

第二章 平衡分子运动论

1. 引言

现在讨论非平衡分子运动论时, 我们所利用的只是第一章中的平均自由程方法. 在第九和第十两章中再次研究非平衡理论及输运过程时将采用更严格的途径. 就目前来说, 我们集中注意于平衡态的比较细致和严谨的考虑. 特别在本章中, 将包括这样一些内容: (1) 给出完全气体状态方程以更严格的论述; (2) 深入探讨分子速度分布以及由此牵涉到的有关分子碰撞及平均自由程; (3) 用分子运动论的观点来检验反应气体混合物的平衡条件. 虽然有些结果是从平衡的概念得到的, 但以后对某些非平衡情况也还是有用的.

2. 速度分布函数

气体的所有分子并不是都以相同的速度运动, 而且一个给定分子的速度也不会随时间保持不变. 为了对分子运动论进行详细和严格的讨论, 我们必须采用能够刻划这一事实的某些统计学方法. 这个方法是由速度分布函数提供的.

在统计学中, 分布函数是一个普通的概念, 并且对各种类型的量都可以有它的分布函数. 我们将用类比的方法引进速度分布函数, 譬如有一种分布函数同学们大抵是熟悉的, 不过大家可能并没有把它作为分布函数来看待, 这就是非均匀密度场中的质量密度 ρ .

开始, 我们把气体看成是均匀地分布在体积为 V 的整个容器中, 所有分子都一样, 具有质量 m , 并且有 N 个这样的分

子. 于是气体的质量密度为

$$\rho = m \frac{N}{V} = mn \quad (2.1)$$

这里 $n = N/V$ 是相应的数密度. 因为气体是均匀分布的, 所以在体积 V 内的所有子体积 (只要这些小的子体积里包含有足够多的分子) 中, ρ 和 n 各自都有相同的值.

如果气体在容器中是非均匀分布的, 那么我们需要引进局部质量密度 $\rho(x_1, x_2, x_3) = \rho(x_i)$ 的概念. 这里 x_i 是以笛卡尔坐标分量 x_1, x_2, x_3 为位置向量的缩写 (图 1); 本书中的向量都将使用这种符号. 为了把对局部密度所熟悉的宏观

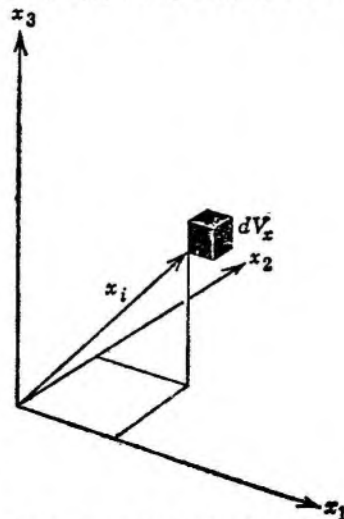


图 1 在物理空间中的体积元

概念和微观的分子概念关联起来, 我们可以这样做: 设 ΔN 为位于 x_1 和 $x_1 + \Delta x_1$, x_2 和 $x_2 + \Delta x_2$, x_3 和 $x_3 + \Delta x_3$ 之间的体积 ΔV_x 内包含的分子数. 类似于(2.1), 于是我们有

$$\rho(x_i) = \lim_{\Delta V_x \rightarrow 0} m \frac{\Delta N}{\Delta V_x} = m \lim_{\Delta V_x \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta V_x} = mn(x_i) \quad (2.2)$$

这里取极限的意思是 ΔV_x 相对于容器尺度而言趋向于零, 但相对于分子间隙的尺度而言依然是很大的. 这样甚至在极限中也要赋予 ΔV_x 以宏观的解释. 由于分子的间隙通常是很小的 (参见第一章第 6 节), 因而除了气体稀薄到很少有实际意义的情况外, 这个求极限的过程是有效的. 在方程(2.2)中的

局部数密度 $n(x_i) = \lim(\Delta N / \Delta V_x)$ 作为位置的函数给出了单位体积分子数。因此，它是分子在空间位置上分布的一个量度——简单地说，它是位置分布函数。如果我们知道了这个函数，那么位于 x_i 的宏观无限小体积元 $dV_x = dx_1 dx_2 dx_3$ 内的分子数 dN 是

$$dN = n(x_i) dV_x \quad (2.3 a)$$

只要子体积的尺度比分子的平均间隙大得多，关系式(2.3 a)就是正确的。由(2.2)知道 $\rho(x_i)$ 正比于 $n(x_i)$ ，因而局部质量密度也可以看成是位置分布函数，唯一的区别是它应用于质量而不是分子数。知道了这个分布函数，位于 x_i 处的无限小体积元中的质量 dM 即可按照熟悉的步骤由下述关系式求得：

$$dM = \rho(x_i) dV_x \quad (2.3 b)$$

一般地(不严格地)说，分布函数给出每单位“体积”上某个量的浓度，作为某种“空间”位置的函数，为了得到该空间给定位置处无限小体积元中所述量的总数值，我们只要象在方程(2.3)中所做的那样，将分布函数乘以无限小体积元即可。

虽然 $n(x_i)$ 可取作分子的位置分布函数，但定义一个归一化的量 $\omega(x_i) = n(x_i) / N$ 有时是方便的，并称这个函数 $\omega(x_i)$ 为分布函数，则位于体积 dV_x 内的分子数为

$$dN = N \omega(x_i) dV_x \quad (2.4)$$

因此在该体积内分子的分率就是 $\omega(x_i) dV_x$ 。这也可以解释为随意选定的一个分子出现在给定体积内的几率。因为在体积 V 内的分子总数是 N ，则 $\omega(x_i)$ 应该满足如下条件，即

$$\int_V N \omega(x_i) dV_x = N$$

或者

$$\int_V \omega(x_i) dV_x = 1 \quad (2.5)$$

这里积分是对整个体积 V 进行的。

以上我们说明了分布函数的含义。但是，这里我们感兴趣的并不是非均匀气体中分子的空间分布，而是在空间上是均匀的气体中分子速度的分布。

因此我们再反过来考虑体积 V 内包含 N 个分子的均匀气体。在每一瞬间， N 个分子各有一个速度，而这个速度可以用它的三个笛卡尔分量 C_1, C_2, C_3 完全确定。这样，在以速度分量为坐标轴的笛卡尔空间中，用一个点就可以把分子单一地表示出来(图2)。在这个所谓速度空间中，给定分子则是用从原点出发的速度向量 C_i 的端点来表示。在体积 V 中的全部气体则相应地由布满在这个空间中的 N 个点的云尘所表示。这种情形类似于(但确实不同于)分子本身在物理空间的分布。同前面一样，可以引进一个局部点密度 $F(C_i)$

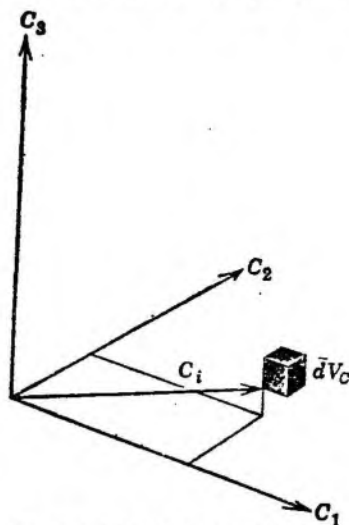


图2 在速度空间中的体积元

[与 $n(x_i)$ 类似，是单位“体积”中的点数]。其定义是：在速度空间体积元 $dV_c = dC_1 dC_2 dC_3$ 中，其坐标位于 $C_1 - C_1 + dC_1, C_2 - C_2 + dC_2, C_3 - C_3 + dC_3$ 之间的分子点的数目等于 $F(C_i) dV_c$ 。由于每一个点代表一个分子，这也就给出了速度分量处于同样界限内的分子数目。或等价地说速度向量的端点位于体积元 dV_c 内的分子数目。函数 $F(C_i)$ 被称为速度分布函数。如前面一样，用归一化的分布函数替代 $F(C_i)$

是方便的,其定义为 $f(C_i) \equiv F(C_i)/N$ 。于是速度分量位于 $C_1 - C_1 + dC_1, C_2 - C_2 + dC_2, C_3 - C_3 + dC_3$ 范围内的分子数目是:

$$dN = N f(C_i) dV_o \quad (2.6a)$$

或者利用数密度 $n = N/V$

$$dn = n f(C_i) dV_o \quad (2.6b)$$

任一给定分子具有特定范围内的速度分量的几率是 $f(C_i) dV_o$ 。因为 N 个分子都必须在速度空间中占据其相应的位置,所以 $f(C_i)$ 应该满足如下条件:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N f(C_i) dV_o = N$$

或者

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(C_i) dV_o = 1 \quad (2.7)$$

这里求积分遍及整个速度空间,即对每个速度分量积分范围都是从 $-\infty$ 到 ∞ 。

在以后的讨论中我们常常需要对依赖于分子速度的那些量求平均,令 $Q = Q(C_i)$ 是任意一个量(每个分子为计量单位),它是速度的函数。则 Q 在 N 个分子的整个集合上的平均值即是:

$$\bar{Q} = \frac{\int_N Q dN}{N} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} Q(C_i) N f(C_i) dV_o}{N}$$

或者

$$\bar{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} Q f dV_o \quad (2.8)$$

这里为了简便,省略了函数关系的符号。

全书中我们将都使用归一化的分布函数,且用 $f(C_i)$ 来表示它。有些作者宁愿用非归一化的分布函数书写他们的方程,非归一化的分布函数我们称为 $F(C_i)$,不过他们是用符号 $f(C_i)$ 来表示的,因而只要在形式上用 $f(C_i)/N$ 或 $f(C_i)/n$ 代替我们方程中的 $f(C_i)$,就可以很容易地得到他们的方程。

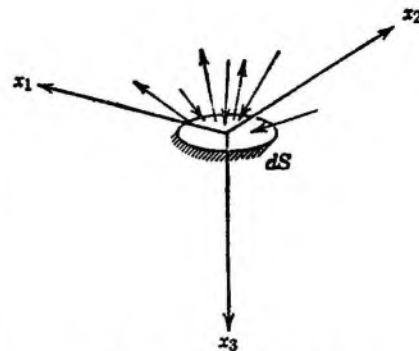


图 3 固壁元和坐标系

3. 完全气体的状态方程

借助于分布函数,我们就能够放弃早先分析中采用的特殊假设来导出完全气体定律。为简单起见,这里我们假设所有分子都是相同的,因而具有相同的质量 m 。

我们考虑固定固壁的一个局部面积元 dS ,且取 x_1, x_2, x_3 坐标系,使 x_3 轴垂直该面积元,如图 3 所示。分子将在各个方向撞击和离开面积元 dS ,其方向依赖于具体分子的速度向量的方向。我们假定撞击到该面积元上的每一个分子在正的 x_3 方向达到静止,然后以负方向的运动分量而被反射出去。这个分子在达到静止时失去垂直于壁面的动量,并在被反射时得到负方向的动量。动量的每次这种变化就对壁面作用一个力,而且这个力将随着时间而起伏变化。在气体处于平衡

时, 每单位面积上测得的这个力的时间平均值就是气体的压力。

上述情况下计算作用力时, 不必对给定分子的反射性质做出假设。具体地说, 我们不需要前一章第3节做的不合理的假设, 即反射是镜面的且没有速度变化。只要把入射和反射分子看成是两个独立的分子群就可以做到这点。

我们首先研究入射分子, 即 C_3 是正值的分子。在这些分子当中, 开始只考虑那些速度无限接近特定速度向量 C_i 的分子。换句话说, 我们先考虑速度分量在 C_1, C_2, C_3 到 $C_1 + dC_1, C_2 + dC_2, C_3 + dC_3$ (其中 C_1, C_2, C_3 具有给定值) 范围内的一类特定的入射分子, 我们把这些分子叫做“ C_i 类分子”。以后再用积分的办法把所有类的分子都计算进来。在时间间隔 dt 内撞击 dS 的 C_i 类分子是在这段时间开始时就包含在以 dS 为底, 面积元平行于 C_i 且长度为 $C_i dt$ 的斜圆柱体中的那些 C_i 类分子(图4)。属于 C_i 类但处在这个圆柱外边的分子显然在时间 dt 内不能到达 dS ; 同理, 在所述时间内处于该圆柱内的所有 C_i 类分子必将碰到 dS ¹⁾。当然, 在时间 dt 内其他类分子也有碰到 dS 的, 但目前我们对这些分子不感兴趣。上述斜圆柱的高度是 $C_3 dt$, 则其体积为 $C_3 dt dS$ 。再则, 由表达式(2.6 b)知道, 在物理空间单位体积内 C_i 类的分子数是 $n f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3$ 。因此, 在时间 dt 内撞击 dS 的 C_i 类的分子数是 $n C_3 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 dS dt$, 而到达 dS 的 C_i 类的

1) 在叙述这个问题时, 我们已忽略了斜圆柱内分子的碰撞效应。如果我们把 dt 取得足够小, 使得距离 $C_i dt$ 远小于平均自由程, 则忽略碰撞效应是合理的。在很稀薄的气体中, 分子的间隙比平均自由程小得多, 这是办得到的, 但在这个圆柱中仍然还保持有大量的分子。基于平衡的原因, 忽略碰撞也可证明是对的, 就是说, 在平衡态时, 当很多分子在时间 dt 内被撞进给定类的同时也有同样多的分子被撞出。然而第一个论证比较好, 因为我们希望把这里导出的一些表达式应用到在第九章中讨论的非平衡态问题。

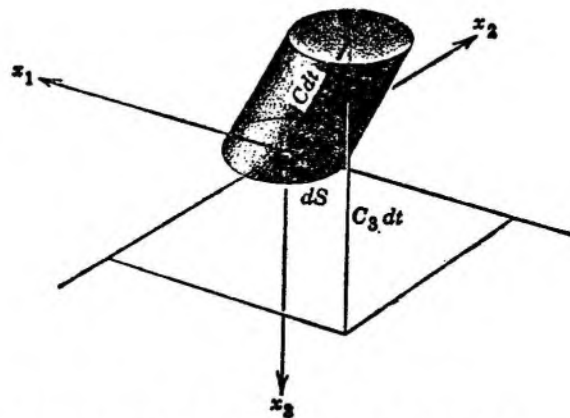


图4 在 dt 时间内碰撞 dS 的包含 C_i 类分子的斜圆柱

分子流量(单位面积单位时间的分子数)是

$$n C_3 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 \quad (3.1)$$

为了求出通过垂直于 x_1 或 x_2 轴的面积元的分子流量, 只要把 f 前边的 C_3 用 C_1 或 C_2 代替就行了。这类表达式以后是非常有用的。如果 dS 不是固壁而是一个敞开面, 表达式(3.1)也给出了 C_i 类分子通过这个面的分子流量。

现在计算入射分子作用在 dS 上的法向应力(单位面积的法向力)就很简单了。由于每个这样的分子撞击固壁时失去法向动量 $m C_3$, 因此单位面积上, 单位时间内 C_i 类入射分子失去的总法向动量是

$$n m C_3^2 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3$$

所有入射分子作用在 dS 上的法向应力 σ_{\perp} 等于所有入射分子总的法向动量损失, 对入射分子的所有类求积分, 得到法向应力为

$$\sigma_{\perp} = n m \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3$$

对 C_1 和 C_2 积分是从 $-\infty$ 到 ∞ , 而对 C_3 积分只是从 0 到 ∞ ,

这是和入射分子条件一致的。

对于反射分子可以重复前述讨论。因此我们求出所有反射分子作用在 dS 上的法向应力 σ_o 。

$$\sigma_o = nm \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3.$$

因为反射分子的 C_3 是负值，故这里对 C_3 的积分是从 $-\infty$ 到 0。

作用在固壁上的法向应力 σ 是 σ_I 和 σ_o 之和，这样我们有

$$\begin{aligned} \sigma &= nm \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 \\ &\quad + nm \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 \\ &= nm \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f dV_o \end{aligned}$$

