

序

物理化学是化学学科的理论核心，是多学科交叉的枢纽。物理化学课程与教学承载了培养科学思维和创新能力的独特功能。物理化学中许多基本规律和理论框架形成于 100 多年前，历经时代检验。新一轮科技革命和产业变革深入推进，特别是人工智能迅猛发展，正在深刻影响知识获取方式 and 教育形态变革。面对这样的时代之变，如何从现代科学技术视角讲授已有百年历史的物理化学内容，如何使经典理论在新时代教学中焕发新的生命力，已成为高校化学基础课程建设必须认真思考的重要命题。

在这样的时代背景下，《物理化学国外教材对比研究及教学论文文集》的编撰出版具有鲜明的现实意义和教学研究价值。它所关注的，不只是教材建设和教学中的具体问题，更是新时代高等教育如何处理“守正”与“创新”、“经典”与“现代”关系的深层课题。新时代背景下的基础课程建设，需要在尊重学科逻辑和历史积淀的基础上，不断赋予经典理论以新的时代解释力，更好地服务于创新型人才培养与国家高质量发展。

南开大学化学学院历来重视基础学科建设与基础课程教学。2007 年，由深耕物理化学教学 45 载的朱志昂教授策划，与科学出版社共同主办了第一届物理化学教学研讨会。20 年来，系列研讨活动已举办 10 届，围绕课程建设、教材研究、教学改革和教师发展，形成了宝贵的学术积累和育人经验。此次文集收入 33 篇优秀教学研究论文，正是这一长期坚守与持续探索的集中体现，也是我国物理化学教师群体潜心育人、薪火相传的见证。

在“十五五”时期，教育强国建设对基础课程数智化改革提出了更高要求。真正有生命力的教学改革，既坚守学科根脉，又主动回应时代变化；既善于借鉴国际经验，又始终立足国内课堂和教学实际。为回应“人工智能时代如何讲授百年前物理化学内容”这一命题，编者团队组织全国近十所高校长期执教于物理化学教学一线的资深教授和骨干教师，对八套国外物理化学教材展开系统比较与协同研究。编写团队充分研读和理解国外教材在知识结构、理论阐释和教学表达等方面的经验，结合我国高校化学教学实践，辨析所长、吸取精华、为我所用。这项工作力求以国际视野审视基础课程建设，以现代科技发展激活经典理论的教学价值，以协同研究凝聚课程改革共识，在吸收中实现教育理念的转化，在借鉴中推动教学实践提升。

编写团队成员克服了教学科研任务繁重的困难，以高度的责任感和孜孜以求的热情，投入了大量时间精力，才使这部文集得以问世。在此，谨向每位参与教材研究与论文撰写的老师致以崇高的敬意。同时，感谢教育部高等学校化学类专业教学指导委员会和科学出版社的长期指导与持续支持。

物理化学教学改革不仅关系一门课程的质量提升，更影响物质科学拔尖创新人才培养与新质生产力发展的理论筑基。期盼该书的出版，能为我国物理化学课程建设、教材研究与教

学改革提供有价值的借鉴和思路，为化学专业学子从更宽、更高的视野理解物理化学知识体系提供有益参考。期待与兄弟院校同行携手，共同推动我国物理化学教育事业迈向新高度，共同回答好新时代赋予高等化学教育的新命题。

程方益

南开大学化学学院院长

2026年4月18日于南开大学

前言

《物理化学国外教材对比研究及教学论文文集》包含两部分核心内容。

一、国外物理化学教材对比研究论文

本部分收录 12 篇对比研究论文。热力学三大定律、经典玻尔兹曼统计、吉布斯系综理论及量子力学等物理化学核心基础，均诞生于 100 多年前。而现代科学技术的飞速发展，尤其是人工智能对教育的深刻影响，已成为不可忽视的时代背景。2022 年，我提出“如何从现代科学视角讲授百年前的物理化学内容”这一命题，希望通过国外教材对比研究寻求启发。这一倡议得到国内近十所高校十几位老师的积极响应，并组建了国外教材对比研究小组。

2023 年 9 月 6 日，该研究获批教育部高等学校化学类专业教学指导委员会教学研究与实践项目，项目名称为“物理化学国外教材的对比研究”，批准号 H20230607，由我担任项目负责人。项目组成员包括(排名不分先后)：华东理工大学刚洪泽，扬州大学张恩仁，中国海洋大学包木太、李一鸣、曹晓燕、张岩、徐佳、王文泰，商洛学院王建芳，安徽理工大学何杰，西南大学申伟，陕西师范大学边红涛，科学出版社陈雅娴、丁里，山东大学张树永。

