b ,再将这样得到的 a 和 b 参数代入 van der Waals 方程,会得到一个用对比参数(对比压力 p/p_c 、对比温度 T/T_c 、对比体积 V/V_c)表示的方程。它不含有因不同气体而异的常数,具有一定的普遍性,叫做对比状态定律。因此,对 van der Waals 气体,可以用统一的对比方程来表示。

本章的主要内容及其逻辑关系如图 1-1 所示。

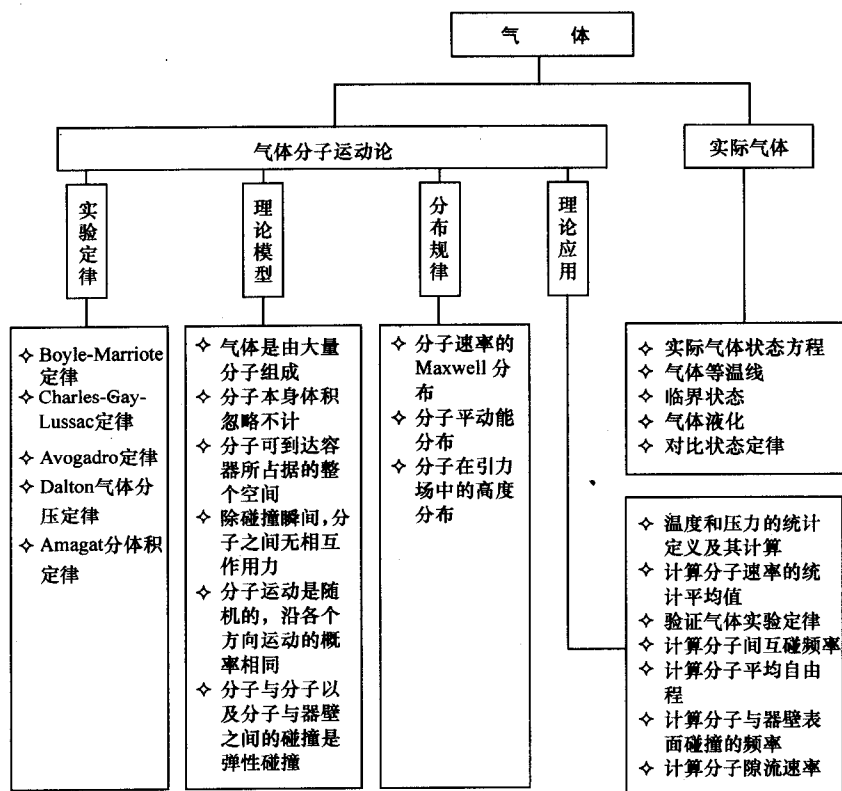


图 1-1 第一章的主要内容及其逻辑关系框图

二、基本概念

本章基本概念如表 1-1 所示。

表 1-1 第一章的基本概念

名 称	含 义
理想气体模型	参见图 1-1
压力的统计定义	气体压力是大量分子撞击器壁时动量变化率的统计平均的结果
温度的统计定义	温度与分子平均平动能成正比, 是大量分子平均平动能的一种度量, $T = \frac{2}{3} \frac{\bar{\epsilon}_t}{k_B}$
分子平均平动能	$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ ($\bar{v}$ 为分子均方根速率)
速率分布	速率处于 $v \sim v + dv$ 范围内的分子的分数的分数或概率随速率的变化
速率分布函数	单位速率间隔内分子出现的分数或概率随速率的变化的数学表达式

续表

名 称	含 义
平动能分布	平动能处于 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 区间内的分子分数或概率随平动能的变化
平动能分布函数	单位平动能间隔内分子出现的分数或概率随分子平动能变化的数学表达式
最概然速率	分子速率 v 分布函数最大时所对应的分子速率
数学平均速率	$v_a = \frac{\sum N_i v_i}{N}$
均方根速率	$u = \sqrt{\frac{\sum N_i u_i^2}{N}}$
分子平均自由程	分子在两次碰撞之间所飞行的平均距离。大气压下约在 100 nm 量级
分子碰撞频率	单位时间、单位体积分子碰撞的次数。室温、大气压下,在 $10^{28} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级
分子隙流	撞击到器壁表面的气体分子通过微孔向外逸出的过程
实际气体	分子间相互作用及分子体积不能忽略,不符合理想气体模型
实际气体状态方程	定量描述气体 p - T - V 相互关系的方程,见“主要公式”
压缩因子	$Z = \frac{pV_m}{RT}$, 用于反映实际气体与理想气体行为偏离的程度, $p \rightarrow 0$, $Z = 1$
临界状态	气体等温线水平段缩为一点时所处的状态,此时气-液两相之间没有差别
临界温度	临界状态下气体的温度。高于临界温度,气体无法通过等温压缩的方法使气体液化
对比状态	如气体在相同的对比温度和对比压力下具有相同的对比体积,此时各气体的状态称为对比状态

三、主要公式

本章主要公式如表 1-2 所示。

表 1-2 第一章的主要公式

公 式	含 义	符号说明
$pV = \frac{1}{3} m N u^2$	三维理想气体压力	u 为分子均方根速率; N 为分子总数; m 为一个分子质量
$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$	分子最概然速率	v_m 为分子最概然速率; M 为分子的摩尔质量
$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$	分子均方根速率	
$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{M}}$	分子数学平均速率	v_a 为分子数学平均速率
$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} k_B T$	分子平均平动能与温度的关系	$\bar{\epsilon}_t$ 为分子平均平动能

续表

公 式	含 义	符号说明
$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{1.5} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2$	Maxwell 分子速率分布函数	$f(v)$ 为速率分布函数
$f(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{1.5} \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \epsilon^{0.5}$	分子平动能分布函数	$f(\epsilon)$ 为平动能分布函数
$p = p_0 \exp \left(-\frac{mgh}{k_B T} \right)$	气体压力在重力场中的高度分布	
$n = n_0 \exp \left(-\frac{mgh}{k_B T} \right)$	单位体积内气体的分子数在重力场中随高度的分布	n 为单位体积内气体的分子数
$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$	分子平均自由程	$\bar{l}$ 为分子平均自由程
$z_{AA} = 2\pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} n^2$	同种分子之间碰撞频率	z_{AA} 为同种分子碰撞频率; M 为分子的摩尔质量
$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} n_A n_B$	不同分子之间碰撞频率	z_{AB} 为不同分子碰撞频率
$z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$	分子与器壁之间碰撞频率	z_w 为分子与器壁碰撞频率
$v' = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$	分子通过小孔时的隙流速度	
$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$	Graham 隙流定律	
$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$	van der Waals 方程	a/V_m^2 为内压力, 由于分子间引力而对压力的校正参数; b 为体积校正参数
$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau$	对比状态方程	$\pi = \frac{p}{p_c}$; $\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}$; $\tau = \frac{T}{T_c}$ p_c 、 $V_{m,c}$ 和 T_c 为临界压力、体积和温度

四、难点剖析

1. 气体分子运动论产生的背景

在气体分子运动论建立之前, 人们对气体性质和状态方程的认识, 主要是经验的和描述性的, 无法揭示观察到的实验定律的微观本质, 不能解释不同气体以及同一种气体在不同条件下表现出来的不同行为。为了更好地理解气体的 p - T - V

关系, Bernoulli、Joule、Clausius、Maxwell、Boltzmann 等将牛顿运动定律应用于气体分子, 并结合统计力学方法研究气体及其行为, 建立了气体分子的质点模型, 提出气体分子由于彼此间碰撞以及与容器器壁的碰撞以不断变化的速度向各个方向做完全无序的运动, 分子速度存在着一定的分布, 可用分布函数来表征, 推导出了气体经验公式, 并对观测到的气体行为进行了解释, 这些研究结果构成了气体分子运动论。本章内容只限于处于平衡状态的气体, 即没有气体的整体运动。

2. 温度的微观解释与分子平均平动能的关系

设想两个相互接触的不同气体 1 和 2, 如果气体 1 中分子的平均平动能 $\bar{\epsilon}_1$ 比气体 2 中分子的平均平动能 $\bar{\epsilon}_2$ 大, 通过碰撞气体 1 中的分子倾向于在碰撞中将平动能传给气体 2 中的分子。这种分子水平上的能量转移相应于宏观水平上气体 1 到气体 2 的热流。只有在 $\bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_2$ 时, 气体 1 和气体 2 分子间的碰撞没有净的能量转移。如果气体 1 和气体 2 间没有净的热流, 则彼此处于热平衡, 按热力学对温度的定义, 气体 1 和气体 2 的温度也相同, 即当 $T_1 = T_2$, 对应 $\bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_2$; 当 $T_1 > T_2$, 则 $\bar{\epsilon}_1 > \bar{\epsilon}_2$ 。显然, 每个分子的平动能与温度存在对应关系, 系统的温度应该是分子平均平动能的某种函数 $T = f(\bar{\epsilon}_t)$, 气体分子运动论无法给出函数 f , f 与温标有关。若采用理想气体温标, 比较气体分子运动论推导出的理想气体的压力方程与理想气体方程, 可以得到 $\bar{\epsilon}_t = \frac{2}{3} k_B T$ 。

3. 随机变量统计平均值的计算

一个量的平均值为观测值之和除以观测值的个数。对不连续变量 F , $\bar{F} = \sum_i \frac{N_i}{N} F_i$, 其中 N 是总测定次数, N_i 是测得 F_i 值的次数。如果 N 值很大, 则 N_i/N 为测得值 F_i 的概率; 如果 F 为连续变量, 设 $P(x)$ 为连续变量 x 的分布函数, 则变量位于 $x \sim x + dx$ 之间的概率为 $P(x)dx$, 则任一函数 $F(x)$ 的平均值为 $\bar{F} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} F(x)P(x)dx$, 其中 $x_{\min}$ 和 $x_{\max}$ 是 x 值的最小值和最大值。

4. 理想气体模型适用条件

理想气体是指在宽阔的温度范围内遵守方程 $pV_m = RT$ 的气体。在压力接近零, 一切气体都接近理想状态。低压下, 气体分子间距离很远, 作用在分子间的引力很微弱, 分子本身的体积相对容器体积也可忽略。理想气体分子间没有引力, 因此不能液化, 分子没有体积。只有在低压下理想气体定律才能正确说明非理想气体的状态。无法确定这样的压力值, 在这个压力以下, 气体符合理想气体定律, 因为这种压力与气体的物理化学性质有关, 与温度有关。所有气体在低压、高温下表现相同的行为, 但其他条件下表现各异。

5. 分子速率的 Maxwell 分布定律

由于分子间的碰撞,即使是同种分子,在恒温下也具有不同的速率,因此可以想像气体系统中分子存在着速率分布:大多数分子的速率接近平均速率,具有很大或很小速率的分子则为数不多。比较好的方法是按一定速率范围,而不是按特定速率来区分分子。分子速率出现在 $v \sim v + dv$ 间的概率与速率本身 v 和速率间隔 dv 有关: $P(v) = dN(v)/N = f(v^2)dv$,其中 $dN(v)$ 代表分子速率出现在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数, N 是容器中分子总数。 f 决定了分子在各种速率之间的分布,叫做分布函数。分子间碰撞使得气体的 Maxwell 速率分布得以维持。

分布函数特征:当分子速率很小时,速率分布函数 f 中的指数因子 $\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ 接近1, f 随 v 的增加而增大;当速率很大时,指数因子超过 v^2 因子, f 随 v 增加而迅速下降。当温度升高,分布曲线变宽并向高速率方向移动。分布函数与速度值有关,与速度的方向无关。因此,在速度空间中,半径等于 v 的球面上各点处的密度值相等。

6. 分子间碰撞频率

分子运动论可以计算分子间碰撞频率。分子碰撞频率与压力成正比,大气压下,分子平均自由程比起容器尺寸(1cm)小很多,分子之间的碰撞远比分子与容器器壁碰撞更频繁。高真空下(10^{-7} kPa),分子平均自由程比容器尺寸大得多,因此分子与器壁的碰撞远比与其他分子的碰撞频繁得多。

7. 实际气体对理想状态的偏差

分子间无作用力以及分子可到达容器的整个容积的理想状态对比较稠密的气体是不正确的。由于分子间引力,分子快到器壁时会减速,单位体积内撞击器壁的分子数会减少,因为压力是分子对器壁碰撞的统计平均结果,分子在靠近器壁时减速的结果必然引起压力降低。实际气体与假设没有分子间力的理想状态的压力之差叫做内压力。按 van't Hoff (范特霍夫)理论,内压力与单位体积内的气体的量(n/V)的平方成正比。考虑到内压力的存在,实际气体相对理想气体存在负偏差,因此在观测到的压力上再加上内压力: $p_{\text{idea}} = p_{\text{obs}} + a(n/V)^2$ 。这种由引力产生的内压力造成了气体对理想行为的负偏差。

实际气体状态的描述:实际气体对理想气体偏离的程度可通过引入压缩因子 Z 来表示,实际气体方程可简洁表示为: $pV_m = ZRT$ 。压缩因子 Z 强烈受温度和压力的影响。另外也可在理想气体方程中引入参数来表示实际气体的状态方程。一个状态方程在描述给定气体的 p - V - T 关系时适合的程度主要取决于方程的复杂性,即方程中引入参数的数量以及气体所处的温度、压力和其他化学和物理性质。实际气体状态方程的共同特点是低压时都一定简化为理想气体方程