或者鉴于方程(2.8)，

$$\sigma = nm \overline{C_3^2}.$$

至此，在整个推导中都没有做平衡假设，因此无论气体是否处于平衡，上述表达式都适用。

现在我们假设气体处于平衡，就是说，没有温度或平均速度的梯度。当然，这就意味着固壁与气体也是处于平衡的，即固壁和气体的温度相同。因为容器是静止的，分子速度 C_i 必然是完全随机的。在这些条件下，从统计上说每个方向都与其他方向相同；或者象第一章第3节所说的那样，没有优先的方向。具体地说，我们必须有 $\overline{C_1^2} = \overline{C_2^2} = \overline{C_3^2}$ 。又由于 $C^2 = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2$ ，由此得出

$$\overline{C^2} = \overline{C_1^2} + \overline{C_2^2} + \overline{C_3^2} = 3 \overline{C_3^2} \quad (3.2)$$

因为平衡时作用在壁面上的法向应力等于气体的压力 p ，借用 $p = nm$ ，我们最终可写成：

$$\boxed{\frac{p}{\rho} = \frac{1}{3} \overline{C^2}} \quad (3.3)$$

这与方程(I 3.5)¹⁾一致，而方程(I 3.5)是用比较粗糙的讨论得到的。因此根据早先的方程或根据等价方程(I 3.2)得到的结果这里还可以得到。

如果我们把法向应力定义为在气体中单位时间内通过假想面积元 dS 单位面积的动量输运，则可以直接用气体内部的压力解释前面的结果。现在可以把 σ_I 解释为在一个方向通过 dS 的动量流量引起的，而 σ_o 则是由相反方向通过 dS 的动量流量引起的，然后和前边一样得到平衡压力 p 。

如同在第一章末由计算证明的那样，整个这一节中我们都假定分子只在实际碰撞的时间才受到力。换句话说，我们假设分子的平均间隙比分子间作用力的作用范围大得多。结果，可以说分子不能“越过”气体内部的面积元 dS 而对另一边的分子作用一个力。产生这个作用力的唯一办法是分子实际通过 dS 并作一次碰撞。因此只有用动量流量来定义平衡压力才是合理的。这对用分子运动论导出完全气体的状态方程起决定作用。如果密度相当高以致分子间隙和分子间作用力的作用范围完全相当，则所谓“范德瓦尔斯力”就变得重要起来了，压力的定义以及导出的状态方程都必须相应地加以修正(参见 Jeans, 1940, 第三章)。

注意在这节里我们没有作明确假定，认为分子是按照弹子球模型彼此碰撞的。我们真正假设的全部内容：有某种周期相对短而定义不严格的碰撞过程(参考第九章第3节)。因此这个理想气体的结果不仅符合弹子球模型，而且对任何

1) 罗马数字表示章数，因此“方程(I 3.5)”表示第一章方程(3.5)。

只要是足够稀薄的气体都合适。

4. 麦克斯韦分布——平衡条件

方程(3.3)的结果是不必把 $f(C_i)$ 的形式求出而求得的。要进一步研究我们就不能再忽略这个问题。

麦克斯韦在 1860 年首先发表了平衡态气体的速度分布函数：

$$f(C_i) = f(C_1, C_2, C_3) \\ = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2) \right]$$

不幸的是，由分子运动论建立起来的这个公式，在初级讨论中出现教学上的疑难。简单的处理，就象由麦克斯韦本人所用的那样，是缺乏严格性和物理内容的；而由波耳兹曼提出的严格处理，尽管在物理上是有益的，但是既长又复杂。这里，我们打算给出简略的讨论，即按照严格处理的一般方法，但对一些细节不加证明。这些结果的详细证明以后在第九章给出。在第四章我们还要用完全不同的方法即统计力学的方法给出另一种推导。利用分子束法可以直接测量分子速度的分布，并发现它同上述公式极好地吻合。因此，（如果我们愿意的话）可以把麦克斯韦分布当成不需要理论证明的基本物理定律。从这个观点来看，应该把现在的讨论看成是一种说理性的论证。

我们的论证从考虑由于碰撞引起的给定 C_i 类分子数的变化率来进行的。每当一个该类分子与其他分子碰撞时，这个分子的速度就发生变化，于是它离开了 C_i 类，因此，这种碰撞倾向于减少所讨论的该类分子。相反，当两个分子碰撞而

其中一个得到速度 C_i ，则就有一个分子加入到 C_i 类。这种碰撞作用增加了 C_i 类分子数。气体处于平衡时，由于这两种类型的碰撞引起的 C_i 类分子的净变化必须是零，我们可以利用这个事实确定分布函数。

为了弄清这些概念，我们首先考虑任意 U_i 和 Y_i 类的两个分子之间的一般碰撞。这两类分子的速度分量分别在 U_1, U_2, U_3 到 $U_1 + dU_1, U_2 + dU_2, U_3 + dU_3$ 及 Y_1, Y_2, Y_3 到 $Y_1 + dY_1, Y_2 + dY_2, Y_3 + dY_3$ 区间内。 Y_i 类分子与 U_i 类分子的相对速度矢量用 g_i 表示，其大小为：

$$g = [(Y_1 - U_1)^2 + (Y_2 - U_2)^2 + (Y_3 - U_3)^2]^{1/2} \quad (4.1)$$

我们暂时先集中注意一个 U_i 类分子，如果我们假设为弹子球模型，则象第一章第 4 节那样，可以认为在碰撞瞬时 Y_i 类分子的中心必须处在以 U_i 类分子为中心的半径为 d 的影响球表面上(图 5)。然而，为了完全描述这次碰撞，还必须给出碰

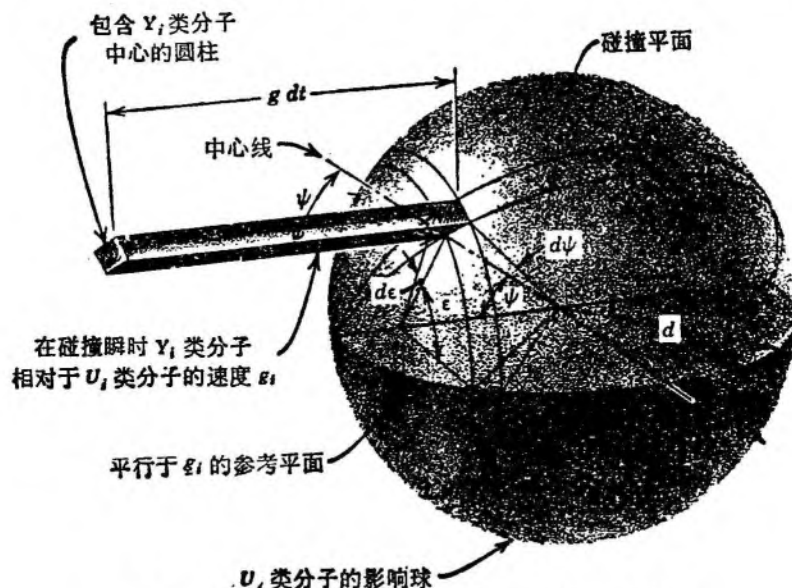


图 5 计算在 U_i 类和 Y_i 类分子间的碰撞速率的图解

撞时两个分子中心连线即所谓中心线的方向。为此需要知道两个角度。其中之一取中心线与向量 g_i 之间的锐角 ψ 比较合适。这两条线确定的平面称之为碰撞平面。如果确定了这个平面的方位，则中心线的方向就完全确定了。为此我们取碰撞平面和某个平行于 g_i 的任意参考平面之间的夹角 ε 作为第二个角。

我们现在问：中心线方向在 ψ, ε 到 $\psi+d\psi, \varepsilon+d\varepsilon$ 范围内的 U_i 和 Y_i 类分子之间的碰撞频率是什么？在这个具体的碰撞中， Y_i 类分子的中心必须处在 U_i 类分子影响球表面上由角度 $d\psi$ 和 $d\varepsilon$ 切出的小的矩形中（图5）。这个矩形面积是 $d^2 \sin \psi d\psi d\varepsilon$ 。如果要在短的时间间隔 dt 内发生一次这样的碰撞，则在这段时间的开始，这个 Y_i 类分子就必须处在以这个小矩形为底、面积元平行于 g_i 且长度等于 gdt 的斜柱体内。因为柱体的高度是 $gdt \cos \psi$ ，故其体积为 $d^2 \sin \psi \cos \psi d\psi d\varepsilon gdt$ 。现在把这种柱体和每个 U_i 类分子联系起来。在气体的单位体积中， U_i 类分子数是 $nf(U_i)dV_U$ ，其中 n 是物理空间的分子数密度，而 dV_U 和前边一样，是速度空间的体积元 $dU_1 dU_2 dU_3$ 。从而把所有与 U_i 类分子相关的斜柱体取在一起的总体积为：

$$nd^2 f(U_i) g \sin \psi \cos \psi d\psi d\varepsilon dV_U dt$$

其中心处在这个柱体集合内的 Y_i 类的分子数可用单位体积内 Y_i 类分子数即 $nf(Y_i)dV_Y$ 乘以上述表达式求得。因为上述分子的每一个都满足发生碰撞的条件，因此我们得到气体单位体积、单位时间内所指定类的碰撞数：

$$n^2 d^2 f(U_i) f(Y_i) g \sin \psi \cos \psi d\psi d\varepsilon dV_U dV_Y \quad (4.2)$$

这就是本段开始所提问题的答案。

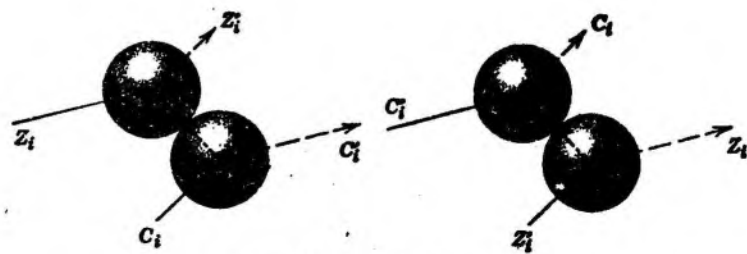
现在，我们把这个公式应用到使原先讨论的特定的 C_i 类分子减少和增加的碰撞。在讨论这个问题时，需要用特殊的方

法，把特定的减少性碰撞与相应的增加性碰撞成对地加以考虑。我们把给定的 C_i 类分子与某个其他特定的 Z_i 类分子之间发生的、而且它们的中心线在特定范围 (ψ, ε 到 $\psi+d\psi, \varepsilon+d\varepsilon$) 内的碰撞，作为典型的减少性碰撞。参与这种碰撞的两个分子以初速度 C_i 和 Z_i 开始，并以分别用 C'_i 和 Z'_i 表示的末速度离开。我们由第九章第7节碰撞动力学的详细讨论可以看出，如果 $C_i, Z_i, \psi, \varepsilon$ 给定，则 C'_i 和 Z'_i 是完全确定的。这是因为四个守恒方程（一个能量方程和三个动量方程）加上 ψ 和 ε 两个量，实际上给出了确定 C'_i, Z'_i 六个分量的六个关系式，因此可以写出

$$C'_i = C'_i(C_i, Z_i, \psi, \varepsilon) \text{ 和 } Z'_i = Z'_i(C_i, Z_i, \psi, \varepsilon) \quad (4.3)$$

我们现在考虑上述碰撞的逆碰撞，对给定碰撞之逆碰撞，其定义是这样的碰撞：(a) 初速度等于给定碰撞的末速度，(b) 具有相同的中心线方向。因此上述碰撞之逆碰撞的初速度为 C'_i 和 Z'_i ，且具有与上述碰撞相同的中心线方向。如同从第九章碰撞动力学的详细讨论中将要看到的那样，离开这个逆碰撞的分子末速度精确地等于 C_i 和 Z_i 。这就是说，逆碰撞还原了参与相应原始碰撞的分子的初速度。图6表示了碰撞同它的逆碰撞的一个例子¹⁾。这里，因为逆碰撞产生了具有速度 C_i 的分子，因此，从最初讨论的意义上来说，它就构成增加性碰撞。成对地考虑一个给定的减少性碰撞和它的逆的增加性碰撞，是因为后者的初速度可以用前者的初速度来表示[参考方程(4.3)]。如同将要看到的，这样就简化了确定 C_i 类分子数的净变化所必须的积分。这种 C_i 类分子数的净变化是由所有可能的减少性碰撞和增加性碰撞引起的。

1) 注意，逆碰撞和反碰撞不是一回事，所谓逆碰撞是以原始碰撞的末速度为其初速度，并且碰撞后分子又回到它们原先的轨道上运动。这里，在反碰撞中，其起始速度应该是 $-C'_i$ 和 $-Z'_i$ 而末速度则是 $-C_i$ 和 $-Z_i$ 。



(a) 原始碰撞 (b) 逆碰撞
图 6 碰撞和它的逆碰撞的例子

我们现在把表达式(4.2)应用于刚才讨论的这一类型的碰撞,并在图7中利用相对速度给出了说明。此图是从相对于 C_i 或 C'_i 类分子是不动的观察者的观点画出的。参考图5和表达式(4.2),可以写出单位体积、单位时间减少性碰撞数为:

$$n^2 d^2 f(C_i) f(Z_i) g \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon dV_C dV_Z$$

因为每一次减少性碰撞都有一个分子离开 C_i 类这就给出了

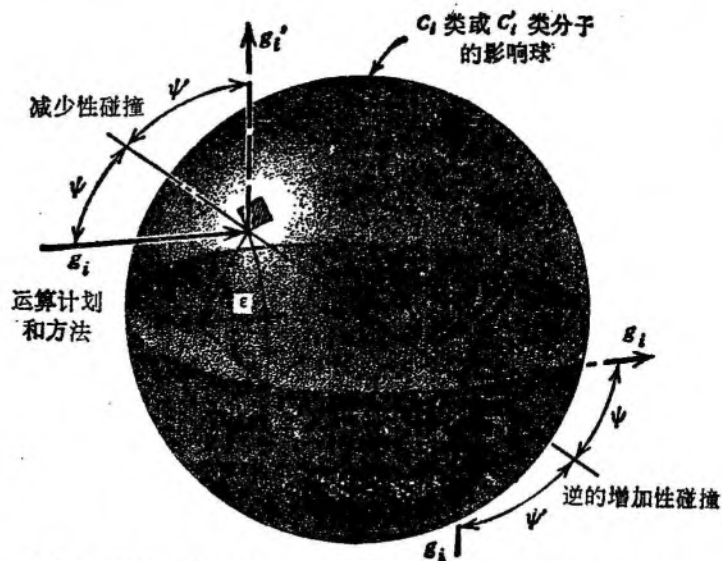


图 7 用相对速度表示的减少性碰撞和逆的增加性碰撞的细节

给定类型碰撞引起的分子迁移率。为了处理逆的增加性碰撞,我们注意到离开减少性碰撞的相对速度 g'_i 是在碰撞平面内,且 g' 的大小等于进入减少性碰撞的相对速度 g , g'_i 与中心线的夹角 ψ' 等于进入角 ψ 。对于现在的弹子球模型,我们将认为前面的论述的合理性是显然的;根据第九章第7节的考虑这可以精确地加以证明。这样,逆的增加性碰撞的进入(碰撞的)速度也就必须是 g'_i ,又因两种碰撞的中心线是相同的,则由此得出,这个速度必然处在原始碰撞的平面内,即在所取的参考坐标系中,原始碰撞和反逆碰撞的碰撞平面是一样的。这个平面的方位仍用原来定义的角度 ϵ 来确定。因此很容易看到:可以把(4.2)应用到逆的增加性碰撞,其 $d\epsilon$ 角和原始碰撞的相同。基于上述的说明,则我们写出单位体积、单位时间逆碰撞数为:

$$n^2 d^2 f(C'_i) f(Z'_i) g' \sin \psi' \cos \psi' d\psi' d\epsilon dV_{C'} dV_{Z'}$$

每一次这样的碰撞还原一个 C_i 类分子。从上述增加性碰撞数减去减少性碰撞数,并利用前边提到的 $g'=g$ 和 $\psi'=\psi$,我们得到给定类型的减少性碰撞与其逆碰撞所引起的单位体积气体内 C_i 类分子数的净变化率:

$$n^2 d^2 [f(C'_i) f(Z'_i) dV_{C'} dV_{Z'} - f(C_i) f(Z_i) dV_C dV_Z] \times g \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon \quad (4.4)$$