本次对比研究选取的国外物理化学教材包括：①P. Atkins 著，第 1~12 版；②R. G. Mortimer 著，第 1~3 版；③I. N. Levine 著，第 1~6 版；④T. Engel 著，第 1~4 版；⑤D. W. Ball 著，第 1 版和第 2 版；⑥D. A. Mcquarrie 著，1997 年版；⑦A. Cooksy 著，2014 年版；⑧W. M. Davis 著，2012 年版。

我们确立了“先做搬运工，后做分析师”的工作思路(书中以仿宋字体表示“搬运”原书的内容)。通过对比研究，重点探讨如何以现代科学技术视角解读百年前的物理化学定律与定理、如何融入现代科技成果，同时深入梳理国外教材的内容变化：经典内容是否精讲、新增了哪些模块、包含哪些精彩例题与习题，以及哪些经验可用于国内教材编写与教学实践。

二、物理化学教学研究论文

本部分收录 21 篇物理化学教学研究论文。内容以 2007 年起前十届全国物理化学(含实验)课程教学研讨会中院士、专家的报告为蓝本整理而成，聚焦知识点精准讲授、教学方法创新、学科前沿动态、人工智能应用、课程思政融入，以及物理化学基本原理在科研中的实践应用等核心议题。我们将这些报告记录整理，并邀请部分专家分享物理化学教学研究的深度思考，为时代留存珍贵文字。编写目的有二：一是传承和发扬优秀的教学思想与实践经验，这是一份坚守；二是激发更多青年教师深耕物理化学基础课教学，持续学习与创新，为人才自主培养探索路径。在物理化学领域深耕多年的专家及物理化学教学研讨会，理应毫无保留地贡献力量，不求载入史册，但求不负初心。

本书定位为一本服务于一线物理化学教师的教学参考书与案头工具书，旨在助力教师提升教学研究水平、拓展教学视野。同时，也可作为学有余力的学生深化理解物理化学、提升科学素养的辅助读物。

本书的完成离不开全体作者的辛勤付出与无私分享。这份热忱也激励着 87 周岁的我潜心参与交流研讨，部分文稿的修改、补充达三次之多。经过近四年的坚持不懈与共同奋斗，本书终于得以付梓。在此，谨向教育部高等学校化学类专业教学指导委员会的指导、南开大学化学学院领导的支持、科学出版社陈雅娴分社长与丁里编辑的精心工作，以及所有参与本项目的同仁，致以诚挚的感谢。

愿本书能为我国物理化学教学的持续发展贡献一份力量。

南开大学化学学院

《物理化学国外教材对比研究及教学论文集》编写组

朱志昂

2026 年 4 月 18 日于南开大学

目 录

序

前言

国外物理化学教材中“气体”内容对比研究

刚洪泽…………… 1

国外代表性物理化学教材热力学定律章节内容比较

张恩仁…………… 32

国外物理化学教材对比研究——化学平衡

何杰…………… 56

国外代表性物理化学教材相平衡章节内容比较

申伟…………… 87

国外物理化学教材对比研究——统计热力学

张岩, 包木太…………… 114

国外物理化学教材对比研究——化学动力学

边红涛…………… 152

国外代表性物理化学教材对比研究——电解质溶液

张岩, 包木太…………… 186

国外代表性物理化学教材对比研究——新电化学技术

张岩, 包木太, 曹晓燕…………… 209

国外物理化学教材对比研究——电解与极化作用

徐佳, 王文泰, 孙小霞…………… 229

国外经典物理化学教材中“可逆电池”内容对比研究

王文泰, 徐佳, 包木太, 夏树伟…………… 258

国外物理化学教材对比——胶体与界面化学

李一鸣…………… 286

国外物理化学教材中“基元反应速率理论”内容对比研究

刚洪泽…………… 311

国外物理化学教材中“气体”内容对比研究

刚洪泽

华东理工大学化学与分子工程学院

一、背景

教材作为知识的载体，是教学活动的核心工具。物理化学教材提供了物理化学学科的系统化知识体系，是培养学生专业思维和能力、引导学生进入专业领域的有效工具。物理化学课程具有理论性强、逻辑严谨等特点，因此，物理化学教材是夯实化学理论基础、培养逻辑推理能力和科学方法论的重要“工具书”和“参考书”。它不仅是“教”与“学”的中心，更是连接知识传承与未来创新的关键纽带，在创新型人才培养中承担重要职责。