为了确定所有碰撞对 C_i 类分子数的总效应,必须把表达式(4.4)对所有类型的减少性碰撞积分,即固定 C_i ,对所有 Z_i 值和对所有 ψ, ϵ 值积分。在这个过程中,增加性碰撞是自动被考虑了,因为增加性碰撞已经与减少性碰撞组合成对了¹⁾。为了求出方括号中第一项的积分,必须把积分变量从 C'_i, Z'_i 变换到 Z_i, ψ 和 ϵ 。这可以从形式(4.3)的关系式把函

1) 显然,把所有增加性碰撞都计算在内了。如果有没计入的话,则它们的逆碰撞就会是减少性碰撞,因此,事实上所有碰撞都已在积分中考虑到了。

数 f 的自变量作直接代换即可。微分乘积 $dV_{C_i} dV_{Z_i} = dC_1 dC_2 dC_3 dZ_1 dZ_2 dZ_3$ 的变换也可根据这些关系式 (4.3) 得到; 这在第九章第 7 节再详细讨论。其结果表明, 我们确有 $dV_{C_i} dV_{Z_i} = dV_{C_i} dV_{Z_i}$ 。(这是称为刘维定理的一般动力学的重要结果的特殊情况。) 借助这些变换, 积分限即为: ψ 从 0 到 $\frac{\pi}{2}$, ε 从 0 到 2π (见图 5), Z_i 是遍及全部速度空间。这个结果给出气体单位体积中碰撞引起的给定 C_i 类分子数的总变化率。因为 C_i 类分子数是 $n f(C_i) dV_{C_i}$, 总变化率也可写成

$$\left\{ \frac{\partial [n f(C_i) dV_{C_i}] \right\}_{\Sigma} = \left\{ \frac{\partial [n f(C_i)] \right\}_{\Sigma} dV_{C_i}$$

令这两个表达式相等并消去共同的微分 dV_{C_i} , 最后得到

$$\left\{ \frac{\partial [n f(C_i)] \right\}_{\Sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} n^2 d^2 [f(C_i) f(Z_i) - f(C_i) f(Z_i)] g \sin \psi \cos \psi d\psi d\varepsilon dV_{Z_i} \quad (4.5)$$

这里 C_i, Z_i 理解为是由形式如 (4.3) 的方程给出的。这个表达式在第九章非平衡分子运动论的研究中起重要作用。

目前我们只对平衡气体感兴趣。在这种情况下, 每个速度类的分子数必然是常数, 即对所有的 C_i 而言, $\{\partial [n f(C_i)] / \partial t\}_{\Sigma} = 0$ 。如果 f 满足如下条件:

$$f(C_i) f(Z_i) - f(C_i) f(Z_i) = 0 \quad (4.6)$$

则方程 (4.5) 表明的就是这种情况。此刻, 我们只能说这只是平衡的充分条件。因为要使积分 (4.5) 为零并不要求被积函数为零, 而只要求积分区域的不同部分对积分的正负两项的

贡献抵消即可。然而在第九章第 4 节中将要证明, (4.6) 式也是平衡的必要条件, 也就是说, 只有满足这个条件, 积分 (4.5) 才是零。这就表明, 在平衡时, 要求所有碰撞过程的整体效应为零还不够; 还必须每个细小过程及它的逆过程各自处于平衡。

上述是细致平衡原理的特殊情况, 以后还有几处要用到它。该原理的一般形式是量子理论的结果, 而且只有在量子理论里才可对这个原理给出精确的公式化的描述 (见 Heitler, 1954, 412—414 页或 Wu 和 Ohmura, 1962, 423—424 页)。基于本书的目的可以认为: 在平衡体系中, 每个分子过程和它的逆过程, 平均来讲, 都要求以相同的速率进行。所谓给定过程的逆过程是指在各种情况下把给定过程的初始和最终条件相互交换后的过程。事实上, 这个原理不是普遍适用的 (见前面参考书), 但是它的例外情况在我们处理的过程中是无关的。

在得到方程 (4.5) 并由此得到条件 (4.6) 时, 为了简单起见, 我们曾经假设了弹子球模型。然而, 如在第九章第 3 节解释的那样, 对于任意具有球对称力场的分子, 都可以得到形式与 (4.5) 类似并在括号里包含相同项的碰撞积分。因此, 条件 (4.6) 对分子力场是球对称的任意稀薄气体都适用。

5. 麦克斯韦分布——最后结果

寻求平衡气体速度分布函数的问题现在归结为确定满足方程 (4.6) 的函数 f 。用正式的数学方法是可以解决这个问题的, 但用已知的力学知识来解决比较容易一些, 为此我们对 (4.6) 取对数并写成

$$\ln f(C_i) + \ln f(Z_i) = \ln f(C_i) + \ln f(Z_i). \quad (5.1)$$

由于碰撞使 C_i, Z_i 变到 C_i', Z_i' , 这个方程表明, 存在一个分

子速度的某种函数 $\ln f$, 要求在碰撞中两个分子的该函数之和在碰撞前后不变. 从力学上我们知道速度的四个函数具有这样的性质: 一个能量 $\frac{1}{2}m(C_1^2 + C_2^2 + C_3^2)$ 和三个动量分量 mC_1, mC_2, mC_3 . 这四个量的任意线性组合也将具有所需要的性质, 而且可以证明这就是具有如此性质的最一般的函数 (例如, 见 Kennard, 1938, 42—45 页). 因此, 方程(5.1)的一般解, 当然也是方程(4.6)的一般解为

$$\ln f(C_i) = b \frac{m}{2} (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2) + a_1 m C_1 + a_2 m C_2 + a_3 m C_3 + a_4$$

其中 b 和各个 a 都是常数. 事实上它是一个解, 可以通过把它代进(5.1)并利用力学守恒方程来证明, 也可把上述解写成:

$$\ln f(C_i) = b \frac{m}{2} [(C_1 - \alpha_1)^2 + (C_2 - \alpha_2)^2 + (C_3 - \alpha_3)^2] + \alpha_4$$

或最后写成

$$f(C_i) = A \exp \left\{ -\beta \frac{m}{2} [(C_1 - \alpha_1)^2 + (C_2 - \alpha_2)^2 + (C_3 - \alpha_3)^2] \right\} \quad (5.2)$$

这里 $A, \beta, \alpha_1, \alpha_2$ 和 α_3 是新的常数. 预料到在后面 A 和 β 将要满足的条件, 对 β 用了负号.

在(5.2)中的常数可借助于 C_i 和 $f(C_i)$ 的已知条件求出. 首先, 我们注意到在(5.2)中 $(C_1 - \alpha_1)$ 只以平方形式出现. 因此, 这个量的相应的正值和负值将以等几率出现, 并且平均值必然是零, 即 $\overline{C_1 - \alpha_1} = \bar{C}_1 - \bar{\alpha}_1 = 0$. 由此得出 $\alpha_1 = \bar{\alpha}_1 = \bar{C}_1$ 即 α_1 等于 C_1 的平均值. 对处于静止的平衡体系, 速度 C_i 是随机的, 因此 $\bar{C}_1 = 0$. 于是我们得到 $\alpha_1 = 0$, 对 α_2, α_3 有类似结果. 因此方程(5.2)化简为:

$$f(C_i) = A \exp \left[-\beta \frac{m}{2} (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2) \right] \quad (5.3)$$

为了确定剩下的两个常数 A 和 β , 我们先把(5.3)代入方程(2.7)得到二者的关系, (2.7)要求 $\int_{-\infty}^{\infty} f(C_i) dV_c = 1$, 于是给出

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(m/2)\sigma^2} dC_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(m/2)\sigma_2^2} dC_2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(m/2)\sigma_3^2} dC_3 = 1$$

这个积分是经常出现的一个一般形式的积分; 在本书末的附录中作了处理. 利用那里给出的结果, 我们得到典型积分:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(m/2)z^2} dz = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2}$$

因此由上述方程得到:

$$A = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \quad (5.4)$$

利用这个关系式, 通过对 \bar{C}_3^2 计算可以确定 β , \bar{C}_3^2 已从方程(3.2)和(3.3)得知, 等于 $\bar{C}^2/3 = P/\rho = RT = (k/m)T$. 利用方程(2.8), 把方程(5.3)和(5.4)代入(2.8), 再借助附录中的结果算出这个积分我们得到

$$\begin{aligned} \bar{C}_3^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 f(C_i) dV_c \\ &= \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_3^2 e^{-\beta(m/2)(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2)} dC_1 dC_2 dC_3 \\ &= \frac{1}{\beta m} \end{aligned} \quad (5.5)$$

令这个结果等于 $(k/m)T$, 最后给出 β 为:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (5.6)$$

由(5.4)得出 A 值为

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad (5.7)$$

把 A, β 值代入, 最后方程(5.3)为:

$$f(C_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2) \right] \quad (5.8)$$

这就是在前节开头引进的著名的麦克斯韦分布。如果我们定义

$$\Phi(C_1) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} C_1^2 \right] \quad (5.9)$$

并对其他方向也作类似定义, 则随意选取一个给定分子其速度在 C_1, C_2, C_3 到 $C_1+dC_1, C_2+dC_2, C_3+dC_3$ 范围的几率是

$f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 = \Phi(C_1) dC_1 \times \Phi(C_2) dC_2 \times \Phi(C_3) dC_3$
这个表达式的右边是三个独立几率的乘积, 而每一项都给出分子在该坐标方向上的速度分量处于指定范围的几率。各自的几率与其他方向的分量无关。(这是麦克斯韦假设的。) 如(5.9)给出的单个分量的分布函数具有高斯误差分布的曲线形式。这在图8中作了说明, 图中给出无量纲量 $\sqrt{2kT/m}$ 。 $\Phi(C_1)$ 与无量纲速度 $C_1/\sqrt{2kT/m}$ 的关系曲线。在 Φ 对 C_1 的有量纲作图中, 若 m 固定, 当 T 增加时, 则分布变宽和峰值降低。但若固定 T 而增加 m 时, 则得到相反的结果。

了解速度向量 C 的大小(即速度值, 不管方向)的分布也是有用的。为此, 我们首先把表达式

$$f(C_i) dC_1 dC_2 dC_3 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(m/2kT)(C_1^2 + C_2^2 + C_3^2)} \times dC_1 dC_2 dC_3$$

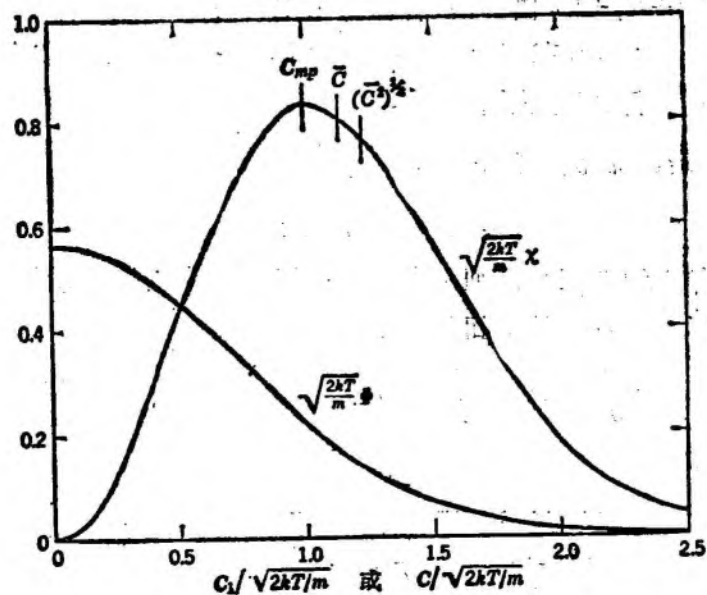


图8 分布函数 $\Phi(C_1)$ 和 $\chi(C)$

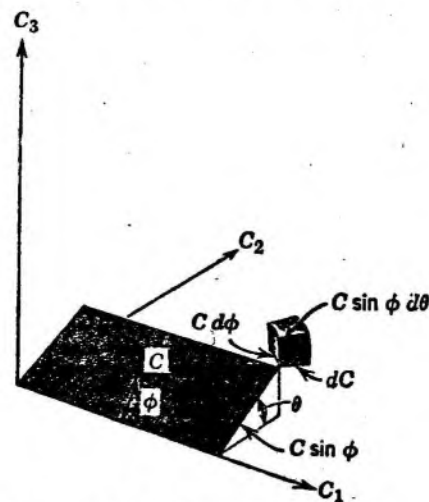


图9 速度空间中的极坐标和体积元

变换到速度空间的球坐标(图9)。因此在等式右边的“体积”元变为 $dC_1 dC_2 dC_3 = (C d\phi)(C \sin \phi d\theta) dC = C^2 \sin \phi d\phi d\theta dC$,

并且 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2$ 由 C^2 代替。重新定义左边项，这样对于给定分子，其速度在 C, ϕ, θ 到 $C+dC, \phi+d\phi, \theta+d\theta$ 范围的几率，我们得到如下表达式：

$$f(C, \phi, \theta) dC d\phi d\theta = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-(m/2kT)C^2} \times \sin\phi d\phi d\theta dC$$

对所有 ϕ 和 θ 积分，则一个给定分子具有速度值（与方向无关）在 C 和 $C+dC$ 之间的几率是：

$$\chi(C) dC = \int_0^\pi \sin\phi d\phi \int_0^{2\pi} d\theta \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-(m/2kT)C^2} dC,$$

由此得到

$$\chi(C) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-(m/2kT)C^2} \quad (5.10)$$

速度值分布函数 $\chi(C)$ 具有图 8 所示的形状。

借助于 $\chi(C)$ 可以计算几个有意义的特殊速度：

1. 最可几速度：由分布曲线最大值位置决定，借助微分很容易得到，其值是：

$$C_{mp} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \quad (5.11)$$

2. 平均速度 \bar{C} ，可由下式得到

$$\bar{C} = \int_0^\infty C \chi(C) dC$$

利用附录中的积分，我们得到

$$\bar{C} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \cong 1.13 C_{mp} \quad (5.12)$$

3. 均方根速度，由下式得到

$$\bar{C}^2 = \int_0^\infty C^2 \chi(C) dC$$

其结果是

$$(\bar{C}^2)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \cong 1.22 C_{mp} \quad (5.13)$$

这个结果和前面方程(3.3)的结果相当是理所当然的。

上述速度值在曲线 $\chi(C)$ 上的相应位置表示在图 8 中。也可以把它们和音速 $a = (\gamma kT/m)^{1/2}$ 进行比较。对于单原子气体 ($\gamma = \frac{5}{3}$)， $a \cong 0.91 C_{mp}$ ，因此音速和上述分子的速度具有相同量级。所有这些速度都是随着 T 的增加而增加，并且随着 m 增加而减少。

练习 5.1 分子量为 M 的单一组元完全气体贮藏在容器中，且处于压力是 p 、温度为 T 的平衡态。气体通过容器壁面上面积为 A 的小圆孔向真空逃逸。假定下列理想条件：(1) 容器在小孔附近的壁厚可以忽略且是平的。(2) 小孔的直径比平均自由程小得多，但比分子直径大得多。

- 试证明单位面积、单位时间从小孔逸出的分子数是 $n\bar{C}/4$ 。
- 使用(且仅使用) $p, T, \hat{M}, A, \hat{R}$ 求出质量流出速度的表达式。
- 证明逸出分子的平均动能比容器内分子平均动能大，其比值为 $4/3$ 。你能给出这一结果的物理解释吗？

练习 5.2 考虑质量为 m 处于平衡态的分子气体，其温度为 T 。设 C_t 是平行于一个坐标平面的分子速度分量的大小。

- 试求分子速度分量在 C_t 到 C_t+dC_t 范围内的分子分数的表达式，并校核：把这个表达式对所有分子积分等于 1。
- 证明

$$\frac{(C_t)_{mp}}{C_{mp}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}, \quad \frac{\bar{C}_t}{\bar{C}} = \frac{\pi}{4}, \quad \left(\frac{\bar{C}_t^2}{\bar{C}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$$

练习 5.3 仍考虑质量 m 的分子气体，温度为 T ，处于平衡态。

- 试求动能 $\epsilon = \frac{1}{2} m C^2$ 在 ϵ 到 $\epsilon+d\epsilon$ 范围的分子分数的表达式。

(b) 试证明

$$\epsilon_{mp} = \frac{1}{2}kT \text{ 和 } \bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$$

(c) 如果把误差函数(已制成表的函数)定义为

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds$$

证明其动能等于或大于特定值 ϵ 的分子分数是

$$1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\epsilon}{kT}} e^{-\epsilon/kT} - \text{erf}\left(\sqrt{\frac{\epsilon}{kT}}\right)$$

(d) 计算分子动能小于平均动能十分之一的那些分子所具有的能量占分子运动总动能的百分比是多少? (不要企图将这些积分积出来, 只能用一个适当的无穷级数代替并只保留前两项即可.)

答案: 0.24%

6. 碰撞速率和平均自由程

我们现在能够对分子碰撞频率和平均自由程进行修正计算。第七章处理化学反应速率的碰撞理论时, 这些结果将是非常有用的。应记住这点, 用考虑气体混合物的两种不同分子组元 A 和 B 之间的碰撞, 我们这里将把上述有关碰撞的讨论稍加推广。(该混合物也可能包含其它组元, 但暂时还不关心这些。) 我们再次假设弹子球模型, 这节所给出的公式具体地都要受这个模型的限制。

弹子球型的 U_i 类和 Y_i 类分子之间的碰撞频率表达式 (4.2) 很容易推广到不同组元之间的碰撞。这个推导是很明显的, 因此, 我们把其细节留给学生自己完成。在推广的表达式中, 用 $f_A(C_i)$ 代替 $f(U_i)$, 其中 f_A 是组元 A 的分子速度分布函数, C_i 表示这个具体组元的分子的任意速度。类似地用 $f_B(Z_i)$ 代替函数 $f(Y_i)$, 其中 Z_i 是组元 B 的分子速度。我们用平均直径 $d_{AB} \equiv (d_A + d_B)/2$ 代替同组元情况下的共同

直径 d , 其中 d_A 和 d_B 是这两个组元分子的直径。对于单位体积气体中组元 A 的 C_i 类分子与组元 B 的 Z_i 类分子之间的碰撞频率, 其结果为如下表达式:

$$n_A n_B d_{AB}^2 f_A(C_i) f_B(Z_i) g \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon dV_C dV_Z \quad (6.1)$$

这里 n_A, n_B 是这两个组元的分子数密度, g 是相对速度

$$g = [(Z_1 - C_1)^2 + (Z_2 - C_2)^2 + (Z_3 - C_3)^2]^{1/2} \quad (6.2)$$

当只存在一种组元时, 表达式 (6.1) 就同表达式 (4.2) 一致。虽然这里我们不研究详细过程, 但可以证明 (见 Jeans, 1940, 114—115 页): 在气体混合物处于共同的平衡温度时, 则混合物中的每个组元各自服从麦克斯韦分布。当用方程 (5.8) 代替上述各个 f 时, 则我们取代 (6.1) 得到如下表达式:

$$n_A n_B \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} d_{AB}^2 g e^{-(1/2kT)(m_A C^2 + m_B Z^2)} \times \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon dC_1 dC_2 dC_3 dZ_1 dZ_2 dZ_3 \quad (6.3)$$

其中 $C^2 = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2$, $Z^2 = Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2$, 并且将速度空间的体积元 dV_C 和 dV_Z 明确地写了出来。

现在, 我们想要确定组元 A, B 之间分子碰撞的总频率。为此, 必须把表达式 (6.3) 对两个组元的全部中心线方向和全部速度类积分。对(确定中心线方向的角度) ψ 和 ϵ 的积分比较简单并且可以直接算出; 但我们推迟作这些积分, 因为在以后的讨论中还要用到一些中间表达式。另一方面, 由于 C_i 和 Z_i 的分量在 g 中以复杂形式出现, 因此对速度类积分是困难的。

为了克服这个困难, 我们把积分变量从分子本身的速度分量转换为相对速度和质心速度分量。分子 B 相对分子 A 的速度 g_i 的 x_1 方向分量是

$$g_1 = Z_1 - C_1 \quad (6.4)$$

类似得到其他方向分量。一对分子的质心的 x_1 方向坐标是

$$x_c = \frac{m_A x_{A1} + m_B x_{B1}}{m_A + m_B}$$

把这个表达式微分,得到质心速度 W_1 的 x_1 方向分量

$$W_1 = \frac{m_A C_1 + m_B Z_1}{m_A + m_B} \quad (6.5)$$

由方程(6.4)和(6.5),我们很容易得到

$$C_1 = W_1 - \frac{m_B}{m_A + m_B} g_1, \quad Z_1 = W_1 + \frac{m_A}{m_A + m_B} g_1 \quad (6.6)$$

(6.6) 和其他坐标方向的相应方程给出所要求的变换。借助这些方程我们可以写出:

$$m_A C_1^2 + m_B Z_1^2 = (m_A + m_B) W_1^2 + \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} g_1^2$$

把每个分量的这类方程进行合并,并定义折合质量

$$m_{AB}^* = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (6.7)$$

我们求得(6.3)的指数因子中出现的和式为

$$\frac{1}{2} m_A C^2 + \frac{1}{2} m_B Z^2 = \frac{1}{2} (m_A + m_B) W^2 + \frac{1}{2} m_{AB}^* g^2 \quad (6.8)$$

将微分进行变换,在 x_1 方向上我们有

$$dC_1 dZ_1 = \frac{\partial(C_1, Z_1)}{\partial(W_1, g_1)} dW_1 dg_1 \quad (6.9)$$

这里,由(6.6)得到变换的雅科毕式为

$$\frac{\partial(C_1, Z_1)}{\partial(W_1, g_1)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial C_1}{\partial W_1} & \frac{\partial C_1}{\partial g_1} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial W_1} & \frac{\partial Z_1}{\partial g_1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 - \frac{m_B}{m_A + m_B} & \\ \frac{m_A}{m_A + m_B} & 1 \end{vmatrix} = 1 \quad (6.10)$$

对其他方向相应的结果也成立。借助这些关系可把表达式(6.3)改写成

$$n_A n_B \frac{(m_A m_B)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} d_{AB}^2 g \exp \left\{ -\frac{1}{2kT} [(m_A + m_B) W^2 + m_{AB}^* g^2] \right\} \\ \times \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon dW_1 dW_2 dW_3 dg_1 dg_2 dg_3 \quad (6.11)$$

下一步是把新的速度空间中的 W_i 和 g_i 的每个体积元用如下关系式从笛卡尔坐标变换到球坐标(参考第5节)

$$dW_1 dW_2 dW_3 = W^2 \sin \phi_W d\phi_W d\theta_W dW \quad (6.12)$$

$$dg_1 dg_2 dg_3 = g^2 \sin \phi_g d\phi_g d\theta_g dg$$

因为被积表达式现在已变换成各自积分变量的函数的乘积形式,用这个变换很容易完成所需要的积分。

先对所有可能的质心速度积分。为此我们分别对 ϕ_W (0 到 π), θ_W (0 到 2π), W (0 到 ∞) 积分。(对 W 的积分要利用附录给出的积分。) 最终得到表达式:

$$n_A n_B \left(\frac{m_{AB}^*}{2\pi kT} \right)^{3/2} d_{AB}^2 g^3 e^{-(m_{AB}^*/2kT)g^2} \\ \times \sin \phi_g \sin \psi \cos \psi d\psi d\epsilon d\phi_g d\theta_g dg \quad (6.13)$$

要得到所有可能的质心速度显然必须考虑两种分子组元的全部可能的绝对速度。事实上,上述积分包含了两个组元的所有可能速度。因此,表达式(6.13)可以解释为单位体积气体中组元 A 全部分子和组元 B 全部分子间的碰撞频率。其碰撞分子相对速度在 g, ϕ_g, θ_g 到 $g+dg, \phi_g+d\phi_g, \theta_g+d\theta_g$ 范围,中心线方向在 ψ, ϵ 到 $\psi+d\psi, \epsilon+d\epsilon$ 范围。所谓给定组元的“全部”分子指的是该组元分子的绝对速度的全部类。这与原先表达式(6.1)中考虑有限速度类是截然不同的。

现在对 ϕ_g (从 0 到 π) 和对 θ_g (从 0 到 2π) 积分来考虑相对速度的所有可能方向(而不是量值)。为了得到今后要用的表达式,我们还要对 ϵ 积分(从 0 到 2π)来部分地考虑中心线的可能方向。因此我们得到单位体积气体中组元 A 的所有

分子和组元 B 的所有分子之间的碰撞频率表达式, 当碰撞分子的相对速度在 g 到 $g+dg$ 范围, 中心线处在角度为 ψ 到 $\psi+d\psi$ (由相对运动方向算起) 范围时, 为

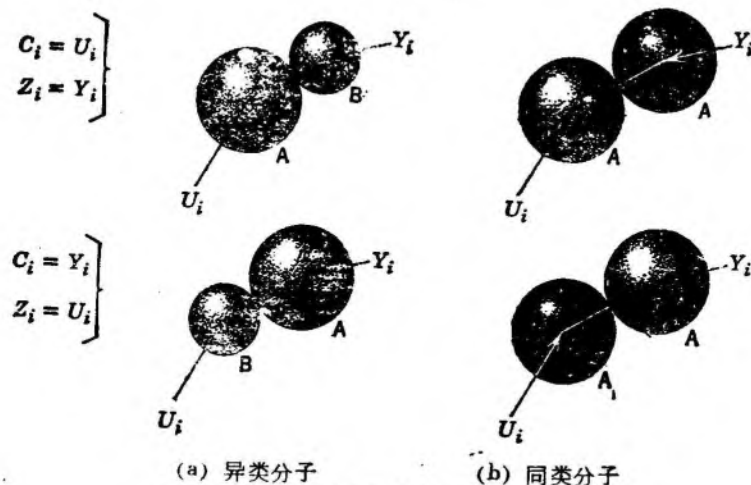
$$8\pi^2 n_A n_B \left(\frac{m_{AB}^*}{2\pi kT} \right)^{3/2} d_{AB}^2 g^3 e^{-(m_{AB}^*/2kT)g^2} \times \sin\psi \cos\psi d\psi dg \quad (6.14)$$

这个表达式在第七章化学反应速率的碰撞理论的推导中还要使用。

最后, 单位体积气体中组元 A 和 B 的分子之间的总碰撞频率, 可根据对 ψ (从 0 到 $\frac{\pi}{2}$) 和 g (从 0 到 ∞) 的积分得到。这个所谓双分子碰撞速率用 Z_{AB} 表示, 结果是

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_{AB}^*} \right)^{1/2} \quad (6.15 a)$$

方程(6.15 a)象现在这样通常不能从形式上用 A 代替 B , 以得到在给定组元 A 内的相互碰撞速率。在从原始表达式(6.1)得到上述结果所必须完成的积分中, 如同已指出的那样, 我们曾对两个碰撞体的全部速度类求和。如果我们考虑两个具体的速度类 U_i 和 Y_i , 不管哪个组元具有哪个速度, 则具有这样速度的分子间的碰撞, 在求和中一共要出现两次, 一次是 $C_i=U_i, Z_i=Y_i$, 和一次是 $C_i=Y_i, Z_i=U_i$ 。在异类分子的碰撞中, 这是两种不同情况, 然而在同类分子的碰撞中, 它们是相同的, 也就是说, 交换分子的速度并不提供不同的碰撞。图 10 说明了这个问题, 其中 (b) 只是人为地用了不同的阴影强度方法, 才使我们能够认出两个碰撞体已经作了交换。没有这种人为的方法, 这个交换是不能辨别的, 因此也是没有意义的。如果把上述分析用于同类分子, 我们就会把每次碰撞算成了两次。因此要得到给定的同类组元的碰撞速



(a) 异类分子 (b) 同类分子
图 10 异类和同类分子的碰撞对的交换

率, 我们必须把这个积分结果除以 2。若把双分子碰撞速率(6.15 a)改写, 例如写为:

$$Z_{AB} = \frac{n_A n_B}{\sigma} d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_{AB}^*} \right)^{1/2} \quad (6.15 b)$$

其中 σ 是对称因子, 异类分子 ($B \neq A$) $\sigma=1$, 同类分子 ($B=A$) $\sigma=2$, 这样同一个公式可以对两种情况都适用。应该注意, 当把这个结果应用到同类分子时, 折合质量 m_{AB}^* 并不能转变为分子的质量, 而应该是 $m_{AA}^* = m_A m_A / (m_A + m_A) = m_A / 2$ 。

练习 6.2 给出了这段概念的应用, 它可以帮助理解本段内容。

上述结果可以用来确定平均自由程如下: 在方程(6.15a)中 Z_{AB} 包含的每次碰撞, 对于与另一个组元(譬如说 B) 碰撞的某组元(譬如说 A) 的一个分子来说, 它走完一个自由程。因此, 可把公式(6.15b), 其中 $\sigma=1$, 解释为单位体积气体中组元 A 的 n_A 个分子在单位时间内通过和组元 B 分子碰撞所

走完的自由程数。对于同类分子，每次碰撞经历了该组元分子的两个自由程。因此为了求出单位时间内组元 A 的 n_A 个分子与同组元之其他分子碰撞的自由程数，必须在方程 (6.15 b) 右边乘上 2。其效果相当于消去在 $A \equiv B$ 时公式中引进的因子 $\sigma = 2$ 。因此，对每种情况最终结果都相同。这样我们可以写出通用的表达式：

$$n_A n_Y d_{AY}^2 \left(\frac{8 \pi k T}{m_{AY}^*} \right)^{1/2}$$

该式给出单位体积气体中组元 A 的 n_A 个分子通过与某一组元 Y 碰撞所走完的自由程数，无论 Y 是组元 A 本身还是其他组元，这个式子都是对的。把前述结果除以 n_A 可以得到 n_A 个分子中的一个分子在单位时间内经历的自由程数目，即

$$\theta_{AY} = n_{AY} d_{AY}^2 \left(\frac{8 \pi k T}{m_{AY}^*} \right)^{1/2}$$

因为这个方程对任何目标组元 Y 都成立，所以一个 A 组元分子同复杂混合气体的所有组元碰撞，在单位时间内所经历的自由程数目可由上式求和得到，即

$$\begin{aligned} \theta_A &= \sum_Y \theta_{AY} = \sqrt{8 \pi k T} \sum_Y \frac{n_Y d_{AY}^2}{\sqrt{m_{AY}^*}} \\ &= \sqrt{8 \pi k T} \sum_Y n_Y d_{AY}^2 \sqrt{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_Y}} \end{aligned}$$

这里对混合物的所有组元求和。一个 A 组元分子在单位时间内走过的平均距离是 [见方程 (5.12)]

$$\bar{C}_A = \sqrt{8 k T / \pi m_A}$$

由此得出，一个自由程的两端间的平均距离，即组元 A 的分子平均自由程是

$$\lambda_A = \frac{\bar{C}_A}{\theta_A} = \frac{1}{\pi \sum_Y n_Y d_{AY}^2 \sqrt{1 + (m_A/m_Y)}} \quad (6.16)$$

当只有一种组元出现时，这个方程就化简为：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

这就是前边引用过的方程 (I 4.3 a)，不过当时没有加以证明。

练习 6.1 在温度 300°K 、质量密度 2×10^{-3} 克/厘米³ 的氩气 (分子量 $\cong 40$) 中进行测量的结果，给出粘性系数 2100×10^{-7} 克/厘米·秒。(这些值不是严格精确的，是为了使计算容易起见做了小的变动。) 试计算成对氩分子之间的碰撞速率。

答案： 1.14×10^{20} / 厘米³·秒。

练习 6.2 (a) 考虑单组元分子组成的气体，分子质量为 m ，直径为 d ，数密度为 n ，温度为 T 。试写出单位体积、单位时间双分子碰撞速率 Z 的表达式。