物理化学课程是高等学校化学、化工等专业的基础必修课。目前，国内出版的物理化学教材的数目非常庞大，因其面向学生的理、工科专业背景不同，教材编写的内容框架也有所侧重。部分高校针对基地班、拔尖创新人才等开设的双语物理化学课程或全英文物理化学课程，选用了国外的原版教材。国内外物理化学教材在知识体系、内容编排和具体描述方面的差异，一直是教材研究的重点。2018~2022年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会受教育部委托，开展了中外化学类基础课教材的对比研究。山东大学张树永教授牵头成立了由近十所国内高校教学一线的教师组成的项目组，开展了国内外物理化学教材的对比研究。针对国内外15本具有代表性的物理化学教材，对编写理念、教学内容、编排体系、教学目标以及教材的编写和出版情况进行了对比，为国内同行把握教材建设思路和发展趋势提供了重要参考依据^[1-3]。因论文篇幅限制，该教材对比工作的成果具有整体性和高度概括性的特点。因此，关于国外物理化学教材的深入而细致的对比研究工作亟待开展。

2023年4月，为响应南开大学朱志昂教授的倡议，国内近十所院校的一线物理化学教师团结到一起，再次开展国外物理化学教材的对比研究。我们希望通过对比研究国外物理化学教材，分析各自的优势和特点，探讨从现代科学技术的视角学习和讲授100多年前形成的物理化学定律和定理等内容时如何融入现代科学技术的最新成果，为建设具有中国特色的一流物理化学教材和课程提供具体的思路和素材，为一线教师提供教学参考资料。

二、对比工作计划

本工作在张树永等老师“国内外代表性物理化学教材知识体系与教学内容的比较”等工作的基础上，对国外物理化学教材关于“气体”部分的内容进行对比研究。选取了9部国外代表性物理化学教材^[4-12]，具体信息见表1。采用先做“搬运工”后做“分析师”的方法：先将每部教材最新版次的“气体”的主要内容和公式“搬”进来，分析主要概念、原理和公式引进的方式及其内涵，再根据“搬进来”的主要内容，在基础知识层面、应用层面、创新层面、前沿层面、教法及学法等五个方面的演变进行横向和纵向比较。在横向比较中，注重分析知识更新是否有新的切入点、新的教授方法，在编写中融入了哪些现代科学技术成果，在教材编写中是如何融会贯通的。在纵向比较中，注重分析经典内容的传承、发展和更新，同

时分析传承与创新的融合方式。在做好“分析师”工作的基础上,从中汲取精华,把研究内容及结论等整理成册,进行编撰、展示和交流,为我国的物理化学教材建设和课程改革提供依据和参考。

表 1 本对比研究工作选用的国外物理化学教材

序号	教材名称	编著者	版本	出版时间	出版社
E1	<i>Physical Chemistry</i>	Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler	第十二版	2023	Oxford University Press
E2	<i>Physical Chemistry</i>	Ira N. Levine	第六版	2009	McGraw-Hill Companies, Inc.
E3	<i>Physical Chemistry: A Molecular Approach</i>	Donald A. McQuarrie, John D. Simon	第一版	1997	University Science Books
E4	<i>Physical Chemistry</i>	Robert G. Mortimer	第三版	2008	Elsevier Academic Press
E5	<i>Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics</i>	Thomas Engel, Philip Reid	第四版	2019	Pearson Education, Inc.
E6	<i>Physical Chemistry</i>	David W. Ball, Tomas Baer	第二版	2015	Cengage Learning
E7	<i>Physical Chemistry</i>	Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Moungi G. Bawendi	第四版	2005	John Wiley & Sons, Inc.
E8	<i>Physical Chemistry: A Modern Introduction</i>	William M. Davis, Clifford E. Dykstra	第二版	2012	CRC Press
E9	<i>Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Mechanics, & Kinetics</i>	Andrew Cooksy	第一版	2014	Pearson Education, Inc.