(b) 考虑由组元 A 和 B 两种分子构成的气体，其质量分别为 m_A 和 m_B ，直径为 d_A 和 d_B ，数密度为 n_A 和 n_B ，并处于温度 T 下。试求单位体积、单位时间内所有类的双分子碰撞的总速率 Z 的表达式。

(c) 如果两个组元相同，且总数密度不变，试证明 (b) 的结果化简为 (a) 的结果。

练习 6.3 这个练习为的是复习第一、二章中很多概念和处理方法。考虑一种气体，其分子是在无摩擦的平面上滑动的扁平的圆盘 (例如象在无摩擦的弹子台上滑动的一种筹码那样)。假设这些分子表现出与二维运动相符的类似于弹子球模型的性质。假定该气体遵守状态方程 $p/\rho = RT$ ，这里 p 是单位长度上的力， ρ 是单位面积上的密度。试求如下结果：

(a) 利用第一章第 3 节的方法，求出 p, ρ, \bar{C}^2 之间关系式，并校核能量分配原理是否成立。

(b) 利用第一章第 4 节的方法，求出平均自由程的近似表达式。

(c) 求出平衡时的速度分布函数。(或者利用第二章第4节和第5节的论证,或者利用三维分布函数的函数形式加上某些推理。)确定 \bar{C} 和 \bar{C}^2 并与(a)的结果比较。

(d) 利用本节方法求出异类分子的双分子碰撞速率。)当仅存在一种组元时,计算平均自由程 λ , 并与(b)的结果比较。

7. 化学平衡和质量作用定律

前几节我们假定讨论的所有气体混合物在化学上是惰性的,因此,在发生碰撞时分子结构没有变化。这一节我们从分子运动论的观点扼要地讨论反应(化学反应)气体混合物的平衡条件。以后我们还要用完全不同的方法,更广泛地处理这个问题。

为了形成概念,这里用具体反应即碘化氢的离解反应来提出问题。描写这个反应的化学公式或化学方程是:



化学符号前边的(使方程保持“平衡”的)数称为化学计量系数。这个方程表示这样的事实:要 H_2 和 I_2 各生成一个分子(或克分子),必须消耗2个分子(或克分子)HI。在任何平衡体系中,正向(→)和逆向(←)反应是同时且连续进行的。表面看来不变的平衡态,体现了正逆两个方向之间的动平衡。在时间平均基础上,平衡混合物的每一组元都有确定的比例,自然我们希望知道这些比例是什么。

要使气体发生反应,最低限度的要求是反应的分子必须彼此碰撞。常常还要进一步要求这些分子必须具有比平均能量大得多的能量,但这后一个要求目前我们不去考虑。让我们首先考虑正反应。要HI发生分解,必须有两个HI分子的双分子碰撞。我们假设在这些碰撞中有某一部分将发生反应,究竟多大一部分则可能与温度有关。因此单位体积、单位

时间的反应碰撞数正比于相应的双分子碰撞速率。用方程(6.15b)求这个碰撞速率,于是我们可以写出:

$$\left. \begin{array}{l} \text{单位体积单位时间的} \\ \text{分解碰撞数} \end{array} \right\} = k_f(T) n_{\text{HI}}^2 \quad (7.2)$$

其中 $k_f(T)$ 是与温度和分子的物理性质有关的系数。分解碰撞数表达式必须依赖HI分子数密度的平方。这可直接根据基本原理论证:如果我们加倍HI分子数,显然加倍了在将要发生碰撞的那个地方找到HI的机会,而且如果已有一个分子在那里的话,那么同样加倍了另一个分子也在那里的机会。

要使形成HI的反应(即逆反应)发生,则必须要一个氢分子和一个碘分子之间发生双分子碰撞。基于如前关于反应碰撞的同样假设,再借助方程(6.15b),我们可以写成:

$$\left. \begin{array}{l} \text{单位体积单位时间的} \\ \text{生成碰撞数} \end{array} \right\} = k_b(T) n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2} \quad (7.3)$$

其中 $k_b(T)$ 是与逆反应相应的系数。

为了保持平衡,分解碰撞数(7.2)必须恰好等于生成碰撞数(7.3)。令这两个表达式相等,求得关于平衡时数密度的特殊值(用*表示)的下述关系:

$$\frac{n_{\text{H}_2}^* n_{\text{I}_2}^*}{n_{\text{HI}}^{*2}} = \frac{k_f(T)}{k_b(T)} = K(T) \quad (7.4)$$

这就是著名的质量作用定律的特殊情况,这个公式是在1867年由挪威科学家古尔德伯格和瓦艾吉首先得到的。这个公式通常是用单位体积的克分子浓度(对任意组元Y,单位体积克分子浓度用[Y]表示)写出的。因为 $n_Y = \hat{N}[Y]$, 其中 \hat{N} 是阿弗伽德罗常数,在这种情况下我们有:

$$\frac{[\text{H}_2]^* [\text{I}_2]^*}{[\text{HI}]^{*2}} K_c(T) \quad (7.5)$$

其中 $K_c(T)$ 是用浓度表示的平衡常数。所以把它称为“常数”是因为：通常是在一个固定温度下用实验方法研究反应平衡，实际上它是 T 的函数。

方程(7.5)本身为三个量 $[\text{H}_2]^*$, $[\text{I}_2]^*$, $[\text{HI}]^*$ 提供解答是不够的，还需要两个补充方程。在这种情况下，所需的两个补充方程可由以下事实给出：反应不能改变体系中氢原子和碘原子的总数。表示这个事实的方程是：

$$\begin{aligned} [\text{HI}]^* + 2[\text{H}_2]^* &= \frac{n_{\text{H}}}{\hat{N}} \\ [\text{HI}]^* + 2[\text{I}_2]^* &= \frac{n_{\text{I}}}{\hat{N}} \end{aligned} \quad (7.6)$$

其中 n_{H} , n_{I} 是单位体积中氢原子和碘原子的总数，不管它们是在纯组元中还是碘化氢中出现都包括在内。在任何具体问题中，它们的值大概是已知的或能从给定条件计算出来。

从上述方程我们可以确定，例如在常温和常容下增加(譬如说) H_2 对平衡的影响。如果氢不反应，则方程(7.5)左边 H_2 将增加，这就要破坏在常温 T 时的方程。要使这个等式继续成立的唯一办法是使某些加进的 H_2 同已有的碘发生反应，形成附加的 HI 。这样将减少 $[\text{H}_2]$ 和 $[\text{I}_2]$ ，并增加 $[\text{HI}]$ 直到等式(7.5)满足为止。这些变化是与方程(7.6)是一致的(的确如此)，其中 n_{H} 由于加进 H_2 应该增加，而 n_{I} 保持不变。

借助关系式

$$p_Y^* = n_Y kT = [Y]^* \hat{R}T$$

用平衡分压 p_Y^* 代替平衡浓度，可以改写方程(7.5)。这里假设混合物中每种气体都具有完全气体性质。通常遇到的典型结果是

$$\frac{p_{\text{H}_2}^* p_{\text{I}_2}^*}{p_{\text{HI}}^{*2}} = K_c(T) = K_p(T) \quad (7.7)$$

也可得到其他等价的结果，但这里我们不研究它们了。把方程(7.5)推广到包含大量化学组元的较复杂的化学反应并不困难。然而，我们要把这个问题放到下一章，在那里，我们用化学热力学方法给出另一种推导。

上述推导并未给出函数 $K_c(T)$ 的具体表达式。的确，用纯动力学方法推导这个具体表达式是不可能的，因为这个推导必须知道一个给定碰撞将会产生反应的几率，而这个几率根据纯理论办法是得不到的。幸好，用其他更有威力的方法可以处理平衡状态问题，这个方法在其本身限定的范围内能够给出较完善的结果。我们把这些方法留到下两章讨论。

练习 7.1 讨论在单位体积中装有按化学方程(7.1)反应的氢和碘的气体混合物。在 $T=675^\circ\text{K}$ ，用化学方法测得平衡成分的组成是 9.664 克分子 HI ，0.168 克分子 H_2 ，0.168 克分子 I_2 。若在体积和温度保持不变的情况下，在混合物中加进 1 克分子 I_2 ，试求再建之平衡后，其成分如何？

参 考 文 献

- Heitler, W., 1954, *The Quantum Theory of Radiation*, Oxford University Press.
 Jeans, J., 1940, *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge University Press.
 Kennard, E. H., 1938, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill.
 Wu, T.-Y., and T. Ohmura, 1962, *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall.

第三章 化学热力学

1. 引言

在这一章里我们暂时放弃分子的方法，引进化学热力学的某些概念。化学热力学正如所有的热力学一样，是讨论宏观物质，即不涉及它的详细的分子结构。与分子运动论不同，分子运动论能够给出关于化学反应速率的某些资料，而化学热力学只能给出最终的平衡条件。然而在这限制范围内，它给出了更完全而满意的结果——例如，它告诉我们平衡常数和温度的依赖关系的某些知识。正如热力学一样，结果中总包含着一些量，例如比热，它不能够从热力学本身得出而常常要靠测量得到它们。只有当我们在第四章转向统计力学的分子考虑时，我们才有可能根据基本的分子模型求得所有的总体性质。

研究化学热力学有两种稍许不同的方法：(1)最初由吉布斯 (J. Willard Gibbs) 于十九世纪后半期在美国研究出来的经典方法，和 (2) 大约从 1920 年开始由戴唐德 (De Donder)，普里高京 (Prigogine)，和他们在比利时的同事们首创的更新近的不可逆或非平衡热力学方法。这里我们遵循第二种方法，大体像 Prigogine (1961) 那本杰出的书中论述的那样。(也见 Prigogine 和 Defay, 1954, 及 Van Rysselberghe, 1963.) 这一方法在简单阐述化学热力学的同时也还提供了我们以后工作中需要的不可逆热力学的某些概念。大多数课本都采用经典方法，想来同学们迟早必将熟悉这一方法，对此目的有用的书籍是：Zemansky (1957)，Rossini (1950) 和 Denbigh

(1963) 的著作。我们假设读者熟悉经典热力学的基本概念和结果，但是对化学热力学或者是非平衡热力学的概念不怎么熟悉。

2. 热力学体系和平衡种类

热力学方法的应用需要选择一种热力学体系。体系是为宏观尺度的包壳把外界隔开的任意物质。包壳可以是任意封闭的数学上的表面；它不必是固壁。按照能量(热和功)及物质通过包壳可能发生的变换情况，能够对体系作出有效的分类。

- (1) 孤立体系 与外界既不交换能量也不交换物质。
- (2) 封闭体系 交换能量但不交换物质。
- (3) 开体系 既交换能量也交换物质。

在这一章里我们主要涉及孤立体系或封闭体系。仅当需要时才推广到开体系。

经典热力学所涉及的是平衡体系。在这里考虑三种不同类型的平衡是有益的。

(1) 当体系内部或体系与其外界之间没有非平衡的力时存在力学平衡。体力不存在时就意味着体系内部压力均匀。

(2) 当体系的各部分处于同一温度并且这一温度与外界温度一样时存在热平衡。

(3) 当体系化学成分没有自发地变化趋势(不管多么缓慢)时存在化学平衡。

当三种平衡条件同时满足时，我们说体系处于热力学平衡态。这样一个完全平衡的状态可以用不随时间变化的宏观坐标(即状态变量)来描写。经典热力学只能对热力学平衡态作出预言；它一点也不能告诉我们关于过程发生的速率。当一过程用经典热力学来刻划时，它必须被看作是由一系列热

力学平衡态所组成，即过程进行得无限缓慢。这样的过程一定是可逆的。

在自然界中我们必须处理由一系列非平衡态所组成的不可逆过程。为了具体做到这一点，我们必须用其他一些概念来补充经典热力学的概念。对于力学或者热非平衡的体系，我们通常是将体系分成大量的子体系，子体系相对原体系是无限小的，但相对于介质的分子结构仍具有宏观尺寸。通过假定每个子体系内部处于局部平衡（但不一定与周围子体系处于平衡），我们可以对各子体系应用平衡热力学和状态变量的概念。于是通过积分，便可给出整个非平衡体系性状的图案。这就是我们通常在气体动力学和热传导问题上的作法——事实上，这一作法是这样的成功，以至于我们很少怀疑它。（事实上，这一方法的适用范围是在任何一般意义下尚待阐明的一个微妙的问题。针对非平衡气体，我们将在第九章和第十章详述此方法的微观基础。）

当我们描写化学非平衡的体系时，必须采用稍许不同的方法。我们这里将假定体系处于力学平衡和热平衡，因此体系在空间上是均匀的。假定体系有确定的体积 V ，因为体系处于力学平衡和热平衡，我们可以对它指定确定的压力 p 和温度 T ；此外，也因为体系均匀，它的成分可通过给出每种化学组元 X_i 的克分子数 \mathcal{N}_i 来确定。（我们只是假定整个体系单相的，即气相。）于是，具有 l 种化学组元体系的热力学状态可通过给定 $p, V, T, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_l$ 诸值而完全确定。与平衡热力学情形类似，我们假定上述诸变量并不独立，而由如下形式的状态方程联系着：

$$p = p(V, T, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_l) \quad (2.1)$$

与此相一致，我们也假定可由同样形式的关系给出体系的内能 E 和熵 S 。

以上的描述对化学非平衡体系是适用的，它只是假定了力学平衡和热平衡。

在化学状态的变化过程中，决定化学成分的克分子数 \mathcal{N}_i 将发生变化。一般来说，对于给定体系的一组给定条件 p, V, T ，存在一组使体系处于化学平衡因而处于热力学平衡的 \mathcal{N}_i 值（见第二章第 7 节）。方程 (2.1) 是联系处于非平衡的体系各状态性质的，若将各 \mathcal{N}_i 的平衡值代入 (2.1)，则显然必须还原到热力学的方程。为了确保上述要求得到满足，我们作如下假设，并将在下面举例说明：

化学非平衡体系的任一性质作为其他两个性质及全部 \mathcal{N}_i 的函数的状态方程，与该体系在热力学平衡时的相应方程形式相同。

上述假设立即告诉我们，如何由完全平衡体系的已知关系来得到化学非平衡体系的状态关系。例如，对处在热力学平衡的热完全气体的混合物，根据道尔顿分压律，我们可以写出

$$p = \frac{1}{V} \sum_i \mathcal{N}_i^* \hat{R}T \quad (2.2)$$

其中克分子数 \mathcal{N}_i^* 是由例如方程 (II 7.5) 和 (II 7.6) 用 \mathcal{N}_i^*/V 代替 $[X_i^*]$ 而得到的平衡值。为了表示化学非平衡时体系的压力，上述假设只要求我们去掉星号，于是对于非平衡情形，我们得到：

$$p = \frac{1}{V} \sum_i \mathcal{N}_i \hat{R}T \quad (2.3)$$

当 \mathcal{N}_i 取特定的平衡值时，这一方程显然还原为平衡关系 (2.2)，这就是说，方程 (2.2) 可看作是更一般的方程 (2.3) 的特殊情形。

显然,上述假设对保证关系式在平衡情况下具有所要求性质还没有充分利用数学上的各种可能。例如,可在(2.1)右端乘以一个当 $\mathcal{N}_i = \mathcal{N}_i^*$ 时等于1的因子。经验指出这并非事实,只要仅存在化学非平衡,则上述假设就是一个很好的假设。当其他类型的非平衡同时发生时,该假设不总是成立的。在本章中,我们将根据以上概念确定克分子数的平衡值,即用热力学导出质量作用定律。但稍后我们将恰如其分地利用它们来处理非平衡体系。

3. 质量守恒

在本章主要处理封闭体系,它所含的总质量是不变的。但是如果化学非平衡存在,则各组元的数量将发生变化。这些变化是由如第二章第7节给出的碘化氢离解反应那样的化学方程所控制的:



正如先前所解释的,这个方程的意义是 HI, H₂ 和 I₂ 的克分子数按照比例 -2: +1: +1 发生变化。如果只有这一个反应发生,我们就可以写出无穷小的改变 $d\mathcal{N}_i$,

$$d\mathcal{N}_{\text{HI}}:d\mathcal{N}_{\text{H}_2}:d\mathcal{N}_{\text{I}_2} = -2: +1: +1$$

所以我们可以引进一个公共的无穷小比例因子 $d\xi$, 使得

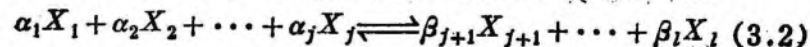
$$\frac{d\mathcal{N}_{\text{HI}}}{-2} = \frac{d\mathcal{N}_{\text{H}_2}}{+1} = \frac{d\mathcal{N}_{\text{I}_2}}{+1} = d\xi$$

或

$$d\mathcal{N}_{\text{HI}} = -2 d\xi, \quad d\mathcal{N}_{\text{H}_2} = +1 d\xi, \quad d\mathcal{N}_{\text{I}_2} = +1 d\xi$$

这样引进的量 ξ 被叫做反应的进行度。它的好处是仅利用一个变数就可以掌握各组元克分子数变化的情况。

包含 l 个组元 X_i 的任意反应的化学方程可写成



其中左边各组元是化学计量系数为 α_i 的反应物,右边的各组元是化学计量系数为 β_i 的生成物。哪边取作反应物,哪边取作生成物纯粹是个选择问题;反应可以在两个方向的任一方向进行因而可以按照我们的愿望把左边和右边进行交换。不过,一旦选定后,我们就必须坚持不变。为了写出关于方程(3.2)的克分子数的关系式,引进一组新的化学计量系数 ν_i 比较方便, ν_i 是这样的,对于反应物 $\nu_i = -\alpha_i$, 而对生成物 $\nu_i = \beta_i$ 。于是化学计量系数对反应物算作为负而对生成物算作为正。根据这种规定无穷小改变 $d\mathcal{N}_i$ 的比例关系可概括为

$$d\mathcal{N}_1: d\mathcal{N}_2: \cdots: d\mathcal{N}_l = \nu_1: \nu_2: \cdots: \nu_l$$

由此借助于公共的比例因子 $d\xi$ 我们得到

$$\frac{d\mathcal{N}_1}{\nu_1} = \frac{d\mathcal{N}_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{d\mathcal{N}_l}{\nu_l} = d\xi \quad (3.3a)$$

或者

$$\begin{aligned} d\mathcal{N}_1 &= \nu_1 d\xi \\ &\vdots \\ d\mathcal{N}_l &= \nu_l d\xi \end{aligned} \quad (3.3b)$$

如果 \mathcal{N}_{i_0} 表示在 ξ 算作为零的某个初始或参考状态下各组元的克分子数,积分方程(3.3b),得到

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_1 - \mathcal{N}_{1_0} &= \nu_1 \xi \\ &\vdots \\ \mathcal{N}_l - \mathcal{N}_{l_0} &= \nu_l \xi \end{aligned} \quad (3.4)$$

例如,如果反应(3.1)的初始状态只含有 HI, 我们有

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{HI}} &= (\mathcal{N}_{\text{HI}})_0 - 2\xi \\ \mathcal{N}_{\text{H}_2} &= \xi \\ \mathcal{N}_{\text{I}_2} &= \xi \end{aligned} \quad (3.5)$$

从(3.4)式得知对于只发生一种反应的封闭体系,我们可用量 \mathcal{N}_{i_0} 和进行度 ξ 代替热力学状态关系中的 \mathcal{N}_i 。因此,

对于在某个参考条件下已知成份的体系而言,体系的热力学状态可通过给出两个物理坐标,比如说 V 和 T 以及单个化学变量 ξ 来确定。例如,状态关系(2.1)可写成

$$p = p(V, T, \xi)$$

因此量 ξ 本身可以看作状态变量。对于给定 V 和 T 的化学平衡将对应着 \mathcal{N}_i 的确定值 \mathcal{N}_i^* ; 从而对应着 ξ 的确定值 ξ^* 。

上述考虑都是针对单一反应的。它们很容易推广到多个同时的反应,只要对每个反应引进一个进行度,对每个反应的贡献写出类似于(3.3 b)的方程,并对所有反应求和即可。

习题 3.1 方程(3.5)与原子守恒方程(II 7.6)关系如何? 什么是反应(3.1)的平衡值方程 $\xi^* = \xi^*(V, T)$?

4. 能量守恒: 第一定律

能量守恒定律(或者热力学第一定律)假定存在一个叫做体系内能 E 的状态函数,并将这一函数的改变与来自外界的能流联系起来。对于一个经历无穷小可逆过程的封闭体系,在经典(即平衡)热力学中能量守恒定律通常用如下方程表示:

$$dE = dQ - pdV \quad (4.1)$$

其中 dQ 是体系从外界得到的热量, p 和 V 是体系的压力和体积。这里 E 和 p 是在通常平衡热力学¹⁾意义下的状态函数。对于简单的体系它们通过形如

$$p = p(V, T), \quad E = E(V, T) \quad (4.2)$$

的状态方程同其他的状态变量 V 和 T 相联系。当然,方程

¹⁾ 提醒读者注意,两个给定邻近态之间的改变 dE 是状态变量的微分,不依赖于过程性质; dQ 不是状态变量的微分,因而依赖于过程。

(4.1)的合理性全靠经验。

对于化学非平衡的研究,能量守恒定律仍然可用(4.1)的形式。我们只需用第 2 节指出的方法重新定义 p 和 E 即可。于是状态方程(4.2)为下述方程所代替:

$$\begin{aligned} p &= p(V, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l) \\ E &= E(V, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l) \end{aligned} \quad (4.3 a)$$

对于单个反应的体系,则由

$$p = p(V, T, \xi), \quad E = E(V, T, \xi) \quad (4.3 b)$$

来代替。当体系处于平衡值时,克分子数或者进行度依次由 $\mathcal{N}_i^* = \mathcal{N}_i^*(V, T)$ 或 $\xi^* = \xi^*(V, T)$ 这样形式的方程给出。于是状态方程(4.3)还原为平衡关系(4.2)。这样,完全热力学平衡态又一次作为化学非平衡的一个特殊的极限情况而出现。将方程(4.1)推广到非平衡情形的合理性也靠经验来证明。(关于第一定律基本概念的有趣讨论,见 Bridgman 1952 年著的书。)

在非平衡热力学中,也像在平衡热力学中一样,利用如下方程定义焓是有益的:

$$H \equiv E + pV \quad (4.4)$$

对于化学非平衡, H 也由如下形式的状态关系给出:

$$H = H(V, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l) \text{ 或者 } H = H(V, T, \xi) \quad (4.5)$$

应用定义(4.4),第一定律的方程(4.1)可改写为

$$dH = dQ + V dp \quad (4.6)$$

当应用于单位质量时,正如气体力学中常常需要的那样,方程(4.1)和(4.6)可写为

$$de = dq - pd\left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (4.7)$$

$$dh = dq + \frac{1}{\rho} dp \quad (4.8)$$

其中 e 和 h 是每单位质量的量, dq 是每单位质量得到的热, 而 ρ 是质量密度。

当把第一定律用于化学反应体系时, E 和 H 值的实际计算需要稍加留心。这一点将在本章第 8 节原则上谈到, 并在第五章第 5 节中给出详细的讨论。

5. 第二定律

热力学第二定律假设存在一个叫做熵的状态函数, 并且确定了这个函数的基本性质。平衡与非平衡热力学的基本差别之一是第二定律的表述方法不同。

在假定读者所熟悉的经典(或者平衡)热力学当中, 通常把第二定律叙述为如下两部分:

存在一个叫做熵的状态变量 S , 使得:

1. 对于经历从一个热力学平衡态 A 到另一个热力学平衡态 B 的变化的封闭体系而言, 熵的改变由下式给出:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (5.1 a)$$

其中 dQ 是从 A 到 B 的任意可逆路径所吸收的热量, 而 T 是相应的绝对温度(见下文)。

2. 对于在同样两个平衡的始末态 A 和 B 之间历经不可逆(即真实)过程的同一体系, 我们一定有

$$S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}} \quad (5.1 b)$$

其中 dQ 是所述特定过程中吸收的热量。

在两种情形下, 温度 T 都是供给(正或负)微热量 dQ 的热库的绝对温度。因为在可逆过程中热库温度与体系温度相等, 所以方程(5.1 a)中的 T 也是被供给热量的体系的温度。对于(5.1 b)的不可逆过程, 体系的温度在经典热力学范围内

是没有定义的。

第二定律的第一部分告诉我们如何计算平衡态之间熵的变化; 我们只要在此二态之间设想一条假想的可逆路径(这样的路径总是可以找到的, 任何一条都可以用), 并计算沿这条路径的积分 $\int \frac{dQ}{T}$ 即可。第二部分为二平衡最终状态之间的任意不可逆过程必须如何进行加了一个限制; 它必须这样进行, 使得对于实际不可逆过程算出的积分 $\int \frac{dQ}{T}$, 小于按第一部分所述的方法算出的熵改变。第二定律的这种表述的合理性在于, 通过纯逻辑过程, 它可以变换为关于热流、永动机等的等价表述。这些表述都是与经验一致的。

在不可逆(非平衡)热力学中, 第二定律可以叙述如下:

存在一个叫做熵 S 的状态变量, 使得:

1. 对于历经任何过程的任何体系而言, 熵改变 dS 均可分成两部分,

$$dS = d_e S + d_i S \quad (5.2 a)$$

其中 $d_e S$ 是从外界流进体系的熵流, 而 $d_i S$ 是在系统内部由不可逆过程引起的熵产生。

2. 熵产生 $d_i S$ 永不为负。如果体系只经过可逆过程它为零, 如果体系经过不可逆过程它则为正, 即

$$\begin{array}{l} d_i S = 0 \quad (\text{可逆过程}) \\ d_i S > 0 \quad (\text{不可逆过程}) \end{array} \quad (5.2 b)$$

3. 对于历经不管怎样的(可逆或不可逆)过程的封闭体系, $d_e S$ 由下式给出。

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (\text{封闭体系, 任意过程}) \quad (5.2c)$$

其中 dQ 是体系处于绝对温度 T 时吸收的热。这里温度 T 是体系本身的绝对温度, 假定它在非平衡情况下是可定义的。

第二定律的不可逆表述比经典表述更有力, 因为它适用于实际处于非平衡态, 而不只是平衡的始末态的系统。[这一点由不可逆方程的微分形式所指出, 严格说来, 经典表述的方程 (5.1 b) 逻辑上一般不能写为微分形式。] 经典表述包含在不可逆表述之中, 这能从下面看出。对于一个历经可逆过程 ($d_i S = 0$) 的封闭体系 ($d_e S = dQ/T$), 方程 (5.2 a) 化为 $dS = (dQ/T)_{\text{可逆}}$ 。积分后可写为

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (5.3a)$$

这与经典表述的方程 (5.1 a) 相同。因此经典表述的第一部分包含在不可逆表述之中。对于一个历经不可逆过程的封闭体系, 积分后方程 (5.2 a) 变为

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}} + \int_A^B d_i S \quad (5.3b)$$

因为对于不可逆过程 $d_i S > 0$, 这方程包括了经典表述的不等式 (5.1 b)¹⁾。因此经典表述的第二部分也包括在不可逆表述之中。然而, 后一种表述比前一种表述有力得多, 它用等式

1) 这里出现了一个小困难: 方程 (5.3 b) 中的 T 是所研究其熵的体系的温度 T_s , 而不等式 (5.1 b) 中的 T 是供热的热库的温度 T_r 。这一困难可解决如下: 注意到当 dQ 为正值, 必伴随有 $T_s > T_r$, 而当 dQ 为负值, 必伴随有 $T_s < T_r$ 。因此, 在每种情形, 就代数值而言, 均有 $dQ/T_s > dQ/T_r$, 即 (5.3 b) 第一个积分的被积函数不会小于 (5.1 b) 的被积函数。于是, T 的这一差异加强了 (5.1 b) 包括在 (5.3 b) 之中这一说法。

代替了不等式, 于是就意味着能够实际计算 $d_i S$ 。事实上, 不可逆热力学的中心问题就是具体情况下建立熵产生 $d_i S$ 的公式。如果没有这些公式, 则方程 (5.3 b) 就会真不比经典表述的第二部分多什么内容。

不可逆表述并未建立在象经典描述那样坚实的基础上。它假定对非平衡体系能够给定有意义的温度和熵, 并在这些条件下可以明确计算熵产生的值。对于几种情况, 可证明此方法与经典概念完全一致; 对于另一些情况 (如热传导和粘性流), 它与久经考验的实践或与分子运动论相一致; 而对于还有一些情况 (爆炸等等), 这个方法可能无效。关于对不可逆定律及 $d_i S$ 公式的评述, 读者可参考 Bridgman (1952) 的书以及 Tolman 和 Fine (1948) 的文章。按照 Prigogine 和 Defay (1954, p. xviii), 对现在处理的部分非平衡 (即化学非平衡) 情况, 只要反应充分缓慢, 以致于不显著打乱能量在各分子间的平衡分布的话, 此表述就是正确的。这样, 与永远成立的经典表述相比, 不可逆表述的适用性是有条件的。因此, 不可逆表述尽管更有效力, 却限于更狭窄的一类问题。

对于孤立体系 ($dQ=0$ 因而 $d_e S=0$), 借助于 (5.2 b), 方程 (5.2 a) 化为

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{孤立体系}) \quad (5.4)$$

这和孤立体系的熵决不会减少这一众所周知的经典说法等价。

由于篇幅所限, 我们将不讨论第二定律的不可逆形式的各种有趣的应用, 也不去考虑各种非平衡现象下计算 $d_i S$ 的方法。关于这些, 读者可参看前面引过的 Tolman 和 Fine 的文章或 Prigogine (1961) 的书。在这里, 我们只限于讨论化学非平衡问题。

6. 化学反应体系的吉布斯方程

化学非平衡情形下熵产生的计算, 依据的是吉布斯在他最初发展化学热力学时所引进的一个公式。把节2中描述化学非平衡体系状态已引用的假设, 作正式的数学推论即可得到这个公式。然而, 在多少更合于物理的基础上来引进它是有益的。

为此目的, 使用一个叫做吉布斯自由能的新的热力学状态变量 G 是方便的, 其定义为

$$G \equiv E + pV - TS \quad (6.1)$$

正如在方程(4.4)中定义的焓一样, 吉布斯自由能也是一个辅助状态变量。热力学的全部物理内容已体现在 p, V, T, E 和 S 的性质中, 因之化学热力学的阐述可以只用这些基本变量而完成。引进附加函数纯粹是为了方便。用焓来表示, G 也可写成

$$G = H - TS \quad (6.2a)$$

或者用微分形式

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (6.2b)$$

由这些关系式得知, 正如 E, V, S 和 H 一样, G 也是外延性质; 也就是说, 系统中该性质的总值等于各组成部分的值之和。这点与例如 p 和 T 那样的内含性质不同, 内含性质对力学和热平衡体系的各部分而言是相同的。

根据第一和第二定律, 我们立即可以对历经可逆过程的封闭体系写出 dG 的表达式。由封闭体系的第一定律, 方程(4.6)给出 $dH \equiv dQ + Vdp$ 。由可逆过程的附加要求, 如方程(5.2)所表述的第二定律给出 $dQ = TdS$ 。将这些表达式代入(6.2b), 我们得到

$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{封闭体系, 可逆过程}) \quad (6.3)$$

现在我们希望把这一公式推广到不可逆化学过程。为此暂时放弃封闭体系的限制, 并一开始就假设没有化学反应发生, 即体系中各组元都是惰性的。现在想象由体系外部将各组元的无穷小量 $d_e\mathcal{N}_1, d_e\mathcal{N}_2, \dots, d_e\mathcal{N}_i$ 可逆地加进体系中, 体系取为图1中大圆筒的内部。把组元加入体系是借助于小的活塞和圆筒完成的, 每个组元各有一套, 并用一个只允许给定组元渗透的壁面把它们与整个体系分开来。(这种半透膜对某些气体是实际存在的, 而一般情形可以这样想象。) 如果小圆筒中的无穷小量气体 $d_e\mathcal{N}_i$ (假定与体系温度相同) 被无限缓慢地推入体系中, 压力与浓度梯度可以保持任意小; 又因各组元都是惰性的, 因而全部加入过程都能够可逆地进行。