三、对比研究结果

首先,从基础知识、应用、创新、前沿、教法及学法等五个角度呈现国外物理化学教材最新版的横向对比研究结果。之后,选取两套国外教材的不同版本(Atkins 等主编物理化学第八至十二版,Levine 主编物理化学教材第二、三、五、六版),对比分析国外代表性物理化学教材修订更新的纵向比较研究结果。

1. 基础知识层面

在国外的物理化学教材中,“气体”这一部分内容有单独成章的,称为“气体”或“气体的性质”;也有与其他内容合编在同一章中的,如与热性质、热力学第一定律等内容在一起,具体见表 2。除 Atkins 等主编教材中“气体”单独成章外,其他教材中“气体”都被分为多章内容进行介绍,以 2~3 章为主,在 Cooksy 的教材中,“气体”内容分布在 5 章中。无论是单独成章还是分为多章,“气体”首先被提及的内容大多被编排在教材内容的第 1 章,说明国外教材编写大多采用了从宏观到微观的认知规律的思路[图 1(a)]。在采用微观-统计-宏观的学科思维规律[图 1(b)]编排的物理化学教材中,如 McQuarrie 等主编的教材,“气体”内容被置于结构化学之后、动力学之前。

表 2 国外物理化学教材关于“气体”内容的设置

序号	大物化/ 小物化 ^a	气体内容所在章情况	所在章名称	所在章/章数	气体内容页数/ 教材正文内容 页数 ^b
E1	大物化	单独成一章	The properties of gases	1/19	29/872
			Thermodynamics	1/23	36/955
E2	大物化	分为三章	Real gases	8/23	19/955
			Kinetic theory of gases	14/23	32/955
E3	大物化	分为两章	The properties of gases	16/31	47/1325
			The kinetic theory of gases	27/31	36/1325
E4	大物化	分为两章	The behavior of gases and liquids	1/28	36/1207
			Gas kinetic theory: the molecular theory of dilute gases at equilibrium	9/28	57/1207
			Fundamental concepts of thermodynamics	1/20	23/640
E5	小物化	分为三章	The properties of real gases	7/20	17/640
			Kinetic theory of gases	16/20	21/640
E6	大物化	分为两章	Gases and the zeroth law of thermodynamics	1/22	23/791
			The kinetic theory of gases	19/22	29/791
E7	大物化	分为两章	Zeroth law of thermodynamics and equations of state	1/24	19/860
			Kinetic theory of gases	17/24	28/860
E8	大物化	单独成一章	Ideal and real gases	2/13	28/414
			Classical physical chemistry sets the stage	1/14	23/524
			Introduction to statistical mechanics: building up to the bulk	2/14	34/524
E9	大物化	分散在多章内容中	Partitioning the energy	3/14	40/524
			Statistical mechanics and molecular interactions	4/14	34/524
			Mass transport: collisions and diffusion	5/14	32/524

a. 大物化指教材包含结构化学内容, 小物化指教材不包含结构化学内容。

b. 教材正文内容页数只计正文内容, 不包含序言、附录等。

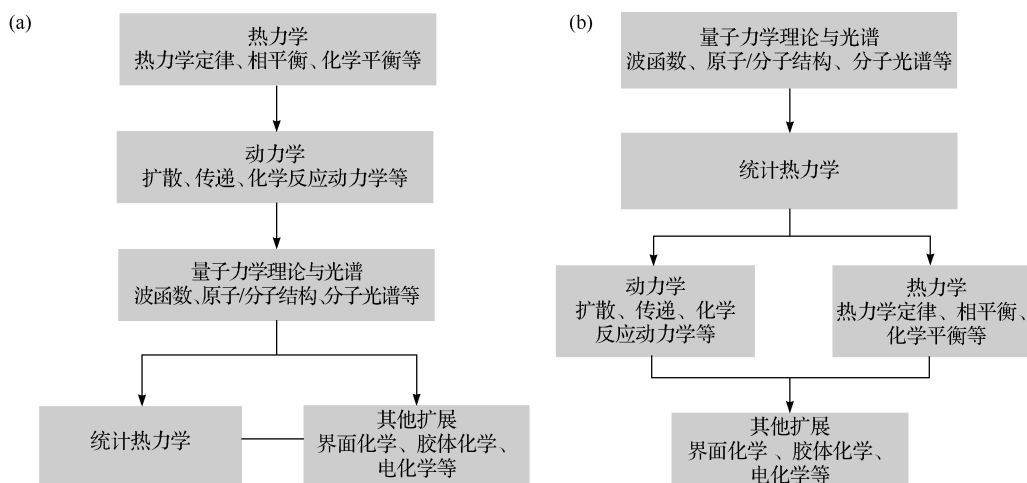


图 1 物理化学教材的内容框架: (a) 认知规律; (b) 学科思维规律

1.1 逻辑框架

“气体”主要包含理想气体、气体分子运动理论和实际气体三个方面的内容。本文统计的物理化学教材大多数都是从理想气体开始,之后拓展到实际气体。在 Atkins 等、Cooksy 和 Davis 等编著的三本物理化学教材中,气体运动理论被置于理想气体和实际气体之间,在剩余的六本教材中,气体运动理论被置于理想气体和实际气体之后,气体分子运动理论内容所在章与后续章中分子的传递、化学反应动力学等内容相衔接。

1.2 知识内容

综合国外的物理化学教材,理想气体、实际气体和气体分子运动理论三方面内容的知识点总结如下。理想气体包含的理论主要有波义耳定律(Boyle's law)、查尔斯定律(Charles's law)、阿伏伽德罗定律(Avogadro's law)、理想气体定律、道尔顿定律(Dalton's law)、阿马加定律(Amagat's law)等,概念主要有系统、环境、平衡、热力学第零定律、状态、状态函数(p 、 V 、 T 、 n)、状态方程、状态图、摩尔气体常量、分压、分体积、热膨胀系数、等温压缩系数等。实际气体包含 Lennard-Jones 势能公式、位力方程、硬球模型、van der Waals 状态方程(以下简称范德华方程)、Redlich-Kwong 状态方程和 Peng-Robinson 状态方程、普遍化范德华方程、对应状态原理等,概念主要有分子间相互作用力(永久偶极作用、诱导偶极作用、瞬时偶极作用)、压缩因子、临界压缩因子、位力系数、波义耳温度、范德华参数、临界点、临界参数、液化、气液平衡、超临界流体、对比参数等。气体分子运动理论包含的理论主要有气体分子运动模型,概念主要有气体分子的麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)速率分布、均方速率、均方根速率、平均速率、最概然速率、气体分子在重力场中的分布、碰撞频率、碰撞截面、平均自由程、隙流等。

下面概述 Atkins、Levine、McQuarrie 主编的最新版物理化学教材中“气体”内容的编排特点。Atkins 等主编教材按理想气体、气体分子运动理论和实际气体顺序将“气体”部分的内容编排在第一章中;Levine 主编教材按理想气体、实际气体和气体分子运动理论顺序把“气体”部分的内容分别编排在三章中;McQuarrie 等主编的物理化学教材在介绍完量子力学理论和光谱内容后,在热力学开始时介绍理想气体和实际气体的内容,在热力学之后、动力学之前介绍气体分子运动理论的内容。其他六本物理化学教材中,“气体”内容的编排顺序基本包含于以上三种形式之中,若存在特殊之处,将逐一介绍。

1.2.1 Atkins 等第十二版物理化学教材

相对于第十一版教材,Atkins 等编著的第十二版教材内容变动较少(变动情况见本节 6. “修订与再版”中的介绍),具体教材内容可参见第十一版中译本(Peter Atkins 等. 物理化学. 11 版. 侯文华等译. 北京:高等教育出版社,2021)第 3~32 页。下面仅简要介绍其框架结构和内容。

A. 理想气体

A.1 状态函数

物质的物理状态由物理性质决定,描述状态的变量有物质的量, n ; 所占体积, V ; 压力, p ; 温度, T 。

A.2 状态方程

纯物质的状态可由 n 、 V 、 p 、 T 所表示的状态方程来描述。状态方程的广义形式为 $p=f(T,V,n)$ 。最重要的例子是理想气体的状态方程, $p=nRT/V$, R 是常数。

A.2.1 理想气体定律的经验基础

将波义耳定律、查尔斯定律和阿伏伽德罗定律整合成一个表达式，得到理想气体定律，或称理想气体状态方程。

$$pV = nRT$$

A.2.2 摩尔气体常量的值

摩尔气体常量的公认值为 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

A.2.3 气体混合物

气体混合物中各组分对总压的贡献可以用分压 p_j 表示，分压的定义为 $p_j = x_j p$ ，其中 x_j 为摩尔分数。

B. 运动模型

B.1 模型

基于气体分子运动模型的三个假设可推导出下面结果。

B.1.1 压力和分子速率

气体压力、体积与分子的均方根速率的关系式为

$$pV = \frac{1}{3} nMv_{\text{rms}}^2$$

B.1.2 麦克斯韦-玻尔兹曼速率分布

气体分子的速率分布，即麦克斯韦-玻尔兹曼速率分布为

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

B.1.3 速率平均值

根据麦克斯韦-玻尔兹曼速率分布，可计算一定温度下气体分子的平均速率、均方速率和均方根速率。

B.2 碰撞

气体分子运动模型可用于计算分子碰撞的平均频率以及分子在两次碰撞间移动的平均距离，这些结果被用于建立关于气体传热特性及气体反应速率的理论。

B.2.1 碰撞频率

当两个分子中心间距小于特征距离 d (碰撞直径) 时，可发生一次碰撞。碰撞频率为

$$z = \frac{\sigma v_{\text{rel}} P}{kT}$$

B.2.2 平均自由程

平均自由程 λ 是两次碰撞之间分子运移的平均距离，因此有

$$\lambda = \frac{v_{\text{rel}}}{z} = \frac{kT}{\sigma p}$$

C. 实际气体

C.1 偏离理想气体的行为

实际气体行为偏离理想气体定律的本质是分子间有相互作用。

C.1.1 压缩因子

为研究实际气体偏离理想气体的行为，定义压缩因子 Z 为相同压力和温度下实际气体的

摩尔体积与理想气体摩尔体积的比值。结合理想气体定律, 可得

$$pV_m = RTZ$$

C.1.2 位力系数

理想气体定律可视为下面表达式的第一项。

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

上式称为位力状态方程。 B' 、 C' 、 $\dots$ 为第二、第三、 $\dots$ 位力系数, 是温度的函数。可通过测量实际气体的压缩因子确定位力系数的值。

C.1.3 临界参数

在 T_c 时, 气、液两相的界面消失, 两相的摩尔体积相等, p - V_m 图上平衡的气、液两相融为一个点, 称为临界点, 临界点的温度、压力和摩尔体积称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c , 统称为临界参数。

C.2 范德华方程

只有代入位力参数的特定数值时, 才能从位力方程中得出结论。因此, 更实用的是获得对所有气体更广泛(尽管精度较低)的认识, 如由近似状态方程所提供的认识, 范德华方程便是其中之一。

C.2.1 方程的建立

范德华(J. D. van der Waals)于 1873 年提出的方程, 是“模型构建”的典型范例。数学形式为

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

C.2.2 方程的特征

范德华方程的主要特征可概括如下:

- (1) 理想气体的等温线在高温和较大摩尔体积下成立。
- (2) 当吸引与排斥作用达到平衡时, 液体与气体共存。
- (3) 临界参数与范德华参数存在关联。

临界点处曲线呈现平坦的拐点。根据曲线性质, 此类拐点出现时一阶与二阶导数均取零值。结合范德华方程, 可通过临界参数值确定 a 和 b 的值。进一步可得

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

上式表明使用范德华方程描述所有气体时, 其临界点的压缩因子为 0.375。尽管实验结果 Z_c 通常略小于范德华方程预测的值, 但其值近似恒定(约为 0.3), 且偏差相当小。

C.2.3 对应状态原理

临界参数是气体的特征属性, 因此可将其作为基准建立标度, 并通过将实际变量除以对应的临界参数, 引入气体的无量纲化对比变量, 可导出

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

这恰恰是对应状态原理的核心内容, 因此范德华方程与该原理相容。事实上, 任何具有两个参数的状态方程同样符合该原理。

1.2.2 Levine 第 6 版物理化学教材

Levine 编著的第 6 版物理化学教材的框架结构和内容总结如下。

A. 热力学

A.1 热力学性质

热力学使用哪些性质来描述处于平衡状态的系统？显然，有系统的组成、体积 V 和压力 p 。

A.2 温度

处于热平衡的系统也存在某种共同的热力学属性，该属性即我们定义的温度，用符号 θ 表示。

A.3 摩尔

自 1961 年起采用的标准是 ^{12}C 同位素质量的 1/12 倍。

A.4 理想气体

A.4.1 波义耳定律

$$pV = k \quad \text{温度和气体质量为常数}$$

A.4.2 查尔斯定律

$$V = a_1 + a_2\theta \quad \text{恒定 } p, m \text{ 时}$$

A.4.3 理想气体热力学温度标度

1954 年，国际公约将水的三相点(tr)作为参考点，并规定该三相点处的热力学温度 T_{tr} 精确为 273.16 K，其中 K 代表热力学温度单位开尔文(kelvin)。

摄氏(百等分)温标 t 的定义可通过理想气体热力学温度标度 T 表示如下：

$$t/^{\circ}\text{C} \equiv T/\text{K} - 273.15$$

A.4.4 理想气体方程

理想气体定律的最终形式为

$$pV = nRT \quad \text{理想气体}$$

通过计算 pV/nT 在零压极限时的数值即可获得 R 。实验结果为： $R=8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

A.4.5 理想气体混合物

1810 年，道尔顿发现混合气体的总压力等于每种气体单独置于容器中时对器壁所施加压力的总和(该定律仅在零压极限下完全成立)。对理想气体混合物应用道尔顿定律。

A.5 状态方程

系统的状态将同时取决于其组成、 p 和 T ：

$$V = f(p, T, n_1, n_2, \dots)$$

这种关系称为体积状态方程，或简称为状态方程。理想气体的状态方程是 $pV=nRT$ 。为考虑分子间作用力，范德华于 1873 年修正了理想气体方程，提出了范德华方程。

B. 真实气体

B.1 压缩因子

作为衡量真实气体行为偏离理想状态程度的指标，定义气体的压缩因子或压缩系数 Z 为

$$Z(p, T) \equiv pV_{\text{m}}/RT$$

B.2 实际气体状态方程

对于真实气体的状态方程,最著名的状态方程是范德华方程。

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

范德华方程是对理想气体方程的重要改进,但在极高压力下表现欠佳,其整体精度仅属中等水平。一种相当精确的气体双参数状态方程是 Redlich-Kwong 方程(Redlich O, Kwong J N S. Chem Rev, 1949, 44: 233):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}}$$

上式在极宽的温度和压力范围内均适用。对于任何特定气体, Redlich-Kwong 参数 a 和 b 的数值均与范德华参数 a 和 b 不同。

统计力学表明,非极端高压下真实气体的状态方程可表示为以 $1/V_m$ 为变量的幂级数:

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$$

称为位力方程,系数 B 、 C 、 $\dots$ 是温度的函数,称为第二、第三、 $\dots$ 位力系数。

通过比较气体状态方程[Shah K K, Thodos G. Ind Eng Chem, 1965, 57(3): 30]得出结论: Redlich-Kwong 方程是最佳的两参数状态方程。因其简洁性与精确性,该方程被广泛应用,但现已被更精确的状态方程所取代。

B.3 凝结

当温度 T 低于临界温度时,任何真实气体在压力充分增大时都会凝结成液体。

B.4 临界数据和状态方程

临界点数据可用于求解状态方程(如范德华方程)中的参数值。根据临界点处 p 对 V_m 的一阶导数和二阶导数等于零,结合范德华方程可得

$$V_{m,c} = 3b \quad T_c = 8a/27Rb \quad p_c = a/27b^2$$

这三个方程将三个临界参数 p_c 、 $V_{m,c}$ 、 T_c 与待定参数 a 和 b 关联起来。对于 Redlich-Kwong 方程,采用类似处理可得

$$a = R^2 T_c^{2.5} / 9 (2^{1/3} - 1) p_c = 0.42748 R^2 T_c^{2.5} / p_c$$

$$b = (2^{1/3} - 1) R T_c / 3 p_c = 0.08664 R T_c / p_c$$

$$Z_c \equiv p_c V_{m,c} / R T_c = \frac{1}{3} = 0.333$$

要使用双参数状态方程,我们需要知道物质的临界压力和临界温度,以便评估参数。如 p_c 和 T_c 未知,可通过基团贡献法估计其值。

由于液态与气态之间存在连续性,理应能建立同时适用于液体和气体的状态方程。范德华方程无法复现液相区域的等温线。而 Redlich-Kwong 方程对某些液体在液相区域的描述相当准确。当然,该方程无法再现两相区域等温线的水平段。实际情况是: Redlich-Kwong 等温线在两相区域呈现振荡现象。Peng-Robinson 方程与 Soave-Redlich-Kwong 状态方程是对

Redlich-Kwong 方程的改进, 既适用于液体也适用于气体。

B.5 液气平衡计算

在任意给定温度 T 下, 状态方程可用于预测物质在平衡状态下液相与气相的蒸气压 p 、摩尔体积 V_m^l 和 V_m^v , 以及物质的汽化焓。

B.6 对应状态原理

类似范德华方程或 Redlich-Kwong 方程的两参数状态方程可消去常数 a 和 b 以及 R , 可得

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

由于对应状态原理预测 Z_c 对所有气体均为同一常数, 压缩因子 Z 是压力 p_r 与温度 T_r 的普适函数。

B.7 真实气体与理想气体热力学性质的差异

前面考察了真实气体与理想气体在 p - V - T 行为上的差异, 除 p - V - T 行为外, 人们常关注真实气体与理想气体在给定温度和压力下热力学性质的差异, 如 U 、 H 、 A 、 S 和 G 。使用偏离函数, 如 $H_m^{\text{id}}(T, p) - H_m(T, p)$ 表示成 pVT 的函数

$$H_m^{\text{id}}(T, p) - H_m(T, p) = \int_0^p \left[T(\partial V_m / \partial T)_p - V_m \right] dp$$

C. 气体分子运动理论

本章基于将气体视为由遵循经典力学的球形分子组成的模型, 推导出理想气体的性质。

C.1 气体分子运动理论

气体运动理论(简称动理论), 这一观点如今看似显而易见, 但动理论直至 1850 年左右才开始获得认可。气体的动理论运用分子模型推导物质的宏观性质, 因此属于统计力学分支。

C.2 理想气体的压力

对于理想气体有

$$p = \frac{1}{3V} mN \langle v^2 \rangle$$

C.3 温度

考虑两个接触的流体(液体或气体)热力学系统 I 和 II。若 I 与 II 之间不存在热量流动, 则两系统处于热平衡状态, 根据温度的热力学定义, 系统 I 与 II 具有相同的温度。根据热力学温度与分子平动能平均值、均方根速率的关系式 $\frac{3}{2}kT = \langle \epsilon_{\text{tr}} \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ 可得均方根速率

$$v_{\text{rms}} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

C.4 理想气体中分子速率的分布

$G(v)$ 是待定的分子速率的分布函数, 也称为概率密度。

C.4.1 v_x 的分布函数

为获得 $G(v)$, 设 $g(v_x)$ 是分子在 x 方向速度落在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 区间内的概率。

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

C.4.2 v 的分布函数

速度 v_x 、 v_y 、 v_z 分别在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 、 v_y 到 $v_y + dv_y$ 、 v_z 到 $v_z + dv_z$ 的概率是三个概率之积, 则有

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

麦克斯韦于 1860 年推导出分子的速率分布式。直到 1955 年才首次通过精确的直接实验验证了该分布定律(Miller R C, Kusch P. Phys Rev, 1955, 99: 1314)。Miller 和 Kusch 测量了从烘箱小孔逸出气体分子束中分子的速率分布。研究人员发现实验结果与麦克斯韦定律的预测高度吻合。

C.5 麦克斯韦分布的应用

利用麦克斯韦分布计算平均速率和最概然速率。

C.6 与墙壁的碰撞与渗出

现在计算气体分子与容器壁的碰撞速率。单位墙壁面积上时间 dt 内与墙壁碰撞的分子数

$$dN_w = A \frac{N}{V} \left[\int_0^\infty g(v_y) v_y dv_y \right] dt$$

假设存在一个面积为 A_{hole} 的微小孔洞穿透容器壁, 且容器外部为真空环境。撞击孔洞的分子将逃逸, 其逃逸速率为

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{p N_A A_{\text{hole}}}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

负号的存在是因为容器内分子数目的无限小变化量 dN 为负值。气体通过微小孔洞逸出称为渗出。通过利用逸出速率的差异可分离同位素。第二次世界大战期间, 通过反复进行 UF_6 (气态)逸出, 实现了将 $^{235}\text{UF}_6$ 与 $^{238}\text{UF}_6$ 分离, 从而获得可用于原子弹的裂变性 ^{235}U 。

C.7 分子碰撞与平均自由程

动理论允许计算分子间碰撞的频率。统计单位时间内目标分子与其他分子 c 发生的碰撞数是

$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right) \right]^{1/2} \frac{N_c}{V}$$

当 b 、 c 是相同分子时

$$z_b(b) = 2^{1/2} \pi d_b^2 \langle v_b \rangle \frac{N_b}{V} = 2^{1/2} \pi d_b^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{1/2} \frac{p_b N_A}{RT}$$

平均自由程 λ 定义为分子在两次连续分子间碰撞之间移动的平均距离。在气体 b 和 c 的混合物中

$$\lambda_b = \langle v_b \rangle / [z_b(b) + z_b(c)]$$

在纯气体 b 中

$$\lambda = \frac{\langle v_b \rangle}{z_b(b)} = \frac{1}{2^{1/2} \pi d^2 (N/V)} = \frac{1}{2^{1/2} \pi d^2} \frac{RT}{p N_A}$$