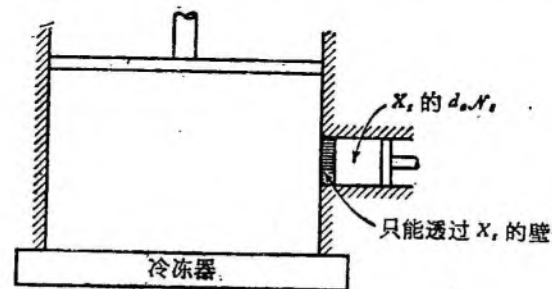


图1 在不变的 p 和 T 之下可逆地加进成份的装置

现在假设在大圆筒中同时有一活塞缓慢地向后退, 并且如果必要的话, 用一冷冻器把热量吸走, 这两种方式都要使得系统的压力和温度保持不变。于是根据方程(6.3), 不会有由于 p 和 T 的变化引起的 G 变化。然而, 因为在加入质量后的体系比以前为大, 显然外延性质 G 的值必已改变。为了计及这一改变在(6.3)右端必须增加一项。对于增加项的合理假设是: 加入组元 X_i 对 dG 产生的贡献正比于所加入该组元的量。令相应的比例因子为 $\hat{\mu}_i$, 于是代替(6.3)我们写出

$$dG = V dp - S dT + \sum_s \hat{\mu}_s d_e \mathcal{N}_s, \quad (\text{开体系, 可逆过程}) \quad (6.4)$$

建立方程(6.4)的假设是所有的组元都是化学惰性的,因而体系内不会有由化学反应造成的不可逆过程。现在假设有化学反应发生。在这种情况下,克分子数既可以因为由体系外部加入质量而变化,也可以因为体系内部的化学反应而变化。在这些条件下,因为可能不存在化学平衡,涉及 p , T 和

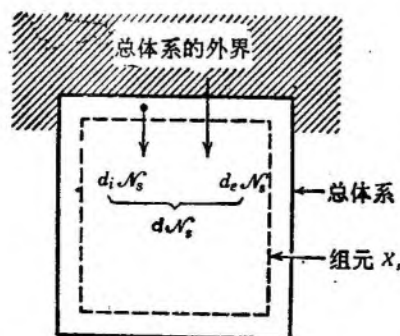


图2 总体系和共存的子系

\mathcal{N}_s 变化的无穷小过程一般是不可逆的。为了计算 G 的相应变化,我们假定可以直接应用方程(6.4)。鉴于 \mathcal{N}_s 的变化可能来自向体系的质量加入,或者来自化学反应,或者两者兼有这一事实,我们只要从 $d_e \mathcal{N}_s$ 中略去下标 e 即可。

(6.4)式这一推广的合理性可根据下述理由论证。设想体系的每种组元 X_s 构成一个包含在原来总体系中并与总体系共存的独立的开子系,如图2所示。各子系“分开而又共存”的这一想法,大体上类似于把完全气体混合物的总压作为个别气体分压之和的概念。按照这一概念,每一子系的外界由所有其他子系及原来总体系的外界所组成。既然每一子系只包含一种组元,其内部就没有化学反应发生,也就是说,这种子系的每一个都是内部惰性的。如此说来,总体系的化学反应从而伴之而来的不可逆过程被看成是完全在各子系之间发生的。假定在所有时刻都保持力学平衡和热平衡,于是我们可以把每一子系看作没有内部不可逆过程的惰性开体

系,这意味着从方程(6.4)的现有形式可计算出 G 的变化。因此,对被看作独立子系的每一组元 X_s 写出

$$dG_s = V dp_s - S_s dT + \hat{\mu}_s d \mathcal{N}_s,$$

这里由子系外部加入的 $d \mathcal{N}_s$, 一般包括来自总体系外界的一部分 $d_e \mathcal{N}_s$, 以及由于总体系内部化学反应的结果而来自其他组元的部分 $d_i \mathcal{N}_s$ 。实际上,我们这里通过对各子系(独立于其他子系)具有明确定义的分量 p_s 等的假定,假设了体系为完全气体混合物。把上述方程对所有组元即所有子系相加,并注意到 $G = \sum_s G_s$, $S = \sum_s S_s$, 以及 $p = \sum_s p_s$, 对于总体系我们得到

$$dG = V dp - S dT + \sum_s \hat{\mu}_s d \mathcal{N}_s, \quad (\text{开体系, 不可逆化学过程}) \quad (6.5)$$

这恰好是按前段假设由方程(6.4)略去下标 e 所得到的方程。对于方程(6.5)的这一似乎有理的论证虽然借助了完全气体混合物,但该方程本身对于任何种类的均匀混合物都成立。

方程(6.5)与我们关于确定化学非平衡体系状态的想法一致。按照节2的符号,我们可以写出

$$G = G(p, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l) \quad (6.6a)$$

或者用微分形式

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathcal{N}_s} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathcal{N}_s} dT + \sum_s \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_s} \right)_{p, T, \mathcal{N}'_s} d \mathcal{N}_s, \quad (6.6b)$$

其中最后一项的下标 \mathcal{N}'_s 表示除 \mathcal{N}_s 本身外的所有克分子数在求导时均保持不变。可以看出方程(6.6b)与(6.5)具有相同的形式。因此我们可以写出

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, \mathcal{N}_s}, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \mathcal{N}_s}$$

以及最重要的

$$\hat{\mu}_s = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{p, T, \mathcal{N}_i'} \quad (6.7)$$

事实上, 这可看成是 $\hat{\mu}_s$ 的定义, 它最初是作为一个定义得不明确的比因子被引进的, 称它为化学势, 在化学热力学中有重要的作用。正如我们将看到的那样, 它是一个内含量, 并且一般说来是体系状态(例如 p, T 和所有 \mathcal{N}_s)的函数。即使一种组元在体系中不出现, 其化学势仍然不为零。总有可能将该组元加进体系中, 于是 G 值必将变化, 因此相应的 $\hat{\mu}_s$ 值必须不等于零。

对定义方程(6.1)取微分, 并将方程(6.5)的 dG 代入, 我们可以写出

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_s \hat{\mu}_s d\mathcal{N}_s \quad (\text{开体系, 不可逆化学过程}) \quad (6.8)$$

这可看作化学热力学的基本方程。我们把它叫做吉布斯方程, 尽管吉布斯本人是作为 dE 的表达式引进它, 且考虑的只是可逆变化。如这里所写的, 它提供了状态方程

$$S = S(E, V, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l) \quad (6.9)$$

的微分形式。通过前一段的程序, 由它可以得出

$$\hat{\mu}_s = -T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{E, V, \mathcal{N}_i'} \quad (6.10)$$

也可以得到化学势的其他表达形式(见习题6.1)。

还有一个可由(6.6a)和(6.7)推得的方程今后是有用的。想象一个给定 p 和 T 的体系, 其中每个组元的克分子数(最

初为 $\mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l$)增大了公共因子 λ 倍。因为吉布斯函数 G 有外延性质, 所以它必须也增大同一因子, 即

$$G(p, T, \lambda \mathcal{N}_1, \dots, \lambda \mathcal{N}_l) = \lambda G(p, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_l)$$

对 λ 取微商, 我们得到

$$\frac{\partial G(\dots, \lambda \mathcal{N}_s, \dots)}{\partial (\lambda \mathcal{N}_1)} \times \frac{\partial (\lambda \mathcal{N}_1)}{\partial \lambda} + \dots + \frac{\partial G(\dots, \lambda \mathcal{N}_s, \dots)}{\partial (\lambda \mathcal{N}_l)} \times \frac{\partial (\lambda \mathcal{N}_l)}{\partial \lambda} = G$$

或者

$$\frac{\partial G(\dots, \lambda \mathcal{N}_s, \dots)}{\partial (\lambda \mathcal{N}_1)} \mathcal{N}_1 + \dots + \frac{\partial G(\dots, \lambda \mathcal{N}_s, \dots)}{\partial (\lambda \mathcal{N}_l)} \mathcal{N}_l = G$$

其中 p 和 T 理解为常数。但这个方程必须对所有 λ 值成立, 特别对 $\lambda=1$ 成立。在这种情形下我们得到

$$\frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_1} \mathcal{N}_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_l} \mathcal{N}_l = G$$

考虑到方程(6.7), 得到

$$G = \sum_s \hat{\mu}_s \mathcal{N}_s \quad (6.11)$$

这一结果清楚地表明化学势必须为内含性质。事实上它们所测的每单位克分子组元的比吉布斯自由能, 并在混合物条件下计值。因此, 化学势用 \hat{g}_s 表示更合逻辑, 尽管 $\hat{\mu}_s$ 是更常用的。因为 $\hat{\mu}_s$ 是内含性质, 它可以是体系各克分子数的函数并且通过例如相应的克分子比 $\mathcal{N}_s / \sum_s \mathcal{N}_s$, 这样的一些内含性质来表示。

习题 6.1 证明化学势还可以表为以下各式:

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{p, T, \mathcal{N}_i'} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{S, V, \mathcal{N}_i'} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{S, p, \mathcal{N}_i'} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{N}_s}\right)_{T, V, \mathcal{N}_i'}$$

最后一式中, F 是亥姆霍兹(Helmholtz)自由能, 它由 $F = E - TS$ 定义, 并将在第四章中用到。

7. 在化学非平衡过程中的熵产生; 反应平衡条件

利用吉布斯方程(6.8), 很容易得到化学非平衡情形中熵产生的表达式。因为(6.8)它包括了不可逆的化学过程, 根据第二定律的方程(5.2a) dS 可用

$$dS = d_e S + d_i S$$

来替换。如果我们再次只限于封闭体系, $d_e S$ 由第二定律的方程(5.2c)给出为 $d_e S = dQ/T$, dQ 再由第一定律(4.1)给出为 $dQ = dE + pdV$ 。于是从外界进入非平衡体系的熵流为

$$d_e S = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{V} dV$$

对于封闭体系克分子数的改变完全由组元之间的化学反应给出, 因此

$$d\mathcal{N}_s = d_i \mathcal{N}_s$$

在方程(6.8)中应用这些表达式, 得到化学反应引起的熵产生为

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_s \hat{\mu}_s d_i \mathcal{N}_s \quad (7.1)$$

为了简单起见方程(7.1)在这儿是由封闭体系导出的。对开体系中的化学反应亦可获得(推导较为困难)同样的结果(见 Prigogine, 1961, 28页)。

若只限于考虑单个的反应, 封闭体系中的变化 $d\mathcal{N}_s = d_i \mathcal{N}_s$, 可借助于进行度的变化 $d\xi$ 由方程(3.3a)给出, 现在可写为

$$d_i \mathcal{N}_s = \nu_s d\xi$$

再则, 对于开体系中的化学反应可获得同样的方程。把上

式代入(7.1), 熵产生一般为

$$d_i S = -\frac{1}{T} \left(\sum_s \nu_s \hat{\mu}_s \right) d\xi$$

第二定律要求由此方程给出的 $d_i S$ 或则为正(相应于不可逆过程), 或则为零(相应于可逆过程)。但是在目前情况下说一个过程是可逆的等价于说体系是在所有时刻都处于化学平衡, 或者, 换句话说, 过程是无限缓慢的一系列化学平衡态。因此化学平衡条件是在一切时刻 $d_i S$ 均为零, 这就要求

$$\sum_s \nu_s \hat{\mu}_s^* = 0 \quad (7.2)$$

其中 $\hat{\mu}_s^*$ 是平衡态化学势的值。方程(7.2)是反应平衡方程。它并不限于完全气体——就其实质而言甚至也不限于气体——而可认为是质量作用定律的普遍正确的表达。在化学文献中量 $-\sum \nu_s \hat{\mu}_s$ 叫做化学反应的亲合力通常记为符号 A 。亲合力在戴唐德(De Donder)及其学派(Prigogine 和 Defay, 1954)所创立的化学热力学中起核心作用。

8. 完全气体混合物

要把上节诸方程应用于气体力学中我们主要关心的热完全气体的非平衡混合物, 我们必须找出这种混合物的 $\hat{\mu}_s$ 的表达式。同节2中的基本假设一致, 为此目的研究热力学平衡混合物就够了。但处于热力学平衡态的气体混合物具有明确而固定的成份。因此, 为了计算状态变量(但不必计算它们的导数), 我们可以不管化学反应, 好象气体混合物是惰性的一样来处理。

惰性热完全气体混合物中一组元的分压由下式给出(由上述推理因而在热完全气体反应非平衡混合物中的分压也由

下式给出),

$$p_s = \frac{1}{V} \mathcal{N}_s \hat{R}T \quad (8.1)$$

于是总压力 $p = \sum_s p_s$ 为

$$p = \frac{1}{V} \sum_s \mathcal{N}_s \hat{R}T = \frac{1}{V} \mathcal{N} \hat{R}T \quad (8.2)$$

这里克分子总数采用符号 $\mathcal{N} = \sum_s \mathcal{N}_s$. 用此符号, p_s 也可

写成

$$p_s = \frac{1}{V} \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} \mathcal{N} \hat{R}T = \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} p \quad (8.3)$$

克分子比 $\mathcal{N}_s/\mathcal{N}$ 代替克分子数本身, 在确定组元时通常是一种方便的手段. 常常用单一符号记它 $x_s \equiv \mathcal{N}_s/\mathcal{N}$, 不过这里我们将不采用它. 注意到

$$\sum_s \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_s \mathcal{N}_s = 1$$

因此, 若一个克分子比以外的所有克分子比均为已知, 则所剩的这个克分子比数也是确定了.

对于完全气体, 单位克分子的比能和比焓只是温度的函数, 混合物中的所有气体的温度又都相同. 因此对所有的气体组元求和容易得到混合物的总能和总焓, 它们是

$$E = \sum_s \mathcal{N}_s \hat{e}_s(T) = \sum_s \mathcal{N}_s \left(\int_{T_0}^T \hat{c}_{v,s} dT + \hat{e}_{s,0} \right) \quad (8.4a)$$

$$H = \sum_s \mathcal{N}_s \hat{h}_s(T) = \sum_s \mathcal{N}_s \left(\int_{T_0}^T \hat{c}_{p,s} dT + \hat{h}_{s,0} \right) \quad (8.4b)$$

其中 $(\hat{\cdot})_s$ 表示对组元 X_s 的每克分子所测得的比量. 它们与

对每单位质量测得的比量的关系为 $(\hat{\cdot})_s = \hat{M}_s (\cdot)_s$, 其中 \hat{M}_s 为该组元的分子量. 量 $\hat{e}_{s,0}$ 和 $\hat{h}_{s,0}$ 是 \hat{e}_s 和 \hat{h}_s 在某参考温度 T_0 时的值.

计算混合物的熵需要更加注意, 因为完全气体的比熵依赖于压力和温度, 而分压对不同气体是不同的. 我们可以预料, 总熵应该是每部分熵的和, 每个分熵借助于适当的分压来计算, 即

$$S = \sum_s \mathcal{N}_s \hat{S}_s(T, p_s) \quad (8.5)$$

上式的正确性可由下面的论述看出. 考虑只含两种组元 X_1 和 X_2 的混合物, 并设想一种能够将混合物的两种组元可逆地分离开来的装置. 该装置(图3)由两个相等的体积为 \dot{V} 中间用固定壁(只允许 X_1 透过)隔开的容器组成, 并装有两个相连的因而同步移动的活塞, 活塞由这样的材料做成, 一个不能透过气体, 另一个只能透过 X_2 . 初始状态是混合物处于左边容器, 如图3(a)所示. 现在假设两活塞无摩擦地向右无限缓慢地移动, 且整个体系保持常温. 这给出了一个可逆等温过程. 当二活塞向右移到尽可能远的位置[图3(c)]时, 两种气体将完全被分开在两个容器中, 每个容器的体积与初始混合物所占据的体积相同. 现在考虑活塞移动过程中无限小的中间步骤[图3(b)]. 因为过程是可逆的, 气体是惰性的, 由第一和第二定律给出的熵变化为

$$TdS = dQ = dE - dW$$

其中 dW 是外界对气体作的功. 因为每种气体占据的体积不变, 并且温度不变, 所以每种气体的压力也不变. 于是在任何中间位置, 作用在只允许 X_2 透过因而感觉不到压力 p_2 的活塞上的力为 p_1 乘以活塞面积. 该力指向左方. 作用在实心活塞上的力为 p_1 乘以活塞面积并指向右方.

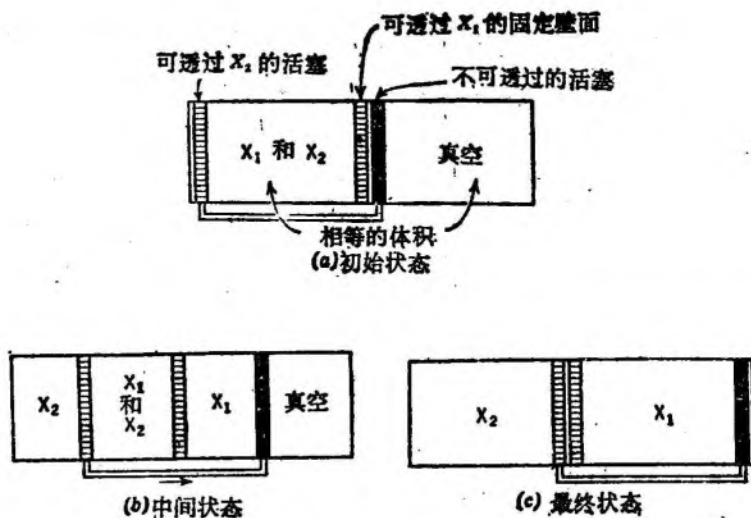


图 3 两种气体的可逆分开

由此可知移动联合活塞系统所需净力为零, 因此 $dW=0$ 。又因过程等温, 而完全气体内能只依赖于 T , 我们有 $dE=0$ 。对每一无限小步骤, 由上述方程得出 $dS=0$, 因而

$$S_{\text{初态}} = S_{\text{末态}}$$

$S_{\text{初态}}$ 就是待求的气体混合物的熵 S , 而末态 $S_{\text{末态}}$ 是两种气体组元各自在同一温度 T 及在混合物中气体组元所具有的分压之下的熵之和。因此我们有

$$S = S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2) \quad (8.6)$$

这是吉布斯定理的一个特例。推广到多组元气体的情形是很简单的。当用克分子熵表示时, 推广的结果就是方程(8.5)。

将众所周知的热完全气体熵的表达式代入, 方程(8.5)可写成

$$S = \sum_s \mathcal{N}_s \left(\int_{T_0}^T \frac{\hat{c}_{p_s}}{T} dT - \hat{R} \ln \frac{p_s}{p_0} + \hat{S}_{s_0} \right) \quad (8.7a)$$

其中 \hat{S}_{s_0} 是 \hat{S}_s 在参考温度 T_0 和参考压力 p_0 下的值。利用方程(8.3)消去 p_s , 这一结果可用总压 p 表示, 即

$$S = \sum_s \mathcal{N}_s \left(\int_{T_0}^T \frac{\hat{c}_{p_s}}{T} dT - \hat{R} \ln \frac{p}{p_0} + \hat{S}_{s_0} \right) - \hat{R} \sum_s \mathcal{N}_s \ln \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} \quad (8.7b)$$

这是气体混合物熵的完全等价的表达式。

我们可以给出表达式(8.7b)中两个和式的物理解释。第一个和式代表用某种方式将组成混合物的各种气体分离到不同的容器中, 且每种气体的温度 T 及压力 p 和混合物的相同时, 所有气体具有的总熵。要做到上述分离方式, 状态方程要求每种气体必须占据体积 $V_s = (\mathcal{N}_s/\mathcal{N})V$, 因而各体积之和将等于混合物占据的体积 V 。这一情况如图4所示。把这一系统的间壁抽掉并允许各气体(此处是惰性的)互相扩散时, 便得到熵 S 等于(8.7b)的气体混合物。因此(8.7b)右端的第二个和式必须代表扩散过程中的熵产生, 可见上述过程是不可逆的。因为克分子比 $\mathcal{N}_s/\mathcal{N}$ 小于1, 这项永远为正, 这正如第二定律用于目前绝热过程必须得到的那样。该项的大小只依赖于克分子数, 而与气体性质无关。

注意这里所述的扩散混合与把图3装置由状态(c)拉回状态(a)时伴随产生的可逆混合完全不同。在扩散混合情形, 每种气体在混合后比混合前占据更大的体积, 所以熵增加。当由(8.7b)计算混合物的熵时, 第二项有时叫做混合熵。然而这并不意味着如上所述的那种扩散过程会实际发生。

热完全气体混合物的吉布斯自由能直接由关系式 $G = H - TS$ 以及表达式(8.4b)和(8.7b)得出。它可以写为

$$G = \sum_s \mathcal{N}_s \left[\hat{\mu}_s^0(T) + \hat{R}T \left(\ln p + \ln \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} \right) \right] \quad (8.8 a)$$

其中 $\hat{\mu}_s^0(T)$ 只是温度的函数, 并由下式给出:

$$\hat{\mu}_s^0(T) \equiv \int_{T_0}^T \hat{c}_{p,s} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\hat{c}_{p,s}}{T^2} dT + \hat{h}_{s,0} - T \hat{S}_{s,0} - \hat{R}T \ln p_0 \quad (8.8 b)$$

将(8.8 a)与对于 $G = \sum_s \hat{\mu}_s \mathcal{N}_s$ 的方程(6.11)作比较, 证明在热完全气体混合物中一种气体的化学势为

$$\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^0(T) + \hat{R}T \left(\ln p + \ln \frac{\mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} \right) \quad (8.9 a)$$

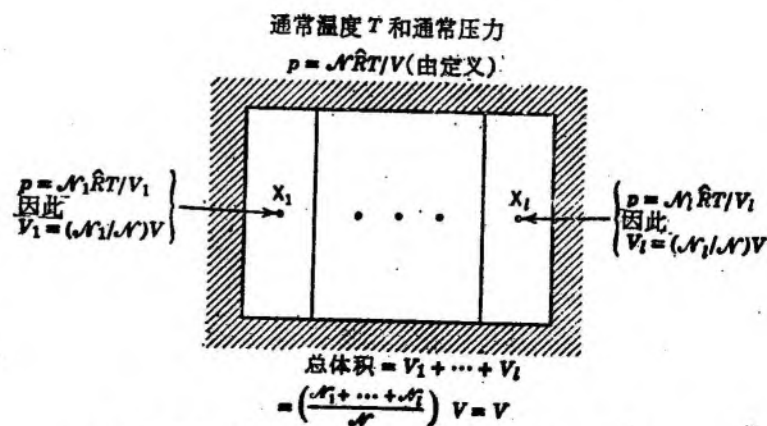


图 4 总熵为方程(8.7 b)第一个和式的可分离气体系统

因此一种组元的化学势依赖于混合物的 p 和 T , 并通过 \mathcal{N} 依赖于所有组元的克分子数。正如方程(6.11)所揭示的那样, 克分子数出现在克分子比 $\mathcal{N}_s / \mathcal{N}$ 中。由(8.9 a)量 $\hat{\mu}_s^0(T)$ 的

意义也是明显的。对于给定的温度, 它是单位压力下处于纯净态($\mathcal{N}_s = \mathcal{N}$)时该组元的化学势(或每克分子的吉布斯自由能)。借助于分压 $p_s = (\mathcal{N}_s / \mathcal{N}) p$ 改写方程(8.9 a), 可将它简化为

$$\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_s^0(T) + \hat{R}T \ln p_s \quad (8.9 b)$$

9. 质量作用定律

要得到热完全气体混合物的平衡条件, 只需要将 $\hat{\mu}_s$ 的表达式(8.9 b)代入反应平衡方程(7.2), $\sum_s \nu_s \hat{\mu}_s^* = 0$ 。关于平衡分压 p_s^* 这就给出

$$\sum_s \nu_s \hat{\mu}_s^0 + \hat{R}T \sum_s \nu_s \ln p_s^* = 0$$

或者等价地

$$\prod_s (p_s^*)^{\nu_s} = K_p(T) \quad (9.1 a)$$

其中

$$K_p(T) \equiv \exp \left(- \sum_s \nu_s \hat{\mu}_s^0 / \hat{R}T \right) \quad (9.1 b)$$

利用关系式 $p_s^* = [X_s]^* \hat{R}T$, 这一结果也可用克分子浓度 $[X_s]^*$ 来表示。于是我们得到

$$\prod_s [X_s]^*{}^{\nu_s} = K_c(T) \quad (9.2 a)$$

其中

$$K_c(T) \equiv K_p(T) / (\hat{R}T)^{\sum_s \nu_s} \quad (9.2 b)$$

方程(9.1 a)和(9.2 a)是热完全气体混合物的质量作用定律的一般形式。在第二章第7节我们从分子运动论的考虑曾针对反应 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 得出这些方程的特例。本章热力学推导的好处是,通过方程(9.1 b)和(9.2 b)告诉我们关于平衡常数形式的某些知识。当然(9.1 b)右方的函数仍然不完全知道,因为它依赖于 \hat{c}_p , \hat{h}_s 和 \hat{S}_s , 而这些量不能只由热力学的考虑得出。因此,在化学热力学范围内必须根据实验来确定平衡常数。不过借助于方程(9.1 b)中提供的知识,这一任务容易完成。关于这点下节再作简要的说明。

习题 9.1 从离解-复合反应式 $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ 出发考虑氧原子和氧分子的平衡混合物。如果混合物的质量密度是 1×10^{-3} 克/厘米³, 温度为 3000°K , 假设在此温度下该反应的 K_p 是 1500 达因/厘米², O 的分压是多少?

答案: 339000 达因/厘米²

习题 9.2 设四种热完全气体按以下方程反应:



考虑最初只由 X_1 和 X_2 组成的化学计量混合物。(当其各组元的克分子数严格正比于它们的化学计量系数时,混合物叫做化学计量的。)

a) 对于这样的混合物,试证明反应的进行可借助于如下定义的反应度 δ 来确定:

$$\delta \equiv \frac{N_{10} - N_1}{N_{10}} = \frac{N_{20} - N_2}{N_{20}}$$

量 δ 确定了初始成份中转化为产物的分数,其值范围可由 0 到 1。

b) 证明 δ 的平衡值由下式给出:

$$\left[\frac{(\beta_3)^{\beta_3} (\beta_4)^{\beta_4}}{(\alpha_1)^{\alpha_1} (\alpha_2)^{\alpha_2}} \right] \frac{(\delta^*)^{\beta_3 + \beta_4}}{(1 - \delta^*)^{\alpha_1 + \alpha_2}} \left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2 - (\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_3 - \beta_4)\delta^*}{p} \right]^{\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_3 - \beta_4}$$

其中 p 是混合物的压力。

c) 对一般的离解-复合反应 $A_2 \rightleftharpoons 2A$ 得出等价于 (b) 的方程。(在这种情况下, δ 就与离解度 α 等同,我们在第五章中还会迁到离解度。)

10. 反应热; 范特霍夫(Van't Hoff)方程

在化学平衡的实验研究中,反应热 ΔH 起着重要作用。按定义这是闭体系在常压常温下进行度 ξ 每单位变化所吸收的热量,即

$$\Delta \hat{H} \equiv \left(\frac{dQ}{d\xi} \right)_{p,T} \quad (10.1)$$

由闭体系(4.6)形式的第一定律:

$$dQ = dH - V dp$$

可得出 $\Delta \hat{H}$ 的表达式。将状态关系式 $H = H(p, T, \mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_i)$ 写成类似于(6.6 b)的微分形式并代入上述方程,因 $d\mathcal{N}_i = \nu_i d\xi$, 我们得到

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \mathcal{N}_i} - V \right] dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \mathcal{N}_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{N}_i} \right)_{p, T, \mathcal{N}_j} \nu_i d\xi$$

由此及(10.1), 得出

$$\Delta \hat{H} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{N}_i} \right)_{p, T, \mathcal{N}_j}$$

对于热完全气体混合物,方程(8.4 b)给出 H 为 $H = \sum_i \mathcal{N}_i \hat{h}_i(T)$,

$\hat{h}_i(T)$, 对它求微分得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{N}_i} \right)_{p, T, \mathcal{N}_j} = \hat{h}_i(T)$$

于是我们最后得到关于热完全气体混合物的反应热

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \hat{h}_i(T) \quad (10.2)$$

在此情况下 $\Delta \hat{H}$ 只是温度的函数。

通过把方程(9.1 b)写为

$$\ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\hat{\mu}_i^0}{\hat{R}T} \right)$$

对 T 微分得到

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \sum_i \nu_i \frac{d}{dT} \left(\frac{\hat{\mu}_i^0}{\hat{R}T} \right)$$

可将反应热与平衡常数联系起来。这里我们用的是常微分，因为被微分的量只是 T 的函数。由(8.8 b)消去 $\hat{\mu}_i^0$ 再求微分，我们得到

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= - \sum_i \nu_i \frac{1}{\hat{R}T^2} \left(- \int_{T_0}^T \hat{c}_{p,i} dT - \hat{h}_{i,0} \right) \\ &= \sum_i \nu_i \frac{\hat{h}_{i,0}}{\hat{R}T^2} \end{aligned}$$

或者考虑到方程(10.2)，得到

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}}{\hat{R}T^2}} \quad (10.3 a)$$

这就是范特霍夫方程，它和质量作用定律一起，是化学热力学中最重要的方程。它也可以写为

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta \hat{H}}{\hat{R}} \quad (10.3 b)$$

范特霍夫方程或则用来从测得的 K_p 随温度的变化计算 $\Delta \hat{H}$ ，或则用来研究 K_p 随 T 的变化，如果由热量测量知道了 $\Delta \hat{H}$ 。关于这些问题的详情，例如可见 Zemansky (1957,

435—440 页)。在每种情况下都必须作某些宏观性质的测量。要想由微观分子模型完全决定 K_p ，实际上这就意味着决定方程(8.8 b)中的 $\hat{c}_{p,i}$ 、 $\hat{h}_{i,0}$ 和 $\hat{S}_{i,0}$ ，我们必须超出热力学而进入统计力学。我们在下一章中将介绍这一科目。

习题 10.1 气体反应 $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 的正方向是吸热的，即当反应在常压常温下从左向右进行时必须加进热量。在常压下增加温度，反应平衡将朝着哪个方向移动？

习题 10.2 考虑水蒸汽的离解，反应方程为 $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$ 。实验上发现，在一个大气压下从 1500°K 到 2200°K 的温度范围内，反应热 $\Delta \hat{H}$ 实际上等于常数值 119600 卡/克分子；而在同样压力，温度为 1500°K 时测得的平衡常数 K_p 为 3.80×10^{-12} 大气压。如果容器中一开始有 10 克分子纯净的水蒸气，处于 $T=1900^\circ\text{K}$ 和 $p=1$ 大气压，则在这一温度和压力下达到平衡时进行度 ξ 等于多少？

答案： 1.65×10^{-2} 克分子。

参 考 文 献

- Bridgman, P. W., 1952, *The Nature of Some of Our Physical Concepts*, Philosophical Library.
- Denbigh, K., 1963, *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press.
- Prigogine, I., 1961, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, 2nd ed., Interscience.
- Prigogine, I., and R. Defay, 1954, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Green.
- Rossini, F. D., 1950, *Chemical Thermodynamics*, Wiley.
- Tolman, R. C., and P. C. Fine, 1948, On the Irreversible Production of Entropy. *Revs. Mod. Phys.*, vol. 20, no. 1, p. 51.
- Van Rysselberghe, P., 1963, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Blaisdell.
- Zemansky, M. W., 1957, *Heat and Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill.