

一部分称为热力学。气体动理论是研究物质热运动的微观理论,它是从物质的微观结构和微观运动出发,采用统计的方法,确定微观量与宏观量之间的关系,从而揭示宏观现象的微观本质。热力学是研究物质热运动的宏观理论,它是实验为基础,用可测量的宏观量描述大量分子的集体行为和状态,从实践中总结归纳出热力学的有关规律,探索自然现象之间的联系。

### 2.1.1 气体状态参量

对于一定量的某种气体,一般可用体积  $V$ 、压强  $p$  和温度  $T$  三个物理量来描写。这三个描写气体状态的量称为气体的状态参量。

#### 1. 体积

气体的体积是气体分子所能到达的空间,不是气体分子本身体积的总和。盛放在容器中的气体,其体积即为容器的体积。气体体积的单位是  $\text{m}^3$  (立方米)、L 或 l (升)。1 L =  $10^{-3} \text{m}^3$ 。

#### 2. 压强

压强是气体在容器器壁单位面积上指向器壁的垂直作用力,是气体分子对器壁碰撞的结果。压强的单位是 Pa (帕[斯卡]),即  $\text{N}/\text{m}^2$  (牛[顿]/平方米)。实际中还使用非 SI (国际单位制) 单位,如: atm (标准大气压)、mmHg (毫米汞柱),1 atm =  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ,1 mmHg =  $1.333 \times 10^2 \text{Pa}$ 。

#### 3. 温度

温度表示物体的冷热程度,是物体分子热运动强度的量度。温度数值的标定方法称为温标,常用的有两种:一个是热力学温标  $T$ ,单位是 K (开[尔文]);另一个是摄氏温标  $t$ ,单位是  $^{\circ}\text{C}$  (摄氏度)。两者的关系是: $t (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273.15$ 。

标准状态是指压强为 1 atm,温度为  $0^{\circ}\text{C}$  的状态。

### 2.1.2 平衡态

当气体的状态不随时间变化时,则称气体处于平衡态。

在平衡态下,气体各部分的温度、压强以及密度都是均匀的,此时气体的状态才能用状态参量来表示。

必须注意,平衡态是指气体的宏观状态不随时间变化,但从微观角度看,气体分子仍在作永不停息的热运动。因此,气体的平衡态应该理解为热动平衡状态。

### 2.1.3 理想气体状态方程

#### 1. 理想气体

理想气体是实际气体的一个抽象化模型。宏观上讲,当密度不太高、压强不太大以及温度不太低时,能够严格遵从三个实验定律(即波意耳-马略特定律、盖-吕萨克定律和查理定律)的气体定义为理想气体。从微观角度可对理想气体作如下描述:①气体分子的大小与气体分子间的距离相比较可以忽略不计;②气体分子处在无规则的热运动中且服从经典力学规律;③除碰撞的瞬间外,分子所受作用力可以忽略,而且分子之间以及分子与器壁之间的碰撞是弹性的,动量与动能均守恒。总之,气体可看作自由地、无规则地运动着的弹性球分子的集合,这是理想气体的微观模型。

#### 2. 理想气体状态方程

当一定质量的理想气体从状态 I ( $p_1, V_1, T_1$ ) 变化到状态 II ( $p_2, V_2, T_2$ ) 时,两状态之间的

关系为

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{恒量} \quad (2.1-1)$$

这是理想气体状态方程的一种形式。

质量为  $M$ 、摩尔质量为  $\mu$  的理想气体处在某平衡态下时,各状态参量间的关系为

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (2.1-2)$$

式中:  $p$  的单位为 Pa;  $V$  的单位为  $\text{m}^3$ ;  $T$  的单位为 K;  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  称为普适气体常量。

这是理想气体状态方程的常用形式,其中的  $\frac{M}{\mu}$  是摩尔数。

由上述常用形式还可以导出理想气体状态方程的另一种形式为

$$p = nkT \quad (2.1-3)$$

式中:  $n = \frac{N}{V}$  为单位体积分子数(即分子数密度),其中  $N$  是分子总数;  $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23}$

J/K,称为玻耳兹曼常数,其中  $N_A = 6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$ ,称为阿伏加德罗常数。

## 2.1.4 理想气体的压强和温度的统计解释

### 1. 压强的微观意义

从气体动理论的观点来看,气体中的大量分子处于无规则的、永不停息的热运动中,它们不断地与容器器壁发生碰撞,在碰撞中给器壁以冲力的作用。对一个分子来讲,它与器壁发生碰撞的时间和空间位置以及碰撞中给予器壁的冲力大小是随机的、不确定的;但对大量分子来讲,每时每刻都有许多分子与器壁发生碰撞,它们给予器壁的冲力表现为持续不断的、恒定的平均作用力。所以气体的压强是大量分子对器壁不断碰撞的平均集体效果,是一个统计平均值。气体的压强在数值上应等于单位时间内与器壁单位面积发生碰撞的所有分子给予器壁的总冲量的统计平均值。

理想气体的压强公式为

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} \quad (2.1-4)$$

式中:  $n$  为单位体积分子数;  $m$  为一个分子的质量;  $\overline{v^2}$  是分子速率平方的平均值;  $\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  为气体分子的平均平动动能。由于  $n \overline{\varepsilon_k}$  表示单位体积中的分子平均平动动能,因此压强是大量气体分子平均平动动能密度的量度,这是压强的微观意义。

单位体积分子数  $n$  和分子的平均平动动能  $\overline{\varepsilon_k}$  都是微观量,不能经过实验直接测量,而压强是宏观量,可以直接测量。理想气体的压强公式揭示了宏观量与微观量之间的联系。

### 2. 温度的微观意义

将理想气体的压强公式  $p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$  与理想气体的状态方程  $p = nkT$  比较,可得

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} kT \quad (2.1-5)$$

由此可知,气体的温度是大量气体分子平均平动动能的量度,这是温度的微观意义。平均平动动能  $\overline{\varepsilon_k}$  对应分子热运动的强度,因此也可以说,温度是大量气体分子热运动强度的量度。

因为  $\bar{\epsilon}_k$  是统计平均值, 所以温度也具有统计的意义。

平均平动动能  $\bar{\epsilon}_k$  是不能直接测量的微观量, 而温度是可以直接测量的宏观量, 上式揭示了宏观量与微观量之间的又一联系。

由上式可知, 对任何理想气体, 只要温度相同, 则它们的平均平动动能就相同, 而与气体的种类无关。

**【例 2.1-1】** 一个容器内贮有 1 mol 氢气和 1 mol 氩气, 当气体处于平衡态时, 若氢气对器壁的压强为  $p_1$ , 氩气对器壁的压强为  $p_2$ , 则两者的关系是( )。

- (A)  $p_1 > p_2$       (B)  $p_1 < p_2$       (C)  $p_1 = p_2$       (D) 不能确定

解: 氢气和氩气都是 1 mol, 处于同一容器, 所以两者的分子数密度相等, 即  $n_1 = n_2 = \frac{N_A}{V}$ 。

又因为气体处于平衡态, 温度一定, 两气体的平均平动动能相等, 即  $\bar{\epsilon}_{k1} = \bar{\epsilon}_{k2} = \frac{3}{2}kT$ 。根据理想气体压强公式  $p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}_k$  可知,  $p_1 = p_2$ , 正确答案为(C)。

## 2.1.5 能量按自由度均分原理

### 1. 分子自由度

确定一个物体在空间的位置所需要的独立坐标数目, 称为该物体的自由度。

在常温下可不考虑分子内原子之间的振动, 即认为分子是刚性的。

单原子分子可视为自由质点, 只有 3 个平动自由度  $t=3$ , 其总自由度  $i=t=3$ 。如惰性气体: 氦气、氖气、氩气等。

刚性双原子分子有 3 个平动自由度  $t=3$  和 2 个转动自由度  $r=2$ , 其总自由度  $i=t+r=5$ 。如: 氢气、氧气、氮气等。

刚性多原子分子有 3 个平动自由度  $t=3$  和 3 个转动自由度  $r=3$ , 其总自由度  $i=t+r=6$ 。如: 水分子。

### 2. 能量按自由度均分原理

从理想气体分子的平均平动动能公式

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.1-6)$$

出发, 考虑到大量气体分子作无规则热运动应服从统计规律, 即  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$ , 而  $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$ , 所以

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{1}{3} \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{2} kT$$

此式表明, 按照统计的观点, 气体分子沿  $x, y, z$  三个方向运动的平均平动动能都相等, 气体分子的平均平动动能  $\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$  是均匀地分配到三个平动自由度上的, 每个平动自由度分得的能量是  $\frac{1}{2} kT$ 。

由于分子本身具有一定的大小和复杂的内部结构, 分子除平动外, 还会有转动以及分子内部原子之间的振动。对刚性分子, 在讨论分子热运动动能时, 除考虑分子平动动能外, 还要考虑分子的转动动能。

将上述平均平动动能按自由度均分的结论推广到复杂分子,可得:在热平衡状态下,理想气体分子的每个自由度都具有相同的平均动能,其数值为 $\frac{1}{2}kT$ 。这就是能量按自由度均分原理。

根据能量按自由度均分原理,总自由度为 $i$ 的理想气体分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT \quad (2.1-7)$$

单原子分子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$ ,刚性双原子分子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$ ,刚性多原子分子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{6}{2}kT$ 。

**【例 2.1-2】** 温度、压强相同的氮气和氧气,它们分子的平均能量 $\bar{\varepsilon}$ 和平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_k$ 的关系是( )。

- (A)  $\bar{\varepsilon}$  和  $\bar{\varepsilon}_k$  都相等 (B)  $\bar{\varepsilon}$  相等,而  $\bar{\varepsilon}_k$  不相等  
(C)  $\bar{\varepsilon}_k$  相等,而  $\bar{\varepsilon}$  不相等 (D)  $\bar{\varepsilon}$  和  $\bar{\varepsilon}_k$  都不相等

**解:** 温度相等,则平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$ 相等;而平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$ 与分子自由度 $i$ 有关,氮气是单原子气体,氧气是双原子气体,两者 $i$ 不相等,因而 $\bar{\varepsilon}$ 不相等。正确答案为(C)。

### 2.1.6 理想气体内能

气体的内能是指气体分子的能量以及分子之间势能的总和。对理想气体来说,忽略分子之间的相互作用力,因此分子之间的势能可以忽略。所以理想气体的内能就等于气体分子能量的总和。根据能量均分原理,每个分子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$ ,将这个能量与分子总数 $N$ 相乘,即可得到理想气体的内能 $E = N\bar{\varepsilon}$ ,由于 $N = \frac{M}{\mu}N_A$ ,而 $N_Ak = R$ ,于是得到理想气体的内能公式为

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT \quad (2.1-8)$$

由此可知,处于平衡态下的一定量的理想气体的内能仅取决于气体分子运动的自由度 $i$ 和气体的热力学温度 $T$ ,而与气体的压强和体积无关。由于理想气体的内能只是状态参量的单值函数,所以又称理想气体的内能为状态函数。

**【例 2.1-3】** 在标准状态下,若氧气(视为刚性双原子分子)和氮气的体积之比 $V_1/V_2 = 1/2$ ,则其内能之比 $E_1/E_2$ 为( )。

- (A) 3/10 (B) 1/2 (C) 5/6 (D) 5/3

**解:** 内能 $E = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$ ,由题意 $p_1 = p_2$ ,氧气分子自由度 $i_1 = 5$ ,氮气分子自由度 $i_2 = 3$ ,内能之比为 $\frac{E_1}{E_2} = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \frac{5}{6}$ 。正确答案为(C)。

### 2.1.7 平均碰撞频率和平均自由程

在气体中,大量分子作永不停息的无规则热运动,彼此之间会不断发生碰撞。就单个分子

来说,与其他分子的碰撞在时间和空间上都是随机的。但对大量分子来说,分子间的碰撞服从确定的统计规律。

### 1. 分子的平均碰撞频率

一个分子在单位时间内与其他分子碰撞的平均次数,称为分子的平均碰撞频率,用  $\bar{Z}$  表示。从理论上可导出

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad (2.1-9)$$

式中:  $d$  为分子的有效直径,这里假设分子是直径为  $d$  的小球,  $d$  的数量级约为  $10^{-10}$  m;  $n$  如前所述为分子数密度;  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$  为分子的平均速率,公式来源详见下面有关麦克斯韦速率分布律的讨论。

由此可知,分子数密度  $n$  越大,温度  $T$  越高,分子之间的碰撞就越频繁,平均碰撞频率  $\bar{Z}$  值越大。

### 2. 分子的平均自由程

一个分子在相邻的两次碰撞之间所飞行的直线距离称为自由程。由于碰撞是随机的,单个分子的自由程也是随机的。然而,大量分子的自由程却具有确定的统计规律性。自由程的统计平均值称为平均自由程,用  $\bar{\lambda}$  表示。由于单位时间内气体分子运动的平均路程为  $\bar{v}$ ,在此期间与其他分子的碰撞次数为  $\bar{Z}$ ,所以分子的平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (2.1-10)$$

此式说明,对一定的气体而言,  $\bar{\lambda}$  与分子数密度  $n$  成反比,而与平均速率  $\bar{v}$  无关。

根据  $p = nkT$ , 分子的平均自由程还可以表示为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (2.1-11)$$

这表明,  $\bar{\lambda}$  和温度与压强的比值  $T/p$  成正比关系。

在标准状态下,氢气分子的平均碰撞频率数量级约为  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , 平均自由程数量级约为  $10^{-7}$  m。

**【例 2.1-4】** 一定量的理想气体,经等压过程从体积  $V_0$  膨胀到  $2V_0$ , 其平均自由程由  $\bar{\lambda}_0$  变为  $\bar{\lambda}$ , 平均碰撞频率由  $Z_0$  变为  $Z$ , 则正确结果是( )。

$$(A) \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}_0} = 2, \frac{Z}{Z_0} = \sqrt{2} \quad (B) \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}_0} = \frac{1}{2}, \frac{Z}{Z_0} = \sqrt{2} \quad (C) \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}_0} = 2, \frac{Z}{Z_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (D) \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}_0} = \frac{1}{2}, \frac{Z}{Z_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

解: 平均自由程  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$ , 对等压过程,  $V \propto T$ , 体积加倍  $V_0 \rightarrow 2V_0$ , 温度也加倍

$T_0 \rightarrow 2T_0$ , 所以有  $\frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}_0} = 2$ ; 平均碰撞频率  $Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n = \sqrt{2} \pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \frac{p}{kT} \propto \frac{Z}{Z_0} =$

$$\frac{1/\sqrt{2T_0}}{1/\sqrt{T_0}} = \frac{1}{\sqrt{2}}。 正确答案为(C)。$$

## 2.1.8 麦克斯韦速率分布律

### 1. 麦克斯韦速率分布函数

气体中的大量分子在永不停息的热运动中频繁碰撞,彼此交换能量,速率在不断地改变。

在平衡态下,速率处于各个区间中的分子数服从确定的统计规律。设分子总数为  $N$ , 速率处于  $v \sim v + \Delta v$  区间中的分子数为  $\Delta N$ , 其在分子总数中所占百分比为  $\frac{\Delta N}{N}$ 。显然,  $\frac{\Delta N}{N}$  不但与区间宽度  $\Delta v$  有关, 而且与区间  $\Delta v$  所处的速率  $v$  有关。当  $\Delta v \rightarrow 0$  时,  $\frac{\Delta N}{N \Delta v}$  的极限  $\frac{dN}{N dv}$  是速率  $v$  的连续函数, 记为  $f(v)$ 。麦克斯韦应用统计理论给出了  $f(v)$  的具体表达式为

$$f(v) = \frac{dN}{N dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (2.1-12)$$

此式称为气体分子的麦克斯韦速率分布函数。速率分布函数  $f(v)$  的物理意义如下: 对大量气体分子而言,  $f(v)$  表示分布在速率  $v$  附近, 单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比; 对单个分子而言,  $f(v)$  表示分子速率处于  $v$  附近, 单位速率间隔内的概率。即函数  $f(v)$  表示概率密度。

麦克斯韦速率分布曲线如图 2.1-1 所示。

在横轴上的速率  $v$  处, 取小区间  $v \sim v + dv$ , 则  $f(v) dv = \frac{dN}{N}$  对应  $f(v)$  曲线下  $dv$  宽度内的面积, 数值上等于  $v \sim v + dv$  区间内的分子数占总分子数的百分比。将区间扩大为  $v_1 \sim v_2$ , 则积分  $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \frac{\Delta N}{N}$  对应  $f(v)$  曲线下  $v_1 \sim v_2$  区间内的面积, 数值上等于  $v_1 \sim v_2$  区间内的分子数  $\Delta N$  占总分子数的百分比。如将区间进一步扩大为  $0 \sim \infty$ , 则积分  $\int_0^{\infty} f(v) dv$  对应  $f(v)$  曲线下的全部面积, 数值上等于  $0 \sim \infty$  区间内的分子数占总分子数的百分比, 其值为百分之百, 所以有

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (2.1-13)$$

此式称为速率分布函数的归一化条件。

应该指出, 除了讨论速率分布之外, 针对不同的用途, 还可以讨论其他物理量的分布, 例如分子自由程分布等, 不同分布函数的表达式不同, 但其共同点是均要满足归一化条件。

## 2. 气体分子热运动的三种速率

### (1) 最概然速率 $v_p$

最概然速率是指  $f(v)$  曲线峰值对应的速率。由  $f(v)$  的物理意义可知, 在此速率附近, 单位速率间隔内的分子百分数最大。令  $\frac{df(v)}{dv} = 0$ , 可得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (2.1-14)$$

将此式代入到  $f(v)$  中, 得  $f(v_p) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_p}$ 。可见, 对同一气体而言, 温度  $T$  越高,  $v_p$  值越大, 而  $f(v)$  曲线峰值越小。由于受归一化条件限制,  $f(v)$  曲线下的总面积为定值, 曲线峰值减小, 必然使得曲线横向较宽。如图 2.1-2 所示。另一方面, 对相同温度下的不同气体而言, 分子质量  $m$  越大,  $v_p$  值越小, 而  $f(v)$  曲线峰值越大, 从而曲线横向较窄。如图 2.1-3 所示。

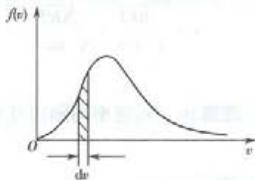


图 2.1-1

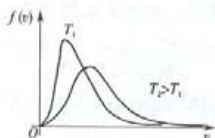


图 2.1-2

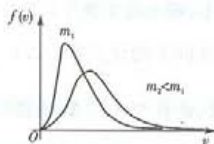


图 2.1-3

(2) 平均速率  $\bar{v}$ 

平均速率即分子速度大小的算术平均值,其定义为

$$\bar{v} = \frac{\sum v_i \Delta N_i}{N} = \frac{\int v dN}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

将速率分布函数  $f(v)$  代入并积分,得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (2.1-15)$$

注意:  $v_1 \sim v_2$  速率间隔内分子的平均速率为  $\bar{v}' = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$ , 当  $v_1 = 0, v_2 \rightarrow \infty$  时, 上式分母

为 1, 则  $\bar{v}' \rightarrow \bar{v}$ 。

(3) 方均根速率  $\sqrt{v^2}$ 

仿照平均速率的讨论可知, 速率平方的平均值为

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

将速率分布函数  $f(v)$  代入积分, 开方后得方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (2.1-16)$$

三种速率中, 最概然速率  $v_p$  用于速率分布的讨论; 平均速率  $\bar{v}$  用于平均碰撞频率  $\bar{Z}$  和平均自由程  $\bar{\lambda}$  的讨论; 方均根速率  $\sqrt{\overline{v^2}}$  用于平均平动动能  $\bar{\epsilon}_k$  的讨论, 而且  $\sqrt{\overline{v^2}}$  亦可由  $\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$  直接得出。

三种速率均与  $\sqrt{T}$  成正比, 与  $\sqrt{m}$  (或  $\sqrt{\mu}$ ) 成反比。三种速率的比例关系为

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} \quad (2.1-17)$$

其中  $\sqrt{\overline{v^2}}$  最大,  $v_p$  最小; 常温下三种速率数量级约为每秒几百米, 计算时尤其要注意采用 SI 单位制。由于三种速率有确定的比例关系, 同一气体在确定温度下, 知道一种速率, 可求另外两种速率; 另一情况是, 在相同温度下, 知道一种气体的某种速率, 可求另一气体的该种速率。

【例 2.1-5】 设图 2.1-4 所示的两条曲线分别表示在相同温度下氧气和氢气分子的速率分布曲线, 令  $(v_p)_{O_2}$  和  $(v_p)_{H_2}$  分别表示氧气和氢气的最概然速率, 则正确结果是 ( )。

(A) 图中  $a$  表示氧气分子的速率分布曲线:  $(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 4$

(B) 图中  $a$  表示氧气分子的速率分布曲线:

$$(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 1/4$$

(C) 图中  $b$  表示氧气分子的速率分布曲线: ( $v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 1/4$ )

$$(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 1/4$$

(D) 图中  $b$  表示氧气分子的速率分布曲线: ( $v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 4$ )

$$(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 4$$

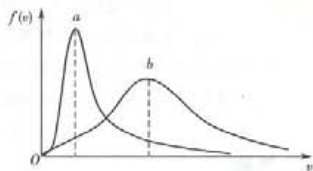


图 2.1-4

解: 最概然速率  $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$ , 对于摩尔质量, 有  $\mu_{O_2} > \mu_{H_2}$ 。又因为温度  $T$  相同, 所以有  $(v_p)_{O_2} < (v_p)_{H_2}$ , 故而曲线  $a$  为氧气, 曲线  $b$  为氢气。

$$\frac{(v_p)_{O_2}}{(v_p)_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{O_2}}} = \sqrt{\frac{2}{32}} = \frac{1}{4}。 正确答案为(B)。$$

【例 2.1-6】 某理想气体分子的平均速率  $\bar{v}$  若提高到原来的 2 倍, 则该气体的温度  $T$  应提高到原来的( ) 倍。

(A) 2

(B) 4

(C) 8

(D) 16

解: 平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ , 由题意  $2 = \frac{\bar{v}'}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{8RT'}{\pi\mu}} / \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{T'}{T}}$ , 解出:  $\frac{T'}{T} = 4$ 。正确答案为(B)。

## 2.1.9 功、热量、内能

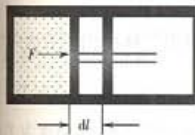


图 2.1-5

### 1. 功

功是热力学系统与外界交换能量的一种方式。

如图 2.1-5 所示, 气缸内有一定量的气体, 气体压强为  $p$ , 活塞面积为  $S$ , 气体作用在活塞上的压力  $F = pS$ , 当活塞在此压力作用下, 由左向右移动一微小距离  $dl$  时, 气体对外所做元功为

$$dW = Fdl = pSdl = pdV$$

式中  $dV$  为活塞移动  $dl$  距离时气体体积的微小变化量。当气体由  $V_1$  变化到  $V_2$  时, 气体对外所做功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.1-18)$$

上式是利用气体状态参量及其变化来计算气体所做功, 是热力学中计算功的基本公式, 此式成立需要两个条件: 一是活塞与气缸壁之间的摩擦可以忽略, 否则活塞对外做功的力与气体作用在活塞上的力将不相等; 二是此做功过程必须是一个准静态过程, 所谓准静态过程指的是系统在变化过程中的每一瞬间都应处于平衡态。如果不能保证是准静态过程, 则活塞附近的压强与气体内部的压强将不相等。这两种情况都将出现用上式计算的功与实际不符的结果。概括来说, 上式成立的条件应为无摩擦的准静态过程。

进一步讲, 热力学系统可用  $p$ - $V$  图描述,  $p$ - $V$  图上的一个点对应确定的压强、体积和温度, 因而对应系统的一个平衡态。由于准静态过程中的任意中间态都是一个平衡态, 所以在  $p$ - $V$  图上准静态过程可用一系列的点连成的曲线表示。非准静态过程不能在  $p$ - $V$  图上表示。在下面的讨论中, 如无特殊提示, 所涉及的热力学过程都是指准静态过程。不过应该注意, 准静态过程是为了处理问题方便而引入的一种理想化过程, 是对实际过程一定程度上的近似。



气体由一个平衡态经过一个准静态过程变化到另一个平衡态,可以经历不同的过程。所经历的过程不同,气体的压强随体积的变化关系也将不同,从而使所做的功不同。因此,功不仅与过程的始末状态有关,而且与所经历的具体过程有关,功是一个过程量。

在  $p$ - $V$  图上,一定量的气体所做的功,在数值上等于  $p$ - $V$  曲线下的面积,这是功的几何意义。

## 2. 热量

热量是热力学系统与外界交换能量的另一种方式。当系统与外界存在温度差且两者之间又没有隔热层时,将会产生热量的传递。

当质量为  $M$ 、摩尔质量为  $\mu$  的气体从温度  $T_1$  准静态地变化到温度  $T_2$  时,系统与外界传递的热量为

$$Q = \frac{M}{\mu} C (T_2 - T_1) \quad (2.1-19)$$

式中,  $C$  称为摩尔热容,其物理意义为:1 mol 气体当温度升高(或降低) 1 K 时,所吸收(或放出)的热量,即

$$C = \frac{1}{M/\mu} \frac{dQ}{dT} \quad (2.1-20)$$

摩尔热容是一个与具体过程有关的量,过程不同其摩尔热容的值也就不同。由此可知,热量也是一个过程量,只有给出具体的过程,才能知道相应的  $C$  值,热量  $Q$  才能由(2.1-19)式计算出来。详情请见下一节。

## 3. 内能

热力学系统在一定状态下具有一定的内能。从 2.1.6 节可知,理想气体的内能表达式为

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

它只是温度  $T$  的单值函数。当一定量的理想气体,从温度为  $T_1$  的平衡状态变化到温度为  $T_2$  的平衡状态时,其内能从  $E_1$  变化到  $E_2$ ,内能的增量为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) \quad (2.1-21)$$

其中除了温度  $T$  外,其他量都是定值,可知内能增量  $\Delta E$  仅决定于前后两状态之间的温度变化,而与前后两状态之间所经历的具体过程无关,这是内能与功和热量的重要区别,内能是状态量,功和热量都是过程量。

### 2.1.10 热力学第一定律及其对理想气体等值过程和绝热过程的应用

#### 1. 热力学第一定律

热力学第一定律是普遍的能量守恒与转化定律在热力学中的具体体现。系统与外界的能量交换表现为功与热量的传递,系统内部的能量变化表现为内能的增减。三者之间满足热力学第一定律。

热力学第一定律的文字表述为:外界传给系统的热量,一部分用于增加系统的内能,另一部分用于系统对外做功。

热力学第一定律的数学表达式为

$$Q = \Delta E + W \quad (2.1-22)$$

其中,  $\Delta E = E_2 - E_1$  是内能增量。在应用此式计算时, 做如下符号规定: 系统从外界吸收热量,  $Q > 0$ ; 系统向外界放出热量,  $Q < 0$ 。系统对外界做功,  $W > 0$ ; 外界对系统做功,  $W < 0$ 。

对于无限小的元过程, 可以采用热力学第一定律的微分形式

$$dQ = dE + dW \quad (2.1-23)$$

热力学第一定律适用于任何系统的任何过程。这里所说的“过程”包括: 单一过程、复合过程或循环过程。即使是非准静态过程也适用。

## 2. 热力学第一定律对理想气体等值过程的应用

所谓等值过程是指三个状态参量  $p$ 、 $V$  和  $T$  分别固定不变的过程。

### (1) 等体过程

等体过程也称等容过程, 此过程气体体积保持不变, 即  $dV = 0$ 。等体过程在  $p$ - $V$  图上是用一段与  $p$  轴平行的直线表示。如图 2.1-6 所示。由于体积不变, 利用气体状态方程可得压强与温度两个状态参量之间的关系

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{恒量} \quad (2.1-24)$$

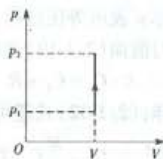


图 2.1-6

此式称为等体过程的过程方程, 它为状态参量的计算带来方便。也是由于体积不变, 气体对外做功  $W = \int p dV = 0$ , 根据热力学第一定律, 在等体过程中, 系统从外界吸收的热量全部用来增加气体的内能, 即

$$Q_v = \Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) \quad (2.1-25)$$

角标  $v$  表示等体过程。反之, 系统向外界放热则内能减少。将此式与前面(2.1-19)式对比可得等体过程的摩尔热容为

$$C_v = \frac{i}{2} R \quad (2.1-26)$$

这样, (2.1-25) 式还可以写为

$$Q_v = \Delta E = \frac{M}{\mu} C_v (T_2 - T_1) \quad (2.1-27)$$

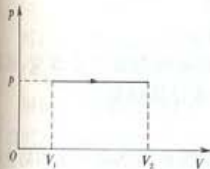


图 2.1-7

### (2) 等压过程

等压过程中压强不变, 即  $dp = 0$ 。等压过程在  $p$ - $V$  图上是用一段与  $V$  轴平行的直线表示。如图 2.1-7 所示。利用气体状态方程可得体积与温度两个状态参量之间的关系

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{恒量} \quad (2.1-28)$$

此式称为等压过程的过程方程。气体对外所做的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{\mu} R (T_2 - T_1) \quad (2.1-29)$$

内能增量为

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1) \quad (2.1-30)$$

这里注意, 尽管是等压过程, 内能增量仍可借助于定容摩尔热容  $C_V$  计算, 其原因首先是因为内能的定义, 内能是状态函数, 内能的增量与过程无关; 其次是因为 (2.1-26) 式成立。这也就是说, 无论经历什么过程, 均可用此式计算内能的增量。

根据热力学第一定律, 等压过程系统对外做功以及内能增加源于系统从外界吸收的热量, 即

$$Q_p = \Delta E + W = \frac{M}{\mu} (C_V + R) (T_2 - T_1) \quad (2.1-31)$$

角标  $p$  表示等压过程。反之, 内能减少或外界对系统做功都有可能使系统向外界放热。将此式与前面 (2.1-19) 式对比可得等压过程的摩尔热容为

$$C_p = C_V + R \quad (2.1-32)$$

这样, (2.1-32) 式还可以写为

$$Q_p = \frac{M}{\mu} C_p (T_2 - T_1) \quad (2.1-33)$$

等压过程中的功、内能增量和热量均与  $\frac{M}{\mu} (T_2 - T_1)$  成正比, 三者之间的比值仅由气体的自由度决定, 如

$$\frac{W}{Q_p} = \frac{R}{C_p} = \frac{R}{C_V + R} = \frac{R}{(i/2)R + R} = \frac{2}{i+2}, \quad \frac{\Delta E}{Q_p} = \frac{C_V}{C_p} = \frac{(i/2)R}{(i/2)R + R} = \frac{i}{i+2}$$

### (3) 等温过程

等温过程中温度不变, 即  $dT = 0$ 。等温过程在  $p$ - $V$  图上用一段曲线表示, 它是  $p$  与  $V$  的反比曲线。如图 2.1-8 所示。利用气体状态方程可得压强与体积两个状态参量之间的关系

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{恒量} \quad (2.1-34)$$

此式称为等温过程的过程方程。等温过程内能不变,  $\Delta E = 0$ 。

根据热力学第一定律, 系统吸收的热量全部用来对外做功, 即

$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} dV = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.1-35)$$

角标  $T$  表示等温过程。反之, 外界对系统做功可使系统向外界放热。

注意, 在等温过程中, 系统从外界吸收 (或向外界放出) 热量, 而系统温度并不改变, 这意味着摩尔热容为  $\infty$ , 因此不能采用 (2.1-19) 式而只能采用 (2.1-35) 式计算热量。

## 3. 绝热过程

绝热过程是指系统与外界无热量交换的过程。实际情况是指系统被隔热层包裹以防止热量交换。当一个过程进行得很快, 系统与外界来不及交换热量时, 也可认为该过程是绝热过程。

### (1) 热力学第一定律对绝热过程的应用

绝热过程的特点是  $dQ = 0$  或  $Q = 0$ 。根据热力学第一定律, 系统对外做功使内能减少, 即

$$W = -\Delta E = -\frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1) \quad (2.1-36)$$

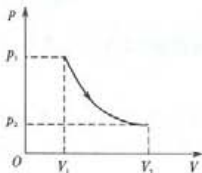


图 2.1-8

反之,外界对系统做功可使系统内能增加。

### (2) 绝热过程方程

在绝热过程中,理想气体的状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  都在变化,由理想气体的状态方程和热力学第一定律的微分形式可以推导出任意两个状态参量之间的变化关系,即绝热过程方程。

将理想气体的状态方程(2.1-2)式两边微分,得

$$pdV + Vdp = \frac{M}{\mu} R dT \quad (2.1-37)$$

再由热力学第一定律的微分形式(2.1-23),得

$$0 = dE + dW = \frac{M}{\mu} C_v dT + pdV \quad (2.1-38)$$

联立(2.1-38)和(2.1-39)两式,可得如下三个绝热过程方程:

$$pV^\gamma = C_1 \text{ (恒量)} \quad (2.1-39)$$

$$V^{\gamma-1} T = C_2 \text{ (恒量)} \quad (2.1-40)$$

$$p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T = C_3 \text{ (恒量)} \quad (2.1-41)$$

其中,  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  称为比热容比。表(2.1-1)列出了常用分子类型的参数值,应予掌握。

表 2.1-1 常用分子类型的参数值

分子类型	自由度	定容摩尔热容	定压摩尔热容	比热容比
单原子分子	$i=3$	$C_v = \frac{3}{2}R$	$C_p = \frac{5}{2}R$	$\gamma = \frac{5}{3}$
刚性双原子分子	$i=5$	$C_v = \frac{5}{2}R$	$C_p = \frac{7}{2}R$	$\gamma = \frac{7}{5}$
刚性多原子分子	$i=6$	$C_v = \frac{6}{2}R$	$C_p = \frac{8}{2}R$	$\gamma = \frac{8}{6}$

### (3) 利用功的积分定义求绝热过程的功

将(2.1-40)式代入到功的积分定义(2.1-18)式,得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (2.1-42)$$

可以证明此式与用热力学第一定律得出的(2.1-37)式相等。

### (4) 绝热过程的 $p$ - $V$ 图

根据绝热过程方程  $pV^\gamma = \text{恒量}$  以及等温过程方程  $pV = \text{恒量}$  作出的  $p$ - $V$  曲线如图 2.1-9 所示。两曲线作在一张图上是为了便于比较其斜率。绝热曲线的斜率为  $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$ , 而等温曲线的斜率为  $\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$ 。由于  $\gamma > 1$ , 所以在同一点  $A(p, V)$  处, 绝热曲线斜率的绝对值大于等温曲线斜率的绝对值。从形态上看, 绝热曲线比等温曲线更陡峭。若从同一点  $A$  点出发, 分别经历等温过程和绝热过程膨胀到同一体积, 则有等温过程的功大于绝热过程的功, 这只要比较两曲线

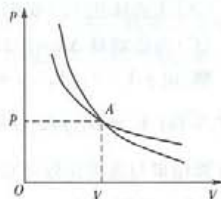


图 2.1-9

下的面积大小,结果便可一目了然。

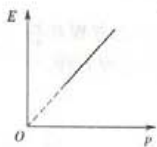


图 2.1-10

**【例 2.1-7】** 若在某一过程中,一定量的理想气体的内能  $E$  随压强  $p$  的变化关系为一直线(其延长线过  $E-p$  图的原点  $O$ ),如图 2.1-10 所示,则该过程应为( )。

- (A) 等温过程                      (B) 等压过程  
(C) 等容过程                      (D) 绝热过程

**解:** 根据题图及条件,可设  $E = Ap$ , 其中  $A$  为常数。而理想气体内能  $E = \frac{M}{\mu} C_V T$ , 两式合并,有  $p = \frac{1}{A} \cdot \frac{M}{\mu} C_V T$ , 可知  $p \propto T$ ; 再由理想气体状

态方程  $pV = \frac{M}{\mu} RT$ , 当体积  $V$  不变时,有  $p \propto T$ ; 比较两者,题给过程应为等容过程。正确答案为 (C)。

**【例 2.1-8】** 在标准状态下,将 0.5 mol 的氮气(刚性双原子分子)压缩为原来体积的一半,若分别经历的是等温过程和等压过程,下面结果中正确的是( )。

- (A) 等温功  $W = 786 \text{ J}$ , 等压内能增量  $\Delta E = -1418 \text{ J}$   
(B) 等温功  $W = -786 \text{ J}$ , 等压功  $W = 567 \text{ J}$   
(C) 等温热量  $Q = 786 \text{ J}$ , 等压功  $W = -567 \text{ J}$   
(D) 等温热量  $Q = -786 \text{ J}$ , 等压热量  $Q = -1985 \text{ J}$

**解:** 本题需分别计算两个过程的  $W$ ,  $\Delta E$  及  $Q$ , 然后与选项对比即可。计算中注意正负号。

等温过程:  $\Delta E = 0, Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5 \times 8.31 \times 273 \times \ln \frac{1}{2} = -786 \text{ J}$

等压过程:  $T_2 = T_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_1}{2}$ ,

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = 0.5 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times \left( \frac{1}{2} - 1 \right) \times 273 = -1418 \text{ J}$$

$$W = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{\mu} R (T_2 - T_1) = -567 \text{ J}, Q = \Delta E + W = -1985 \text{ J}$$

将计算结果与选项比较可知,答案应为(D)。

**【例 2.1-9】** 将体积  $V_1 = 0.01 \text{ m}^3$ 、温度  $T_1 = 273 \text{ K}$  的氮气(刚性双原子分子),从压强  $p_1 = 10^6 \text{ Pa}$  绝热膨胀到  $p_2 = 10^5 \text{ Pa}$ , 下面结果正确的是( )。

- (A) 末态体积  $V_2 = 0.518 \text{ m}^3$                       (B) 末态温度  $T_2 = 41 \text{ K}$   
(C) 内能增量  $\Delta E = 1.21 \times 10^3 \text{ J}$                       (D) 对外做功  $W = 1.21 \times 10^4 \text{ J}$

**解:** 由  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \gamma = C_p / C_V = 7/5 = 1.4$ , 得  $V_2 = 5.18 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ; 由  $p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$ ,

得  $T_2 = 141 \text{ K}$ ; 绝热过程,  $Q = 0, W = -\Delta E = -\frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{i p_1 V_1}{2 T_1} (T_1 - T_2) = 1.21 \times 10^4 \text{ J}$

将计算结果与选项比较可知,答案应为(D)。

## 2.1.11 循环过程

### 1. 循环过程

循环过程是指系统从某一状态出发,经历一系列过程又回到初始状态的过程。如图 2.1-

II 所示。系统从初态  $A$  经  $ACB$  过程到达状态  $B$ , 再经  $BDA$  过程回到初态  $A$  完成一个循环。由于系统始末态相同, 所以系统内能的变化  $\Delta E = 0$ 。系统经过一个循环所做功的代数和称为净功, 由功的几何意义可知, 净功在数值上等于循环曲线所包围的面积。系统经过一个循环与外界交换热量的代数和称为净吸热。根据热力学第一定律, 有  $Q_{\text{净}} = W_{\text{净}}$ 。

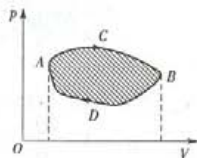


图 2.1-11

循环过程有两类, 在  $p$ - $V$  图上, 若循环过程是沿着循环曲线顺时针进行的, 则该循环称为正循环; 反之, 则称为逆循环 (或负循环)。正循环对应热机, 是将热量转换为功的装置, 蒸汽机、汽油机以及柴油机等都是常见的热机; 逆循环对应致冷机, 是消耗功以从目标系统吸取热量使之降温的装置, 如电冰箱等。

正循环的净功  $W_{\text{净}} > 0$ , 因而净吸热  $Q_{\text{净}} > 0$ 。若每一循环中吸热总和为  $Q_1 > 0$ , 放热总和为  $Q_2 < 0$ , 则  $Q_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2| = W_{\text{净}}$ 。为了描述热机把所吸收的热量转化为净功 (有用功) 的能力, 引入热机效率  $\eta$ , 它的定义为: 系统在一次循环过程中, 对外所做净功  $W_{\text{净}}$  与吸热总和  $Q_1$  之比, 即

$$\eta = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (2.1-43)$$

由此定义可知, 热机效率  $\eta < 1$ 。

逆循环的净功  $W_{\text{净}} < 0$ , 净吸热  $Q_{\text{净}} < 0$ 。若每一循环中吸热总和为  $Q_2 > 0$ , 放热总和为  $Q_1 < 0$ , 则  $Q_{\text{净}} = Q_2 - |Q_1| = W_{\text{净}}$ 。为了描述致冷机的性能, 定义致冷系数  $\varepsilon$  为: 系统在一次循环过程中, 吸热总和  $Q_2$  与净功  $W_{\text{净}}$  的绝对值之比, 即

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{|W_{\text{净}}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} \quad (2.1-44)$$

致冷系数  $\varepsilon$  可以大于 1。

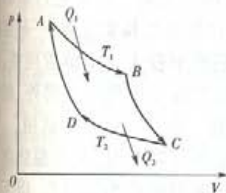


图 2.1-12

## 2. 卡诺循环

卡诺循环是卡诺在研究热机效率时提出的一种可以获得最大效率的理想循环。由卡诺循环构成的热机称为卡诺热机。卡诺循环需要两个热源, 一个高温热源 (温度为  $T_1$ ), 一个低温热源 (温度为  $T_2$ )。该循环的工作物质 (简称工质) 为理想气体。卡诺循环的循环曲线由两条等温线和两条绝热线组成。如图 2.1-12 所示。气体先从状态  $A$  沿等温线膨胀做功至状态  $B$ , 同时从高温热源  $T_1$  吸热  $Q_1$ , 然后从状态  $B$  绝热膨胀做功至状态  $C$ , 接着从状态  $C$  沿等温线收缩至状态  $D$ , 同时向低温热源  $T_2$  放热  $Q_2$ , 最后从状态  $D$  绝热收缩至状态  $A$  完成一个循环。

下面来看卡诺循环的效率。设状态  $A, B, C, D$  各处的体积依此为  $V_1, V_2, V_3, V_4$ , 系统从高温热源吸收的热量为

$$Q_1 = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.1-45)$$

向低温热源放出的热量为

$$Q_2 = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (2.1-46)$$

热机效率为

$$\eta_k = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (2.1-47)$$

利用  $B-C$ 、 $D-A$  的两个绝热过程方程

$$V_2^{-1} T_1 = V_3^{-1} T_2 \quad \text{及} \quad V_1^{-1} T_1 = V_4^{-1} T_2$$

两式相除,得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (2.1-48)$$

将(2.1-49)式代入到(2.1-48)式中,得到卡诺热机的循环效率为

$$\eta_k = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.1-49)$$

卡诺热机的循环效率取决于高温热源和低温热源的绝对温度,而与工作物质的成分无关。提高热机效率的方向是,提高高温热源的温度或降低低温热源的温度。

将卡诺循环的循环方向改为逆时针方向,则成为卡诺致冷机,仿照上面的讨论,可得卡诺致冷机的致冷系数为

$$\varepsilon_k = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.1-50)$$

由此式可以看出,低温热源温度  $T_2$  越低,  $\varepsilon_k$  越小,吸取同样的热量,就要花费更多的功。

在计算热机循环效率或致冷机的致冷系数时,首先要考虑吸、放热的计算,这是由两者的定义决定的。当热量不方便计算时,再考虑用功和内能增量以及热力学第一定律进行辅助计算。计算出的热量有正负之分,分别对应吸热与放热。在代公式计算时尤其要注意:一是要将吸、放热的总和代入公式;二是要注意正负号。如果计算出的热机效率较大就要慎重检查;如果热机效率大于 100%,那一定是错了;出错原因多是由于热量的正负号没代对。另外,要注意卡诺循环只是所有各种循环中的一种,所得公式对于其他循环在一般情况下并不适用。

**【例 2.1-10】** 一卡诺热机,低温热源温度为  $27^\circ\text{C}$ ,当热机效率为 25% 时,其高温热源温度为  $T_1$ ;若保持低温热源温度不变,而将效率提高到 35%,高温热源温度应增加  $\Delta T$ 。以下各组结果正确的是( )。

(A)  $T_1 = 400\text{ K}, \Delta T = 62\text{ K}$

(B)  $T_1 = 36^\circ\text{C}, \Delta T = 6^\circ\text{C}$

(C)  $T_1 = 225\text{ K}, \Delta T = 30\text{ K}$

(D)  $T_1 = 100^\circ\text{C}, \Delta T = 64^\circ\text{C}$

解:卡诺热机效率为  $\eta_k = 1 - \frac{T_2}{T_1}, T_1 = \frac{T_2}{1 - \eta_k} = \frac{273 + 27}{1 - 0.25} = 400\text{ K}$ ;效率提高后,  $T_1' = \frac{T_2}{1 - \eta_k'}$

$= \frac{273 + 27}{1 - 0.35} = 462\text{ K}$ ,高温热源温度增加:  $\Delta T = T_1' - T_1 = 62\text{ K}$ 。所以,正确答案应为(A)。

## 2.1.12 热力学第二定律及其统计意义

热力学第一定律给出了功、热量以及内能变化之间在转换过程中的数量关系,本质上是能

遵守恒定律。但并不是满足热力学第一定律的所有过程都能实现,比如热机效率问题,人们起初曾向着制成效率为 100% 的热机,它并不违反热力学第一定律,然而最终人们未能如愿,是热力学第二定律给出了其中的答案。

热力学第二定律是从功热转换和热传导两个不同角度总结出来的规律,因而有两种表述方式。这两种表述方式的实质是一致的。

### 1. 热力学第二定律的两种表述

①开尔文表述:不可能从单一热源吸取热量,使之全部变为有用的功,而不引起其他变化。

②克劳修斯表述:不可能把热量从低温物体传到高温物体,而不引起其他变化。

两种表述中都有“不引起其他变化”一句,这尤其重要,要理解其中含义。这里所说的“其他变化”,既包括系统本身的变化,也包括对外界环境的影响。比如,气体等温膨胀过程可将吸收的热量全部转变为功,但系统本身的体积变化了;再比如,致冷机可将热量从低温物体传到高温物体,但需要外界消耗能量对其做功。

开尔文表述指出了功与热之间的自发转换具有一定的方向性;克劳修斯表述指出了热量的自发传导具有一定的方向性。可以证明,两种表述是等价的,即若其中一个不成立,则另一个也必然不成立。

### 2. 可逆过程与不可逆过程

如果系统从某一状态出发,经历一个过程到达另一状态,若存在另一过程使系统回到原来的状态,并且使外界恢复原状,则原来的过程称为可逆过程;反之,无论采用何种方法都不能使系统和外界完全复原,则原来的过程称为不可逆过程。

应该注意,不可逆过程不是不能反向进行的过程,反向进行是可以的。而是说,当其反向进行时,系统与外界不能完全恢复原状。

可逆过程是一个理想化过程。无摩擦的准静态过程是可逆过程。一切实际过程严格说来都不是可逆过程。

从过程不可逆角度来讲,开尔文表述实质上是说,功转化成热是不可逆过程。功可以完全转化为热,但热不能完全转化为功。克劳修斯表述实质上是说,热传导是不可逆过程。热量可以自动地从高温物体传到低温物体,但不能自动地从低温物体传到高温物体。

其实,自然现象中还有很多过程是不可逆的。例如,气体的自由膨胀;一种气体向另一种气体中的扩散等等。各种不可逆过程都是互相关联的,可以由某一过程的不可逆推出另一过程的不可逆。所以,任意一个不可逆过程都可以选作热力学第二定律的表述。上面的两种表述并列,仅仅是由于历史的原因。热力学第二定律的实质是,一切与热现象有关的、自动发生的实际宏观过程都是不可逆过程。

### 3. 热力学第二定律的统计意义

热现象是大量分子无规则运动的宏观表现,大量分子的无规则运动服从统计规律。与热现象有关的实际宏观过程不可逆,可以从微观角度加以解释,从而可以加深对热力学第二定律微观本质的认识。

以气体的自由膨胀为例。设有一密闭容器分左右两个体积相等的部分,中间用一挡板隔开。右侧为真空,左侧有气体。为叙述简便,假设左侧体积中只有四个完全相同的气体分子,分别标记为 a、b、c、d。现在抽去挡板,气体分子将在左、右两侧自由飞行,观察四个分子在容器中各种可能的分布。对任一分子来讲,它或者处在左侧,或者处在右侧,由于不存在其他干



扰,因此该分子处在左、右两侧的概率各占  $1/2$ 。同时考虑四个分子,它们在左、右两侧分布总共有  $2^4 = 16$  种情形。如表 2.1-2 所示。

表 2.1-2 a、b、c、d 四个分子在容器左、右两侧中的分布

微观态		微观态数目	宏观态		宏观态出现的概率
左侧	右侧		左侧	右侧	
abcd	0	1	4	0	1/16
abc	d	4	3	1	4/16
abd	c				
acd	b				
bcd	a				
ab	cd	6	2	2	6/16
ac	bd				
ad	bc				
bc	ad				
bd	ac				
cd	ab				
a	bcd	4	1	3	4/16
b	acd				
c	abd				
d	abc				
0	abcd	1	0	4	1/16

每一种可能的分布代表一种微观状态。四个分子共有 16 种可能的微观状态。16 种微观状态是相互独立的,每一种微观状态出现的概率都相等,都是  $1/16 = 1/2^4$ 。

从宏观上看,只要左侧(或右侧)中有相同数目的分子,这些微观状态就具有相同的宏观属性,因而属于同一宏观状态。换句话说,就是一个宏观态可能包含不只一个微观态。从表中可见,四个分子处于左侧或者右侧的宏观态均只包含一个微观态,因而出现此种情形的概率各为  $1/16$ ;三个分子处于一侧,一个分子处于另一侧的宏观态各包含四个微观态,出现该种情形的概率各为  $4/16$ ;而每边各有两个分子的宏观态共包含六个微观态,出现该种情形的概率为  $6/16$ 。这说明,四个分子全部收缩到容器一侧出现的概率最小,均匀分布即平衡态出现的概率最大。宏观态包含的微观态数目越多,其中的微观态彼此间的转换就越频繁,变化越多样,这意味着系统内分子的运动更加混乱和无序。若将气体扩展为 1 摩尔,分子数为  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ ,全部分子处于一侧的概率变为  $1/2^{N_A}$ ,根据概率理论,这种以极其微小的概率出现的宏观态几乎是不存在的;相反以均匀分布为标志的宏观平衡态出现的概率则变得非常大。因此,从微观上说,气体的自由膨胀过程是由出现概率小的状态自发地向出现概率大的状态的过渡,是从有序向无序的过渡。这说明,气体的自由膨胀过程是不可逆的。

功变热的过程,实质上是机械能变为内能的过程,机械能是所有分子作定向运动的有序能量,而内能是分子作无规则热运动的无序能量。通过分子间的相互作用,有序能量向无序能量转变的概率远远大于反向转变的概率。宏观上看就是功可以完全转变为热,而热不能完全转变为功,功变热是不可逆的。

再看热传导问题,分子的平均动能与温度成正比,高温区分子的平均动能大于低温区分子的平均动能。当两个不同温度的物体相接触时,分子之间通过碰撞彼此交换能量,高温区分子的能量不断地向低温区转移,最终能量趋于均匀分布,达到热平衡态。显然,这个过程是可以自发进行的,热平衡态出现的概率最大;相反,能量自动分成高、低两个区域的概率极小,是不可能的。说明热传导是不可逆过程。

综上所述,一个不受外界影响的孤立系统,其内部发生的过程,总是由出现概率小的状态向出现概率大的状态方向进行;由包含微观态数目少的宏观态向包含微观态数目多的宏观态方向进行;由有序状态向无序状态方向进行。这是热力学第二定律的微观解释,或称热力学第二定律的统计意义。

**【例 2.1-11】** 根据热力学第二定律判断,以下结果中正确的是( )。

- (A) 功可以全部转换为热,但热不能全部转换为功  
 (B) 热可以从高温物体传到低温物体,但不能从低温物体传到高温物体  
 (C) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程  
 (D) 一切自发过程都是不可逆的

解:(A)、(B)是错的。参见热力学第二定律,缺少“而不引起其他变化”;(C)也是错的。因为不可逆过程不是说不能向相反方向进行,而是说向相反方向进行后,不能使系统和外界完全复原。正确答案应为(D)。

## 2.2 波动学

要求:①明确机械波产生的两个条件,理解机械波传播的物理图像。

②掌握描述波的物理量的意义以及相互关系。

③理解波动表达式的意义和相位传播的概念,掌握建立波动表达式的方法以及振动与波动互求的方法。

④理解波的能量密度、能流密度和波的强度的概念以及决定因素,能够区分波的能量与振动能量。

⑤理解惠更斯原理,理解波的衍射的几何解释。

⑥理解波的叠加原理,明确波的相干条件,掌握利用相位差研究波的干涉的方法。

⑦理解驻波形成的条件,会求驻波表达式并理解其物理含义,能确定波腹与波节的位置。

⑧理解声波的一般概念,掌握声强级的计算。

⑨理解多普勒效应并能计算波源和观察者在同一直线上运动时频率的变化。

振动的传播过程称为波动。掌握振动的相关知识是理解波动的基础。波动学的核心内容是波动表达式。只有充分理解波动表达式的意义,理解参与波动的各质元之间的相位关系,掌握建立波动表达式的方法,才能深刻理解波的干涉及驻波的相关知识。波的能量部分要注意函数关系及单位。波的几何描述有助于理解波的衍射与干涉。声波与多普勒效应密切相关。

### 2.2.1 机械波的产生和传播

#### 1. 机械波的产生条件

机械振动在弹性媒质中的传播过程称为机械波,或弹性波。

机械波产生的条件有两个:一是波源(或称振源),二是弹性媒质。

机械波的传播依赖于媒质质元间的弹性作用力。当振源开始振动时,邻近的媒质质元受

弹性力作用偏离平衡位置随之振动,而邻近媒质质元的振动又将带动较远些的媒质质元随之振动,于是,由近及远,依次带动各个媒质质元参与进来,形成机械波。应当注意,波传播的是振动状态(相位)以及能量(详见下面的讨论),各个媒质质元只在自己的平衡位置附近振动,并不随波的传播而进行。

## 2. 波的几何描述

**波阵面**——在波的传播过程中,振动相位相同的点连成的面称为波阵面或波面。波面有无穷多个。

**波前**——在某时刻,由波源最初振动状态传播到的最远点连成的面称为波前,即最前面的那个波面。在任意时刻,只有一个波前。

**波线**——沿波的传播方向画出一组射线称为波射线或波线。

波在各向同性媒质中传播时,波线与波面垂直。

## 3. 波的分类

按照媒质质元的振动方向与波的传播方向间的关系,可以将波分为两类:横波与纵波。如果媒质质元的振动方向与波的传播方向彼此垂直,则称为横波。例如抖动柔性绳形成的就是横波。如果媒质质元的振动方向与波的传播方向彼此平行,则称为纵波。例如在空气中传播的声波就是纵波。

按照波前的形状又可将波分为平面波、球面波及柱面波。

### 2.2.2 描述波的物理量

波是由振动引起的,因此,描述振动的物理量也用来描述波。其中有:振幅、角频率、频率、周期、相位。为了描述波动,还要再加上波长和波速。

#### 1. 振幅 $A$

振幅是媒质质元振动时离开平衡位置的最大位移,反映振动及波动的强弱程度。振幅恒取正值,单位为  $\text{m}$ (米)。

#### 2. 角频率 $\omega$ 、频率 $\nu$ 与周期 $T$

角频率也称圆频率,表征振动的快慢程度及周期性。在讨论振动问题所采用的几何方法——旋转矢量法中,角频率作为振幅矢量旋转的角速度。角频率是频率的  $2\pi$  倍。频率是媒质质元单位时间完成振动的次数,也表示单位时间波动传播的波长数。周期是媒质质元完成一次完整的振动所需的时间,也表示波动传播一个波长所需的时间。也就是说,媒质质元的振动频率与周期和波动的频率与周期是相同的。周期等于频率的倒数。角频率、频率与周期三者的关系为

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \quad (2.2-1)$$

角频率与频率的单位为  $\text{s}^{-1}$ ( $\text{秒}^{-1}$ )或  $\text{Hz}$ (赫兹)。周期的单位为  $\text{s}$ (秒)。

#### 3. 相位

相位是描述振动物体所处运动状态的物理量。振动相位用  $(\omega t + \varphi)$  表示,其中  $\varphi$  是  $t=0$  时的相位,称为初相位。描述波动的相位时,还需加入坐标参量。相位的单位为  $\text{rad}$ (弧度)。

#### 4. 波长 $\lambda$

波长是波线上振动状态完全相同的相邻两点(或相位之差为  $2\pi$  的两点)之间的距离。波长的单位是  $\text{m}$ (米)。波长反映了波在空间上的周期性。

### 5. 波速 $u$

波速是某一振动状态(相位)在单位时间内所传播的距离。因为在一个周期内,波传播一个波长的距离,所以,波速与波长和周期(频率)的关系为

$$u = \frac{\lambda}{T} = \lambda\nu \quad (2.2-2)$$

波速的单位是  $\text{m/s}$ (米每秒)。

在各向同性媒质中,波的周期和频率取决于波源,与媒质无关;而波速取决于媒质的性质,与波源无关。固体中既能传播横波,也能传播纵波,波速分别为

$$\text{横波: } u = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.2-3)$$

$$\text{纵波: } u = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2.2-4)$$

式中, $\rho$ 为媒质的密度; $G$ 为媒质的切变弹性模量; $Y$ 为媒质的杨氏弹性模量。液体和气体中只能传播纵波,波速为

$$u = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (2.2-5)$$

式中 $B$ 为媒质的容变(或体变)弹性模量。有关媒质中波速问题的进一步讨论可参看相关书籍。

这里有两个问题提醒注意:一是由于周期和频率与媒质无关,而波速与媒质有关,根据(2.2-2)式,可知波长与波源和媒质的性质均有关,同一频率的波在不同媒质中传播时,其波长将随媒质的不同而不同。二是注意区分波速与媒质质元的振动速度,波速是波的相位传播的速度(也称相速度),是定值;媒质质元的振动速度是其相对平衡位置的运动速度,是变量。二者截然不同。

### 2.2.3 一维简谐波表达式

#### 1. 一维简谐波表达式的建立

这里的一维是指波沿一个固定方向传播;简谐波是指波源以及传播媒质中的各质元均作简谐振动。由于一维简谐波的波阵面是平面,所以又称其为平面简谐波。有些教材也将波动表达式称为波动方程或波函数。若一维简谐波沿 $x$ 轴传播,则其表达式可以记为 $y(x,t)$ ,位移 $y$ 既是时间的函数也是坐标的函数。

如图2.2-1所示,设有一平面简谐波沿 $x$ 轴正方向传播,波速为 $u$ ,坐标原点 $O$ 处的媒质质元 $t$ 时刻的位移记为

$$y(0,t) = A\cos(\omega t + \varphi) \quad (2.2-6)$$

波从原点 $O$ 处传到坐标为 $x$ 的任意点 $P$ 处所需时间为

$$\tau = \frac{x}{u} \quad (2.2-7)$$

或者说, $P$ 点处媒质质元的振动状态要比原点 $O$ 处媒质质元的振动状态滞后 $\tau$ 时间。进一步说,坐标为 $x$ 的 $P$ 点处的媒质质元 $t$ 时刻的位移 $y(x,t)$ 应该等于原点 $O$ 处的媒质质元 $(t-\tau)$ 时刻的位移 $y(0,t-\tau)$ ,即

$$y(x,t) = y(0,t-\tau) = A\cos[\omega(t-\tau) + \varphi] \quad (2.2-8)$$

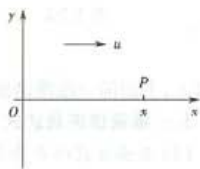


图 2.2-1

将(2.2-7)式代入到(2.2-8)式中,得到

$$y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-9)$$

由于  $P$  点的任意性, (2.2-9) 式就是一维平面简谐波的表达式。考虑到(2.2-1)式和(2.2-2)式, 一维平面简谐波的表达式还可以写成

$$y = A \cos \left[ 2\pi \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right) + \varphi \right] = A \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-10)$$

或

$$y = A \cos \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (ut - x) + \varphi \right] \quad (2.2-11)$$

如果波沿  $x$  轴负方向传播,  $P$  点处媒质质元的振动状态要比原点  $O$  处媒质质元的振动状态超前  $\tau$  时间, 坐标为  $x$  的  $P$  点处的媒质质元,  $t$  时刻的位移  $y(x, t)$  应该等于原点  $O$  处的媒质质元,  $(t + \tau)$  时刻的位移  $y(0, t + \tau)$ , 于是有

$$y(x, t) = A \cos \left[ \omega \left( t + \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-12)$$

这就是沿  $x$  轴负方向传播的一维平面简谐波的表达式。将(2.2-12)式与式(2.2-9)对比可知, 形如(2.2-10)式与(2.2-11)式的  $x$  轴负向波表达式只需将式中  $x$  前面的负号换成正号即可。

## 2. 一维简谐波表达式 $y(x, t)$ 的意义

一维简谐波表达式  $y(x, t)$  的意义如下:

① 当  $x = x_0$  时,  $y(x_0, t)$  给出  $x_0$  处媒质质元的位移与时间的变化关系, 即  $y(x_0, t)$  表示  $x_0$  处的振动方程;

② 当  $t = t_0$  时,  $y(x, t_0)$  给出  $t_0$  时刻沿传播方向上各个媒质质元的位移分布情况, 即  $y(x, t_0)$  表示  $t_0$  时刻的波形方程;

③ 当坐标和时间都不固定时,  $y(x, t)$  给出波形的平移, 即波动。如图 2.2-2 所示, 波沿  $x$  轴正向传播, 实线为  $t$  时刻的波形, 虚线为  $t + \Delta t$  时刻的波形。经过  $\Delta t$  时间, 波形向右平移了  $u\Delta t$  距离。

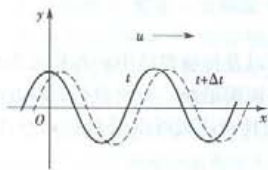


图 2.2-2

一维简谐波表达式  $y(x, t)$  中含有因子  $\left( t - \frac{x}{u} \right)$ , 其特征是同时包含时间和坐标, 含有这种因子的表达式所描述的波是随时间行进的波, 称其为行波, 因子  $\left( t - \frac{x}{u} \right)$  称为行

波因子, 上面的一维简谐波也可称为一维简谐行波。

## 3. 一维简谐波表达式 $y(x, t)$ 的用途

(1) 求描述波的各项物理量

形如(2.2-9)式、(2.2-10)式等的各表达式可以称作波的标准形式, 如果题目给出的波是用具体数值表示的, 要求振幅、周期等物理量时, 可写出对应的波的标准形式, 这样可以通过对比的方式, 经过简单计算得出所求物理量。

## (2) 求波线上两点间的相位差

设波沿  $x$  轴正向传播, 在  $x$  轴上任意取两点  $x_1$  和  $x_2$ , 按(2.2-10)式用  $x_2$  点的相位减去  $x_1$  点的相位, 得相位差

$$\Delta\varphi = \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x_2}{\lambda} \right) + \varphi \right] - \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x_1}{\lambda} \right) + \varphi \right] = -\frac{2\pi}{\lambda} (x_2 - x_1) \quad (2.2-13)$$

若  $x_2 > x_1$ , 则  $\Delta\varphi < 0$ , 这表示沿波的传播方向, 后面的点比前面的点相位滞后; 反之, 若  $x_2 < x_1$ , 则  $\Delta\varphi > 0$ , 表示前面的点比后面的点相位超前。这一点对于深刻理解波的物理图像至关重要。依此, 可以由一点的振动方程写出波动方程。在讨论波的干涉时, 也要用到这一概念。

## (3) 求某一媒质质元的振动速度和加速度

坐标为  $x$  处的媒质质元的振动速度是位移对时间的一阶偏导数, 即

$$v(x, t) = \frac{\partial y}{\partial t} = -\omega A \sin \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-14)$$

振动加速度是位移对时间的二阶偏导数

$$a(x, t) = \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\omega^2 A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-15)$$

【例 2.2-1】 若一平面简谐波的表达式为  $y = 0.03 \cos 6\pi(t + 0.01x)$  (SI), 则下面结果中正确的是( )。

(A) 振幅为 3 m      (B) 周期为 1/3 s      (C) 波速为 10 m/s      (D) 传播方向为  $x$  轴正向

解: 对比标准形式  $y(x, t) = A \cos \left[ \omega \left( t + \frac{x}{u} \right) + \varphi \right]$ , 可知: (A) 振幅  $A = 0.03$  m; (B) 角频率  $\omega = 6\pi$ , 周期  $T = 2\pi/\omega = 1/3$  s; (C)  $0.01 = 1/u$ , 波速  $u = 100$  m/s; (D) 式中  $x$  前面为正号, 传播方向为  $x$  轴负向。初相  $\varphi = 0$ 。正确答案应为 (B)。

## 2.2.4 波的能量、能流、能流密度

## 1. 波的能量

波在传播时, 媒质中的各质元都在各自的平衡位置附近振动, 因而具有动能; 同时媒质要发生形变, 因而各质元也具有弹性势能。波的能量是指媒质中各质元的动能和势能之和。

设媒质密度为  $\rho$ , 质元的体积为  $dV$ , 质元的质量为  $dm = \rho dV$ , 质元的动能为

$$dE_k = \frac{1}{2} dm \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 \sin^2 \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] dV \quad (2.2-16)$$

质元的势能与其相对形变有关, 相对形变表示为

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\omega A}{u} \sin \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-17)$$

相对形变越大, 势能越大。可以证明, 质元的势能为

$$dE_p = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 \sin^2 \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] dV \quad (2.2-18)$$

可见,  $dE_k = dE_p$ , 质元的总能量为

$$dE = dE_k + dE_p = \rho A^2 \omega^2 \sin^2 \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] dV \quad (2.2-19)$$

关于波的能量要注意以下两点。

①由(2.2-16)式、(2.2-18)式和(2.2-19)式可知, 质元的动能、势能及总能量是按照相同

的规律同步变化的,三者同时达到最大值,同时达到最小值(即零)。质元的总能量不是恒定不变的,而是随时间周期性变化。这与质点作简谐振动能量守恒是不同的。原因是质点作简谐振动系统是孤立的,而波动中各质元虽然也是在作简谐振动,但各质元彼此之间是由弹性力连接的,并不是孤立的,而是开放的。波在传播时,质元不断地从上游质元接收能量使自己能量升高,然后又将能量传递给下游质元使自己能量降低。因此,波动过程不仅是振动状态(即相位)的传播过程,也是能量的传播过程。从行波特征的角度看也是这样,上述各式中均含有行波因子 $(t - \frac{x}{u})$ ,因此其能量是移动的。

②将(2.2-16)式、(2.2-18)式和(2.2-19)式与(2.2-9)式对比还可看出:当质元处在平衡位置处(即 $y=0, \cos[\omega(t - \frac{x}{u}) + \varphi] = 0$ )时,  $\sin^2[\omega(t - \frac{x}{u}) + \varphi] = 1$ ,质元的动能、势能及总能量均达到最大值。物理图像是,质元通过平衡位置时,振动速度最大(见(2.2-14)式),因而动能最大;相对形变也最大(见(2.2-17)式),因而势能也最大,进而总能量最大。当质元处在最大位移处(即 $y = \pm A, \cos[\omega(t - \frac{x}{u}) + \varphi] = \pm 1$ )时,  $\sin^2[\omega(t - \frac{x}{u}) + \varphi] = 0$ ,质元的动能、势能及总能量均为零。物理图像是,质元在最大位移处时,振动速度为零,因而动能为零;相对形变也为零,因而势能也为零,进而总能量为零。当质元在平衡位置与最大位移两者之间运动时,能量处于转移之中,即当质元远离平衡位置时,质元将能量逐渐传递给下游质元,其本身动能、势能及总能量减少;当质元趋近平衡位置时,质元从上游质元逐渐接收能量,其本身动能、势能及总能量增加。

**【例 2.2-2】** 一平面简谐波在弹性媒质中传播,在某一瞬时,媒质中某质元正处于平衡位置,此时它的能量状况是( )。

- (A) 动能为零, 势能为零  
(B) 动能为零, 势能为零  
(C) 动能最大, 势能为零  
(D) 动能最大, 势能为零

解:波动的能量特征是动能与势能同步变化,能量向前传播。媒质质元处于平衡位置时,速度最大,因而动能最大,同时势能也最大。对媒质中某质元来讲,其能量是不守恒的。而简谐振动振子的能量是守恒的,这是两者的区别。正确答案应为(C)。

## 2. 波的能量密度

在传播媒质中,单位体积中波的能量称为能量密度,表示为

$$w = \frac{dE}{dV} = \rho A^2 \omega^2 \sin^2 \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] \quad (2.2-20)$$

可见,媒质中各处的能量密度也是随时间作周期性变化的。

一个周期内能量密度的平均值称为平均能量密度,表示为

$$\bar{w} = \frac{1}{T} \int_0^T w dt = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 \quad (2.2-21)$$

能量密度的单位为  $\text{J/m}^3$  (焦[耳]每立方米)。

## 3. 波的能流与能流密度

单位时间内通过垂直于波的传播方向上面积  $S$  的平均能量,称为平均能流,表示为

$$\bar{P} = \bar{w} u S \quad (2.2-22)$$

单位时间内通过垂直于波的传播方向上单位面积的平均能量,称为波的平均能流密度,也

称波的强度,表示为

$$I = \frac{\bar{P}}{S} = \bar{w}u = \frac{1}{2}\rho A^2\omega^2 u \quad (2.2-23)$$

波的强度与波的振幅平方成正比,这一结果在下面讨论波动光学时也要用到。波的强度的单位为  $\text{W}/\text{m}^2$  (瓦[特]每平方米)。

## 2.2.5 波的衍射

### 1. 惠更斯原理

惠更斯原理:在波的传播过程中,波前上的每一点都可看作是发射子波的波源,每个子波源发射球面波,此后任一时刻新的波前就是这些子波的包迹(共切面)。

按照惠更斯原理,只要知道某一时刻的波前,就可以确定下一时刻的波前。惠更斯原理是研究波的传播问题的几何方法。

图 2.2-3 和图 2.2-4 分别给出了利用惠更斯原理研究平面波和球面波传播的过程。

### 2. 波的衍射

波在传播过程中遇到障碍物而改变传播方向的现象,称为波的衍射。

利用惠更斯原理通过作图可以定性地解释波的衍射现象。如图 2.2-5 所示,一列平面波遇到一狭缝形的障碍物时,在狭缝后面,只有正对狭缝方向,波仍沿原波线方向传播。狭缝两侧的波线发生偏转,不再保持原波线方向传播,形成衍射。除了机械波可以产生衍射之外,电磁波(含光波)也会产生衍射。衍射是波的特征之一。

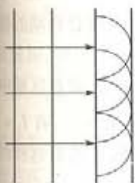


图 2.2-3

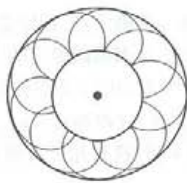


图 2.2-4

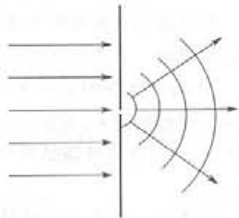


图 2.2-5

利用惠更斯原理还可以解释波在两种媒质界面上的反射与折射。

## 2.2.6 波的干涉

### 1. 波的叠加原理

不同的波可以互不干扰地在空间中独立传播,它们各自的原有特性如频率、波长、振幅、传播方向等不因其他波的存在而发生改变。这是波的独立传播性质。

在不同波的相遇区域内,任一点处质元的振动位移是各个波在该点引起的位移的矢量和,称为波的叠加原理。

### 2. 波的干涉

两列(或多列)波发生干涉的条件为:各波的频率相同、振动方向相同、相位差恒定,称为波的相干条件。满足相干条件的波称为相干波,相应的波源称为相干波源。

波的干涉:两列(或多列)相干波在空间相遇,相遇区域内的各点有固定的相位差,有些点振动加强,有些点振动减弱,在空间形成稳定的图像,称为波的干涉现象。



下面讨论相干波的干涉加强和减弱的条件。

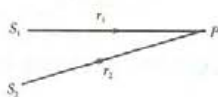


图 2.2-6

如图 2.2-6 所示, 设有两个相干波源  $S_1$  和  $S_2$ , 它们的振动方程分别为

$$y_{10} = A_1 \cos [2\pi\nu t + \varphi_1]$$

$$y_{20} = A_2 \cos [2\pi\nu t + \varphi_2]$$

从两波源发出的波传播到任一点  $P$  相遇时, 两波在  $P$  点产生的振动方程分别为

$$y_{1P} = A_1 \cos \left[ 2\pi \left( \nu t - \frac{r_1}{\lambda} \right) + \varphi_1 \right]$$

$$y_{2P} = A_2 \cos \left[ 2\pi \left( \nu t - \frac{r_2}{\lambda} \right) + \varphi_2 \right]$$

其中,  $r_1$  和  $r_2$  分别为  $S_1$  和  $S_2$  到  $P$  点的距离,  $\lambda$  为波长。根据同方向、同频率简谐振动合成的理论,  $P$  点合成振动的振幅为

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos \Delta\varphi} \quad (2.2-24)$$

其中,  $\Delta\varphi$  为两分振动在  $P$  点的相位差

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(r_2 - r_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (2.2-25)$$

综合(2.2-23)、(2.2-24)两式, 合成波在  $P$  点的强度为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\varphi \quad (2.2-26)$$

对于两相干波重叠区域中的任意一个确定点, 相位差  $\Delta\varphi$  是一确定值, 因而合振动的振幅与强度也是一个确定值, 不随时间改变, 从而形成稳定的干涉图像。

当  $\Delta\varphi = \pm 2k\pi$  (其中  $k=0, 1, 2, \dots$ ) 时, 由(2.2-24)式得合振幅  $A = A_1 + A_2$ , 重叠区域中的相应点合振幅最大, 为加强点, 由(2.2-26)式得强度  $I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}$ , 若  $A_1 = A_2$ , 有  $I_1 = I_2$ , 则  $I = 4I_1$ , 即合成波强是单个波强的 4 倍, 这是相干波叠加的结果, 非相干波不具有这样的特点。

当  $\Delta\varphi = \pm(2k+1)\pi$  (其中  $k=0, 1, 2, \dots$ ) 时, 由(2.2-24)式得合振幅  $A = |A_1 - A_2|$ , 重叠区域中的相应点合振幅最小, 为减弱点, 由(2.2-26)式得强度  $I = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2}$ , 若  $A_1 = A_2$ , 有  $I_1 = I_2$ , 则  $I = 0$ , 即合成波强为零。

如果两波源的初相相等, 即  $\varphi_1 = \varphi_2$ , 还可以利用波程差讨论波的干涉。当波程差  $\delta = r_2 - r_1 = \pm k\lambda$  时, 为加强点; 当  $\delta = r_2 - r_1 = \pm(2k+1)\frac{\lambda}{2}$  时, 为减弱点。其中  $k$  的取值同上。这种情况在光的干涉中经常遇到。

**【例 2.2-3】** 如图 2.2-6 所示,  $S_1$  和  $S_2$  为两个相干波源, 它们的振动方向均垂直于图面, 发出波长为  $\lambda$  的简谐波,  $P$  点是两列波相遇区域中的一点, 已知  $\overline{S_1 P} = 2\lambda$ ,  $\overline{S_2 P} = 2.2\lambda$ , 两列波在  $P$  点发生相消干涉。若  $S_1$  的振动方程为  $y_1 = A \cos [2\pi t + \pi/2]$ , 则  $S_2$  的振动方程是 ( )。

(A)  $y_2 = A \cos [2\pi t - \pi/2]$

(B)  $y_2 = A \cos [2\pi t - \pi]$

(C)  $y_2 = A \cos [2\pi t + \pi/2]$

(D)  $y_2 = 2A \cos [2\pi t - 0.1\pi]$

解: 由  $y_1$  表达式中  $\omega = 2\pi$ , 可知周期  $T = 1\text{s}$ , 根据相干条件, 设相干波源  $S_2$  的振动方程为

$y_1 = A_1 \cos(2\pi t + \varphi)$ 。再由波动方程一般式  $y = A \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) + \varphi \right]$ , 波源  $S_1$  和  $S_2$  传到  $P$  点的振动方程为

$$y_1 = A \cos \Phi_1 = A \cos \left[ 2\pi \left( t - \frac{S_1 P}{\lambda} \right) + \frac{\pi}{2} \right]$$

$$y_2 = A_2 \cos \Phi_2 = A_2 \cos \left[ 2\pi \left( t - \frac{S_2 P}{\lambda} \right) + \varphi \right]$$

根据题意, 两列波在  $P$  点发生相消干涉, 应有  $\Phi_1 - \Phi_2 = (2k+1)\pi$ , 将  $\overline{S_1 P} = 2\lambda$ ,  $\overline{S_2 P} = 2.2\lambda$  代入, 解出  $\varphi = -0.1\pi - 2k\pi$ , 如取  $|\varphi| \leq \pi$ , 则  $k=0$ , 有  $\varphi = -0.1\pi$ , 于是可得  $S_2$  的振动方程为  $y_2 = A_2 \cos(2\pi t - 0.1\pi)$ 。由于相消干涉只要求两振动反相位, 不一定非要合振动为零, 题中所给选项中只有 (D) 相位满足要求, 所以正确答案应为 (D), 此时  $A_2 = 2A$ 。

## 2.2.7 驻波

### 1. 驻波形成的条件及驻波表达式

两列振幅相同的相干波沿相反方向传播时叠加而形成的波称为驻波。驻波是波的干涉现象的一种特殊情形。

设有两相干波, 分别沿  $x$  轴的正、反向传播, 它们的表达式分别为

$$y_1 = A \cos 2\pi \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right)$$

$$y_2 = A \cos 2\pi \left( \nu t + \frac{x}{\lambda} \right)$$

两波叠加, 利用三角函数的和差化积公式, 得到驻波表达式为

$$y = y_1 + y_2 = 2A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \cdot \cos 2\pi \nu t \quad (2.2-27)$$

这里注意: 只有两波的初相  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  时, 驻波表达式才是上述形式。否则, 须要自行计算驻波表达式。

从驻波表达式 (2.2-27) 可以看出, 两个相向传播的相干行波叠加后形成的波不具有行波的特征, 合成波表达式中不含行波因子  $(t - x/u)$ , 因此合成波不再是移动的。

### 2. 驻波的特点

①各质元的振幅是位置的函数。在驻波表达式 (2.2-27) 中,  $\left| 2A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \right|$  为驻波的振幅, 它是坐标  $x$  的函数。当  $\left| 2A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \right| = 2A$  时, 振幅最大, 相应点的坐标为  $x = \pm k \frac{\lambda}{2}$  ( $k=0, 1, 2, \dots$ ), 这些点称为波腹。当  $\left| 2A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \right| = 0$  时, 振幅恒为零, 相应点的坐标为  $x = \pm (2k+1) \frac{\lambda}{4}$  ( $k=0, 1, 2, \dots$ ), 这些点称为波节。波腹和波节以外的点的振幅介于 0 与  $2A$  之间。不难看出, 波腹和波节等间距交替排列, 相邻波腹 (或相邻波节) 之间的距离为  $\lambda/2$ 。

②两相邻波节之间各质元振动相位相同; 波节两侧各质元振动相位相反。当驻波中的各波腹点达到最大振幅  $2A$  时, 其他各点 (波节除外) 也各自达到自己的最大振幅, 两相邻波节之间各质元的位移正负号相同, 因而相位相同; 波节两侧各质元的位移正负号相反, 因而相位相

反。如图 2-2-7 所示,其中实线为各质元振幅最大时刻的位移曲线,虚线为经过半个周期时的位移曲线。



图 2-2-7

③驻波既没有振动状态(即相位)的传播,也没有能量的传播。

### 3. 半波损失

媒质密度  $\rho$  和波速  $u$  的乘积称波阻。波阻  $\rho u$  大的媒质称为波密媒质,波阻  $\rho u$  小的媒质称为波疏媒质。理论和实验可以证明:当波从波疏媒质垂直入射到波密媒质而在分界面上发生反射时,在反射点处,反射波的振动相位与入射波的振动相位相反,或者说相位差为  $\pi$ 。由于沿波的传播方向相距半个波长的两点之间的相位差为  $\pi$ ,所以将上述反射时出现的  $\pi$  的相位突变称为半波损失。驻波常常是由两种媒质分界面上的入射波和反射波叠加而成,当反射波在分界面处出现半波损失时,反射点处的媒质质元固定不动形成波节。当波从波密媒质垂直入射到波疏媒质而在分界面上发生反射时,在反射点处,反射波的振动相位与入射波的振动相位相同,没有半波损失。形成驻波时,反射点处媒质质元的振动振幅最大,形成波腹。例如,在弦线上传播的波若反射点是固定端,相当于波节,反射波有半波损失;若反射点是自由端,相当于波腹,反射波没有半波损失。

类似情况还出现在波动光学中,当光波从折射率小的媒质垂直入射到折射率大的媒质界面而发生反射时,反射波有半波损失;反之,则无半波损失。

遇有半波损失的情况时,反射波的相位应减(或加)  $\pi$ 。

管弦乐器的发声原理可用驻波理论解释。

【例 2.2-4】 在弦线上有一简谐波,该简谐波的表达式为  $y_1 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{0.02} - \frac{x}{20} \right) + \frac{\pi}{3} \right]$  (SI),为了在此弦线上形成驻波,并且在  $x=0$  处为一波节,此弦线上还应有一简谐波,其表达式为( )。

(A)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{0.02} + \frac{x}{20} \right) + \frac{\pi}{3} \right]$  (SI)

(B)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{0.02} + \frac{x}{20} \right) + \frac{2\pi}{3} \right]$  (SI)

(C)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{0.02} + \frac{x}{20} \right) + \frac{4\pi}{3} \right]$  (SI)

(D)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{t}{0.02} + \frac{x}{20} \right) - \frac{\pi}{3} \right]$  (SI)

解:在  $x=0$  处为波节,要求入、反射波在该处反相位。在各选项中,令  $x=0$ ,其初相位与  $y_1$  反相的便是解。正确答案应为(C)。

## 2.2.8 声波与声强级

在弹性媒质中传播的机械纵波,统称为声波。其中频率在 20 ~ 20 000 Hz 范围内、能够引起人类听觉的称可闻声波,简称声波。频率低于 20 Hz 的称为次声波,频率高于 20 000 Hz 的称为超声波。

固体中的声速可按(2.2-4)式计算,液体和气体中的声速可按(2.2-5)式计算。在标准状态下空气中的声速为 331 m/s。

### 1. 声压与声强

媒质中有声波传播时的压强与无声波传播时的静压强之间有一差额,这一差额称为声压。声波是疏密波,在媒质的稀疏区域,实际压强小于媒质原来的静压强,声压为负值;在媒质的稠密区域,实际压强大于媒质原来的静压强,声压为正值。

对于沿  $x$  轴正方向传播的平面简谐声波,仍可采用(2.2-9)式表示(只需注意,由于声波是纵波,式中媒质质元的位移  $y$  的方向与  $x$  轴平行)。相应的声压可以写成

$$p = p_m \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi + \frac{\pi}{2} \right] \quad (2.2-28)$$

式中,  $p_m = \rho u \omega A$  为声压振幅。

声强就是声波的平均能流密度,即单位时间内通过垂直于声波传播方向单位面积的平均能量。根据波强公式(2.2-23)式,声强为

$$I = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 u = \frac{1}{2} \frac{p_m^2}{\rho u} \quad (2.2-29)$$

### 2. 声强级

能够引起人的听觉的声波,不仅有一定的频率范围,而且还有一定的声强范围。正常人对  $\nu = 1000 \text{ Hz}$  的声波能够引起听觉的声强范围为  $10^{-12} \sim 1 \text{ W/m}^2$ 。声强太小,不能引起听觉;声强太大,则会引起痛觉,甚至造成听觉损伤。

由于可闻声强的数量级相差悬殊,通常采用声强级来描述声波的强弱。人们规定声强  $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$  作为测定声强级的标准,称为可闻阈。某一声强  $I$  的声强级用  $L$  表示,其值为

$$L = \lg \frac{I}{I_0}$$

声强级的单位是 B(贝[尔])。由于这个单位太大,通常采用 dB(分贝)为单位,  $1 \text{ dB} = 0.1 \text{ B}$ 。这样声强级可以表示为

$$L = 10 \lg \frac{I}{I_0} (\text{dB}) \quad (2.2-30)$$

在这样的规定之下,人耳能够感受到的最弱声强  $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$  所对应的声强级为  $L = 10 \lg \frac{I_0}{I_0} = 0$ ; 人耳能够承受的最大声强  $I_m = 1 \text{ W/m}^2$  所对应的声强级  $L = 10 \lg \frac{I_m}{I_0} = 120 \text{ dB}$ 。

### 3. 超声波与次声波

超声波频率高、波长短,其传播时有良好的方向性,而且穿透本领大,这些特性使得超声波成为探伤、定位等技术的一种重要工具。次声波频率低、波长长,大气对它的吸收小,可以远距离传播。高强度的次声波对人及物体具有较大的破坏性。次声波在探测气象、地震及军事等方面得到广泛应用。

**【例 2.2-5】** 大街上,噪声电子显示屏上显示噪声声强级为  $70 \text{ dB}$ ,声强标准  $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ ,则实际的噪声强度是( )。

- (A)  $10^{18} \text{ W/m}^2$       (B)  $10^{-5} \text{ W/m}^2$       (C)  $10^{-9} \text{ W/m}^2$       (D)  $10^{-19} \text{ W/m}^2$

解:根据声强级定义,  $L = 10 \lg \frac{I}{I_0} = 70 \text{ dB}$ , 得  $I = 10^7 I_0 = 10^{-5} \text{ W/m}^2$ 。正确答案应为(B)。

### 2.2.9 机械波的多普勒效应

当波源或观察者相对于媒质运动时,观察者接收到的频率与波源的频率不同,这种现象称

为多普勒效应。

设波源的频率为  $\nu_0$ , 观察者接收到的频率为  $\nu$ , 波在媒质中的传播速度为  $u$ , 波源相对于媒质的速度为  $u_s$ , 观察者相对于媒质的速度为  $u_o$ 。其中  $u_s$  与  $u_o$  本身含符号, 规定为: 波源趋近观察者时  $u_s$  为正, 远离时  $u_s$  为负; 观察者趋近波源时  $u_o$  为正, 远离时  $u_o$  为负。

有了上述规定后, 观察者接收到的频率  $\nu$  与波源的频率  $\nu_0$  之间满足关系为

$$\nu = \frac{u + u_o}{u - u_s} \nu_0 \quad (2.2-31)$$

此式表明, 波源和观察者两者相互趋近时, 观察者接收到的频率高于波源的频率; 波源和观察者两者相互远离时, 观察者接收到的频率低于波源的频率。

在使用(2.2-31)式进行计算时, 一是要注意  $u_s$  与  $u_o$  的符号规定, 两者均可分别单独取正、负或零值。这意味着此式可适用于波源和观察者分别单独运动或两者一起运动等多种情形。二是要注意该式的适用条件, 波源和观察者相对媒质的运动速度必须是在二者的连线上, 否则  $u_s$  与  $u_o$  应考虑在其连线上的分量。

【例 2.2-6】一人在地面上手持发音体垂直向一高墙以 5 m/s 的速度运动, 发音体的频率为 1 500 Hz, 空气中的声速为 340 m/s, 人接收到的经高墙反射回来的频率是( )。

- (A) 1 544 Hz      (B) 1 522 Hz      (C) 1 457 Hz      (D) 87 Hz

解: 设空气中声速  $u = 340$  m/s。本题分成两步: 第一步考虑高墙接收到的频率, 相当于声源以  $u_s = 5$  m/s 运动, 观察者不动, 高墙接收到的频率为  $\nu_1 = \frac{u}{u - u_s} \nu_0 = 1 522$  Hz; 第二步考虑人接收高墙反射的频率, 相当于声源(高墙)不动, 观察者(人)以  $u_o = 5$  m/s 运动, 人接收从高墙反射回来的频率:  $\nu_2 = \frac{u + u_o}{u} \nu_1 = 1 544$  Hz。正确答案应为(A)。

## 2.3 光学

要求: ①理解光的相干条件, 了解获得相干光的两种方法。

②掌握光程和光程差的概念及其计算, 熟悉半波损失的产生条件。

③掌握杨氏双缝干涉明暗条纹位置的计算以及在不同情形下条纹的变化情况。

④掌握等厚干涉的基本原理及干涉条纹位置的计算, 理解等倾干涉条纹产生的原理。

⑤了解迈克耳孙干涉仪的工作原理及应用。

⑥了解惠更斯-菲涅尔原理的意义。

⑦掌握研究单缝夫琅禾费衍射的菲涅尔半波带法, 会计算明、暗条纹的位置, 熟悉光强分布及单缝宽度对衍射条纹的影响。

⑧了解光的衍射对光学仪器分辨率的影响, 理解分辨率的瑞利判据, 会最小分辨角的相关计算。

⑨理解光栅衍射原理, 掌握光栅衍射明条纹的计算, 理解缺级与重级现象。

⑩理解 X 射线衍射原理, 会利用布拉格公式计算晶体的晶格常数或 X 射线的波长。

⑪掌握自然光与偏振光的概念。

⑫理解利用反射或折射获得偏振光的方法, 掌握布儒斯特定律及相关计算。

⑬理解线偏振光通过偏振片或尼科耳棱镜后光振动的振幅及光强的变化, 掌握马吕斯定

律及相关计算。

⑨了解光的双折射现象,理解寻常光、非常光、晶体光轴及主平面等概念。

波动光学的内容包括光的干涉、衍射和偏振三大部分。光是电磁波,前面波动学的主要内容在波动光学中仍然适用,应注意两者的内在联系以及光学的自身特性。

光的干涉部分主要包括杨氏双缝干涉和薄膜干涉。薄膜干涉中又可细分为劈尖干涉、牛顿环干涉和迈克耳孙干涉仪等。光程及光程差是研究光的干涉现象的核心。在讨论薄膜干涉的光程差时要考虑是否有半波损失的问题。

光的衍射部分主要包括单缝夫琅禾费衍射、光栅衍射和 X 射线衍射,光学仪器的分辨本领源自圆孔夫琅禾费衍射。其中单缝衍射的计算公式比较特殊。

光的偏振部分主要包括布儒斯特定律和马吕斯定律,双折射现象一般只需定性讨论。

### 2.3.1 相干光的获得

光是电磁波,光在真空中的传播速度为  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。可见光波通常是指频率范围在  $3.9 \times 10^{14} \sim 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz}$  之间的电磁波,其真空中的波长约为  $400 \sim 760 \text{ nm}$ ,在电磁波谱中只占很窄的频段。电磁波是横波,其中电场强度  $E$  和磁场强度  $H$  彼此相互垂直且都与传播方向垂直。实验表明,能够引起人眼视觉以及产生光化学效应的是光波中的电场强度  $E$ ,因此在光学中,将  $E$  矢量作为光矢量。由于波强与振幅平方成正比,光学中经常考察的是相对光强,所以在光学中,常将光矢量的振幅平方直接作为光强。

#### 1. 光的相干条件

光的相干条件与机械波的相干条件相同,即频率相同、振动方向相同、相遇点的相位差恒定。满足相干条件的光称为相干光,相应光源称为相干光源。当两列(或多列)相干光在空间相遇时,在重叠区域合成光波的光强形成明暗相间的稳定分布,称为光的干涉现象。

#### 2. 相干光的获得

普通光源发射的光波是光源内极大数目的发光原子所发光的总和。各个原子彼此独立地发光,每个原子发射的光是持续时间很短的一段波列,其初相位是随机分布的,即使它们的频率相同,光矢量的振动方向也不可能都相同,更重要的是相位差不能保持恒定,这样在重叠区域合成光波的光强不能形成稳定的分布,所以,两个分立的普通光源不具有相干性。

在实际中,利用普通光源获取相干光的方法都是基于将同一原子发射的同一光波波列一分为二,然后再让它们相遇产生相干叠加。由于它们源自同一光波波列,满足相干条件,所以可以产生干涉现象。

将同一光束分成两束从而获得相干光的方法有如下两种。

①分波阵面法:从同一波面分出两列子波,经不同路径后相遇而发生干涉,如杨氏双缝干涉等。

②分振幅法:同一束光波在薄膜的两个表面分别反射,两束振幅稍有不同,反射光经不同路径后相遇而发生干涉,如劈尖干涉、牛顿环干涉及等倾干涉等。

### 2.3.2 光程与光疏媒质、光密媒质

#### 1. 光程

当两相干光波在同一媒质中传播时,在相遇点干涉加强或减弱取决于两相干光波在该点的相位差  $\Delta\varphi$ 。频率为  $\nu$  的单色光经过不同的媒质时,频率不变,而传播速度和波长都要发生

变化。对于折射率为  $n$  的媒质来说,光在该媒质中的传播速度

$$u = \frac{c}{n} \quad (2.3-1)$$

因此,频率为  $\nu$  的单色光在该媒质中的波长为

$$\lambda_n = \frac{u}{\nu} = \frac{c}{n\nu} = \frac{\lambda}{n} \quad (2.3-2)$$

其中  $\lambda = c/\nu$  为该光在真空中的波长。

假如单色光在媒质界面处分成两束,这两束相干光分别在折射率为  $n_1$  和  $n_2$  的两种媒质中传播后再相遇,设两束光各自所经历的几何路程为  $r_1$  和  $r_2$ ,则在相遇处,这两束相干光的相位差按(2.2-10)式得

$$\Delta\varphi = 2\pi\left(\frac{r_2}{\lambda_2} - \frac{r_1}{\lambda_1}\right) = 2\pi\left(\frac{n_2 r_2 - n_1 r_1}{\lambda}\right) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \delta \quad (2.3-3)$$

其中  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  分别为该单色光在两种媒质中的波长。定义  $nr$  为光程,则  $\delta = n_2 r_2 - n_1 r_1$  为光程差。上式给出了相位差与光程差之间的关系。

关于光程的物理意义可以这样来理解,若光在折射率为  $n$  的媒质中通过几何路程  $r$  所用时间为  $t$ ,则  $nr = (c/u) \cdot ut = ct$ ,可见光程是把光在媒质中所走的几何路程折算为在相同时间内光在真空中所走的路程。利用光程的概念计算相位差非常方便。相干光在各相遇点干涉加强或减弱取决于两束光的光程差,而不是几何路程之差。

## 2. 半波损失

在波动光学中,折射率较大的媒质称为光密媒质(或光密介质),折射率较小的媒质称为光疏媒质(或光疏介质)。

当光波垂直(或接近垂直)入射到两种媒质的分界面上时,反射光是否出现半波损失,须通过比较两种媒质的折射率大小而定。可以证明,如果光波是从光疏媒质射向光密媒质而发生反射,则反射光有半波损失;如果光波是从光密媒质射向光疏媒质而发生反射,则反射光没有半波损失。

遇到有半波损失的情况时,反射波的光程应加(或减) $\lambda/2$ 。

### 2.3.3 杨氏双缝干涉

托马斯·杨首先用实验方法研究了光的干涉现象。

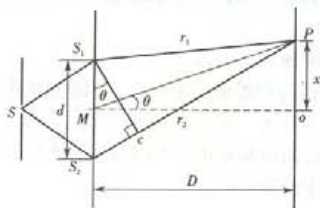


图 2.3-1

如图 2.3-1 所示。由光源发出的光照射在狭缝  $S_0$  上,由  $S_0$  射出的光照射到双狭缝  $S_1$  和  $S_2$  上,由  $S_1$  和  $S_2$  发出的光分别传到屏幕上的  $P$  点相遇。实验上要求  $S$  与  $S_1$  和  $S_2$  彼此平行, $S_1$  和  $S_2$  关于  $S$  对称, $S_1$  与  $S_2$  的间距  $d$  很小,双缝  $S_1$  和  $S_2$  到屏幕的距离  $D$  很大,即  $d \ll D$ 。由于  $S_1$  和  $S_2$  源自  $S$  发出的同一波阵面,因而由  $S_1$  和  $S_2$  发出的光为相干光,且两者的初相等。设整个实验装置处于空气之中,空气的折射率近似为 1, $S_1$  和  $S_2$  发出的光到达  $P$  点相遇时的光程差

$$\delta = r_2 - r_1 \approx d \sin \theta \approx d \tan \theta = d \frac{x}{D} \quad (2.3-4)$$

明、暗条纹出现的条件为

$$\delta = r_2 - r_1 = d \frac{x}{D} = \begin{cases} \pm k\lambda & (k = 0, 1, 2, \dots) \text{ 明纹} \\ \pm (2k-1) \frac{\lambda}{2} & (k = 1, 2, \dots) \text{ 暗纹} \end{cases} \quad (2.3-5)$$

由此解出屏幕上明、暗条纹中心的位置为

$$x = \pm k \frac{\lambda D}{d} \quad \text{明纹} \quad (2.3-6)$$

$$x = \pm (2k-1) \frac{\lambda D}{2d} \quad \text{暗纹} \quad (2.3-7)$$

相邻明(或暗)条纹中心的间距为

$$\Delta x = \frac{\lambda D}{d} \quad (2.3-8)$$

在双缝干涉条纹中,  $k=0$  的明纹称为中央零级明纹, 以其为中心两侧等间距交替出现明暗相间的平行直线形干涉条纹。由于明、暗条纹之间的光强是渐变的, 所以公式中的条纹位置均指中心位置。显然, 当实验装置确定后, 条纹位置及其间距均与波长有关。红光波长长, 条纹较宽; 紫光波长短, 条纹较窄。

【例 2.3-1】如图 2.3-2 所示, 用波长为  $\lambda$  的单色光照射双缝干涉实验装置, 若将一折射率为  $n$  的透明劈尖  $b$  插入光线 2 中, 则当劈尖  $b$  缓慢地向上移动时(只遮住  $S_2$  缝), 屏  $C$  上干涉条纹的情况是( )。

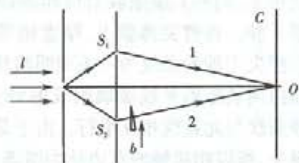


图 2.3-2

- (A) 间隔变大, 向下移动  
 (B) 间隔变小, 向上移动  
 (C) 间隔不变, 向下移动  
 (D) 间隔不变, 向上移动

解: (1) 未加劈尖时的光程差:  $\delta = r_2 - r_1 = d \frac{x}{D}$ , (其中  $x$  以向上为正), 等光程点  $\delta = 0$  对应  $x=0$  ( $O$  处)。

(2) 加入劈尖后的光程差:  $\delta' = [r_2 + (n-1)e] - r_1 = (n-1)e + (r_2 - r_1) = (n-1)e + d \frac{x}{D}$ , (其中  $e$  为劈尖透光处的厚度), 等光程点  $\delta' = 0$  对应  $x = -\frac{D}{d}(n-1)e < 0$ , 说明干涉条纹向下移动。而条纹间隔可根据  $\delta' = k\lambda$  求出, 得  $\Delta x = D\lambda/d$ ,  $\Delta x$  与  $e$  无关, 说明条纹间隔不变。正确答案为 (C)。

### 2.3.4 薄膜干涉

薄膜干涉利用分振幅法获得相干光。根据干涉条纹的形成条件, 薄膜干涉可分为等厚干涉和等倾干涉。

#### 1. 劈尖干涉

劈尖干涉属于等厚干涉。

用两块矩形平板玻璃, 一边互相接触, 另一边夹一薄片, 在两片玻璃之间则形成劈尖形薄膜。如图 2.3-3 所示。当用单色光垂直玻璃表面入射到劈尖形薄膜上时, 则劈尖上、下表面的反射光可在劈尖表面附近形成干涉条纹。由于两反射光的相遇点与劈尖距离极小, 一般可以



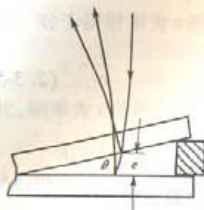


图 2.3-3

为干涉条纹就在劈尖上。

设入射点处劈尖膜的厚度为  $e$ , 则劈尖膜上、下表面两反射光的光程差为

$$\delta = 2ne + \frac{\lambda}{2} \quad (2.3-9)$$

式中:  $n$  为劈尖膜的折射率, 对于空气膜,  $n$  近似为 1; 等式右边第二项加  $\lambda/2$  是因为空气膜下表面的反射光存在半波损失。明、暗条纹出现的条件为

$$\delta = 2ne + \frac{\lambda}{2} = \begin{cases} k\lambda & (k = 1, 2, \dots) \quad \text{明纹} \\ (2k + 1)\frac{\lambda}{2} & (k = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{暗纹} \end{cases} \quad (2.3-10)$$

由此解出明、暗条纹中心对应的劈尖膜厚度为

$$e = \frac{2k-1}{4n}\lambda \quad \text{明纹} \quad (2.3-11)$$

$$e = \frac{k}{2n}\lambda \quad \text{暗纹} \quad (2.3-12)$$

由此可见, 同一  $k$  级条纹对应相等的劈尖膜厚度, 故称其为等厚干涉。在劈尖薄膜上, 厚度相等的点处在同一直线上, 所以劈尖干涉的条纹为一列明暗相间的平行直条纹; 对于上面由两块矩形平板玻璃组成的劈尖, 相接触的边为直线, 干涉条纹与此直线相互平行。由于是空气膜, 下表面存在半波损失, 所以相接触的直边处为暗条纹 ( $k=0$ )。如图 2.3-4 所示。

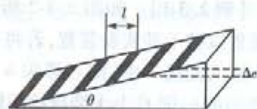


图 2.3-4

设相邻明(或暗)条纹中心间距为  $l$ , 劈尖角为  $\theta$ , 则相邻明(或暗)条纹中心对应的劈尖膜厚度差为

$$\Delta e = \frac{\lambda}{2n} = l\theta \quad (2.3-13)$$

其中用到了  $\Delta e = l \sin \theta \approx l\theta$ , 这是因为劈尖角  $\theta$  很小的缘故。

劈尖干涉可用来测量微小长度、单色光波长、折射率, 还可用来检验工件的平整度等。

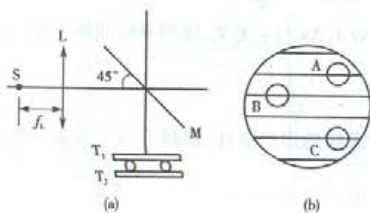


图 2.3-5

【例 2.3-2】检验滚珠大小的干涉装置如图 2.3-5(a) 所示。S 为光源, L 为会聚透镜, M 为半透半反镜, 在两块光学平面玻璃  $T_1$ 、 $T_2$  之间放置 A、B、C 三个滚珠, 其中 A 为标准件, 直径为  $d_0$ 。当用波长为  $\lambda$  的单色光照射该装置时, 在 M 上方观察到等厚条纹如图 2.3-5(b) 所示。轻压 C 端, 条纹间距变大。若 B 珠直径记为  $d_1$ 、C 珠直径记为  $d_2$ , 则它们与  $d_0$  的关系分别是 ( )。

(A)  $d_1 = d_0 + \lambda, d_2 = d_0 + 3\lambda$

(B)  $d_1 = d_0 - \lambda, d_2 = d_0 - 3\lambda$

(C)  $d_1 = d_0 + \lambda/2, d_2 = d_0 + 3\lambda/2$

(D)  $d_1 = d_0 - \lambda/2, d_2 = d_0 - 3\lambda/2$

解:根据劈尖角与条纹间隔的关系,轻压C端,条纹间距变大,说明B、C直径大于A。相邻条纹对应劈尖膜厚度差为 $\lambda/2$ ,所以 $d_1 - d_0 = \lambda/2$ , $d_2 - d_0 = 3\lambda/2$ ,由此解出 $d_1, d_2$ 即可。正确答案应为(C)。

## 2. 牛顿环干涉

牛顿环干涉也属于等厚干涉。

在一块平板玻璃上面,放一曲率半径很大的平凸透镜,两者之间形成空气薄膜。单色光垂直照射到平凸透镜上,在空气薄膜上、下表面反射的两相干光形成干涉。在牛顿环干涉中,明、暗条纹出现的条件与劈尖中(2.3-10)式相同,两者的区别在于,在牛顿环的空气薄膜上,厚度相等的点处在同一圆周上,所形成的干涉条纹是一系列明暗相间的同心圆环。根据图 2.3-6 所示的几何关系,有 $R^2 = r^2 + (R-e)^2$ ,其中 $R$ 为凸透镜的曲率半径, $r$ 为干涉环的半径, $e$ 为相应位置薄膜的厚度,其值很小。忽略 $e^2$ ,得

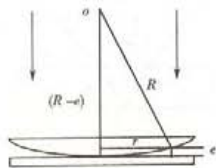


图 2.3-6

$$e = \frac{r^2}{2R} \quad (2.3-14)$$

将(2.3-14)式代入到(2.3-10)式中,得到反射光干涉明环和暗环的半径分别为

$$r = \sqrt{\frac{(2k-1)R\lambda}{2n}} \quad (k=1,2,\dots) \quad \text{明环} \quad (2.3-15)$$

$$r = \sqrt{\frac{kR\lambda}{n}} \quad (k=0,1,2,\dots) \quad \text{暗环} \quad (2.3-16)$$

式中 $n$ 为薄膜的折射率,对于空气膜, $n$ 近似为1。

在牛顿环干涉中,圆环中心为一暗斑( $k=0$ ),这是由于平凸透镜曲率半径很大,它和平板玻璃相接触的地方不是一个几何点所致。另外,相邻明(或暗)条纹中心对应的薄膜厚度之差仍可采用(2.3-13)式计算,与劈尖的区别在于,牛顿环的薄膜夹角 $\theta$ 不再是定值,而是由中心向外缘逐渐增大,在 $\Delta e = \frac{\lambda}{2n}$ 不变的情况下,相邻圆环的间距 $l$ 由中心向外缘逐渐减小,使得干涉环内疏外密。

利用牛顿环可以测定入射单色光的波长或测定平凸透镜的曲率半径。

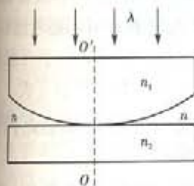


图 2.3-7

【例 2.3-3】如图 2.3-7 所示,折射率为 $n_1 = 1.68$ 的凸透镜和折射率为 $n_2 = 1.58$ 的平板玻璃构成牛顿环装置,全部浸入折射率为 $n = 1.60$ 的液体中,凸透镜可沿 $OO'$ 移动,用波长 $\lambda = 500\text{nm}$ 的单色光垂直入射。从上向下观察,看到中心是一个暗斑,此时凸透镜顶点距平板玻璃的距离最少是( )。

- (A) 0                      (B) 148.8 nm  
(C) 78.1 nm              (D) 74.4 nm

解:在液体膜的上下表面,比较折射率的大小可知,光波都是从光密媒质射向光疏媒质而发生反射,因此反射光均没有半波损失。对于暗斑,光程差满足

$\delta = 2ne = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$ , 得薄膜厚度  $e = (2k+1)\frac{\lambda}{4n}$ , 最小值对应  $k=0$ , 所以  $e_{\min} = \frac{\lambda}{4n} = \frac{500 \text{ nm}}{4 \times 1.60} =$

78.1 nm。正确答案应为(C)。本题特别应注意折射率对光程差的影响, 否则将会出错。

### 3. 等倾干涉

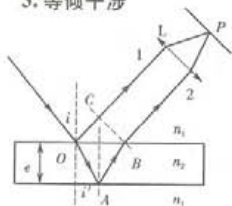


图 2.3-8

如图 2.3-8 所示, 厚度  $e$  各处均匀, 折射率为  $n_2$  的薄膜, 置于折射率为  $n_1$  的媒质中, 设  $n_2 > n_1$ 。从面光源发出的一束光以入射角  $i$  射向薄膜, 经薄膜上、下表面反射后得到平行相干光 1 和 2, 再经凸透镜 L 会聚到 P 点相遇形成干涉。1 和 2 两束光的光程差为

$$\delta = 2e \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 i} + \frac{\lambda}{2} \quad (2.3-17)$$

明、暗干涉条纹出现的条件为

$$\delta = 2e \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 i} + \frac{\lambda}{2} = \begin{cases} k\lambda & (k = 1, 2, \dots) \quad \text{明环} \\ (2k+1)\frac{\lambda}{2} & (k = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{暗环} \end{cases} \quad (2.3-18)$$

显然, 同一级干涉环 ( $k$  固定) 对应相等的入射角  $i$ , 入射角有时也称倾角, 故称此种干涉为等倾干涉。面光源发出的相同入射角的光为一圆锥面, 形成的反射光为圆环状。面光源可以发出各种不同入射角的光, 因而等倾干涉条纹是一系列明暗相间的同心圆环。光程差与入射角之间呈非线性关系, 使得干涉环内疏外密, 详细讨论从略。

### 2.3.5 迈克耳孙干涉仪

迈克耳孙干涉仪是利用干涉原理制成的用于测量微小长度和光波波长的精密光学仪器。迈氏干涉仪的结构及光路图如图 2.3-9 所示。 $G_1$  和  $G_2$  是两块厚度相同 (相互平行) 的平板玻璃相对光源 S 方向以  $45^\circ$  角固定安置, 其中  $G_1$  右下表面镀有一层半透半反膜起分光作用。 $M_1$  和  $M_2$  是两块平面反射镜彼此成  $90^\circ$  (用于等倾干涉) 安置, 其中  $M_1$  与沿光线方向的精密螺杆连动 (称为动镜), 其位置可精确测定。来自光源的光线经  $G_1$  下表面分成彼此垂直的两束光, 一束经  $M_1$  反射后穿过  $G_1$  到达 E 点; 另一束穿过  $G_2$  经  $M_2$  反射后原路返回到  $G_1$  下表面再反射到达 E 点。这里  $G_2$  称补偿板, 起补偿光路的作用, 使得两束光穿过相同次数的  $G_1$  或  $G_2$ , 这样在计算光程差时可不考虑  $G_1$  或  $G_2$  的存在, 直接考虑几何路程即可。

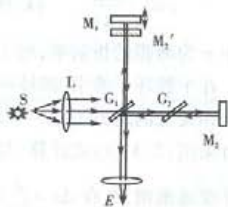


图 2.3-9

下面来看干涉条纹的形成。

①等倾干涉: 当  $M_1$  和  $M_2$  严格垂直时,  $M_2$  借助  $G_1$  在  $M_1$  附近形成虚像  $M_2'$ ,  $M_2'$  与  $M_1$  彼此平行形成厚度均匀的空气薄膜, 在单色光入射时, 可在 E 处观察到等倾干涉环。

②等厚干涉: 调节  $M_2$  使其与  $M_1$  偏离垂直位置, 则  $M_2'$  与  $M_1$  形成空气劈尖, 在单色光入射时, 可在 E 处观察到等厚干涉直条纹。

利用迈氏干涉仪的等倾干涉可进行精密测量。调节精密螺杆可使与其相连的  $M_1$  前后移动从而改变空气薄膜的厚度。根据前面 (2.3-18) 式可知,  $M_1$  每移动  $\lambda/2$  的距离, 等倾干涉环

将移动一个条纹间隔(具体讲就是缩进或冒出一个干涉环),这是由于光线往返使得光程差变化了一个波长。若  $M_1$  移动距离  $\Delta x$ ,干涉条纹移动  $N$  个条纹(间隔),则有

$$\Delta x = N \frac{\lambda}{2} \quad (2.3-19)$$

利用(2.3-19)式可测量入射光的波长,或者反过来,由已知波长测量微小距离。因为可见光波长很小,迈氏干涉仪相当于以  $\lambda/2$  作为最小刻度测量距离,所以精度极高。

利用迈氏干涉仪还可以测量透明薄膜的折射率。在迈氏干涉仪的一支光路中,放入一片折射率为  $n$ 、厚度为  $d$  的透明薄膜,由此产生的附加光程差为  $2(n-1)d$ ,若干涉条纹移动  $N$  条,则有

$$2(n-1)d = N\lambda \quad (2.3-20)$$

利用(2.3-20)式可进行折射率、薄膜厚度及入射光波长的测量。

**【例 2.3-4】** 用迈克耳孙干涉仪测微小的位移。若入射光波长  $\lambda = 6.29 \times 10^{-7} \text{ m}$ ,当动臂反射镜移动时,干涉条纹移动了 2 048 条,则动臂反射镜移动的距离是( )。

- (A)  $1.288 \times 10^{-3} \text{ m}$  (B)  $6.44 \times 10^{-4} \text{ m}$  (C)  $3.22 \times 10^{-4} \text{ m}$  (D)  $1.61 \times 10^{-4} \text{ m}$

解:根据(2.3-19)式,动镜位移  $\Delta x = N \cdot \frac{\lambda}{2} = 2\,048 \times \frac{6.29 \times 10^{-7}}{2} = 6.44 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,正确答案应选(B)。

### 2.3.6 惠更斯—菲涅尔原理

在前面波动学中已经讨论了惠更斯原理,主要是讲波前所发射各子波的包迹决定下一时刻新的波前。菲涅尔在惠更斯原理基础上进一步假定,从同一波面上所发出的各个子波,经传播而在空间某点相遇时,通过相干叠加而产生干涉现象,这就是惠更斯—菲涅尔原理。根据此原理,通过积分方法可定量得出衍射波场中光强的分布规律和特点以及明、暗条纹的位置。但计算比较复杂,已超出工科物理学范围,所以一般不做此积分计算。在研究衍射问题时,通常采用较为简单、物理图像又较清晰的方法进行讨论。

### 2.3.7 单缝衍射

宽度为  $a$  的单狭缝,在平行单色光垂直照射下,通过狭缝的光将发生衍射。衍射角  $\varphi$  相同的平行光经凸透镜会聚到其焦平面上一点  $R$ ,如图 2.3-10 所示。同一衍射角的平行光给出相同的光强,不同衍射角的平行光会聚到焦平面上形成明、暗相间的直线形衍射条纹,这些条纹均与狭缝平行。这里入射光和衍射光都是平行光,称此种衍射为夫琅禾费衍射。

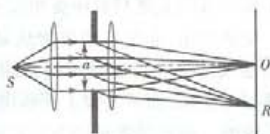


图 2.3-10

为了讨论单缝衍射明、暗条纹的位置,菲涅尔提出“半波带法”。如图 2.3-11 所示,对于衍射角为  $\varphi$  的一组平行光,作  $BC$  平面与其垂直,则  $BC$  上各点到到达会聚点的光程相等,光程差只产生于  $BC$  平面之前。最大光程差为  $AC$  间距离,由几何关系, $AB$  与  $BC$  间夹角也等于衍射角  $\varphi$ ,所以  $AC = a \sin \varphi$ 。平行  $BC$  平面再作一组相距为  $\lambda/2$  的平行平面,这组平面分割  $AC$  并将单缝处的波阵面分割成一组与狭缝平行的带状窄条,这些带状窄条称为菲涅尔半波带。

两个相邻半波带上的对应点发出的衍射角为  $\varphi$  的子光波,光程差为  $\lambda/2$ ,到达会聚点将干涉相消。显然,衍射角  $\varphi$  不同,单缝处的波阵面分割成的半波带数目  $m$ (称菲涅尔数)也将不同。只有  $\varphi$  角取恰当值,半波带数才会是整数。这时,半波带数目  $m$  与衍射角  $\varphi$  及单缝宽度  $a$

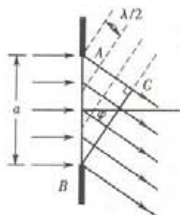


图 2.3-11

$$a \frac{x}{f} = \begin{cases} \pm k\lambda & (k = 1, 2, 3, \dots) \text{ 暗条纹} \\ \pm (2k+1) \frac{\lambda}{2} & (k = 1, 2, 3, \dots) \text{ 明条纹} \end{cases} \quad (2.3-22)$$

按照(2.3-22)式,在单缝衍射条纹中,相邻明(或暗)条纹的间距为

$$\Delta x = \frac{\lambda}{a} \quad (2.3-23)$$

这表明中心  $O$  点两侧的衍射条纹是明、暗相间等间隔排列的。但公式(2.3-22)不包含中心  $O$  点附近的光强情况,在  $\pm 1$  级暗纹之间有一较宽、较明亮的条纹,称为中央明条纹。通常以  $\pm 1$  级暗纹之间所夹的宽度作为中央明条纹的宽度。 $1$  级( $k=1$ )暗纹位置为  $x_1 = \frac{\lambda}{a}$ ,中央明条纹宽度为

$$l_0 = 2x_1 = \frac{2\lambda}{a} \quad (2.3-24)$$

可见,中央明条纹的宽度是其他各级明纹宽度的两倍。

由(2.3-21)至(2.3-24)式可知,单缝宽度  $a$  对衍射现象起重要作用,当  $a$  与波长  $\lambda$  大小相当时,衍射现象明显;当  $a \gg \lambda$  时,各级衍射条纹趋向于中心合并成一条亮纹,衍射现象消失。

理论上的单缝衍射光强分布曲线如图 2.3-12 所示。其中 1 级明纹的光强只有中央明纹光强的约 5%。

应该指出,菲涅尔半波带法是等效的简化处理方法,干涉明条纹的实际形成是单缝处的波阵面上所有点发出的子波叠加的结果,而不是像上面所说的只是由剩下的一个半波带形成的。说它等效是因为具此得出的结果基本正确;说它简化是因为其结果中暗条纹中心的位置与理论结果相吻合,明条纹中心的位置与理论结果稍稍有些误差,但无关大局,一般情况下,计算精度足够了。

还应注意:在单缝衍射的(2.3-21)和(2.3-22)式中,  $a \sin \varphi = \pm k\lambda$  是暗条纹中心的位置,这个结果很容易和干涉中光程差等于波长整数倍对应明条纹的结果相混淆;同样,单缝衍射的明条纹公式也容易和干涉中暗条纹的结果相混淆。

**【例 2.3-5】**一束波长为  $\lambda$  的平行单色光垂直入射到一单缝  $AB$  上,装置如图 2.3-13。在屏幕上形成衍射图样,如果  $P$  是中央亮纹一侧第一个暗纹所在的位置,则  $AC$  的长度是( )。

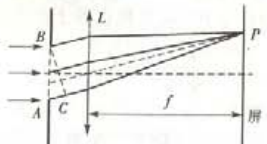


图 2.3-13

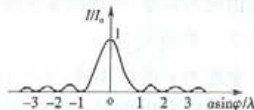
(B)  $\lambda$ (A)  $\lambda/2$  (C)  $3\lambda/2$ (D)  $2\lambda$ 

图 2.3-12

解:单缝衍射暗纹公式  $AC = a \sin \varphi = 2k \cdot \frac{\lambda}{2}$ , 第一级暗纹  $k=1$ , 所以  $AC = \lambda$ 。正确答案应为(B)。

### 2.3.8 光学仪器分辨本领

#### 1. 圆孔夫琅禾费衍射

用单色平行光垂直照射在小圆孔上,经圆孔后面的凸透镜会聚,在位于其焦平面处的屏幕上形成明暗相间的衍射环,中心为一较明亮的圆斑,称为爱里斑。像单缝衍射中央明纹宽度用 $\pm 1$ 级暗纹所夹区域定义一样,圆孔衍射中将第一暗环的直径定义为爱里斑直径。若所用单色光的波长为 $\lambda$ ,圆孔直径为 $D$ ,第一暗环对应的衍射角为 $\varphi_1$ ,理论计算给出

$$D \sin \varphi_1 = 1.22 \lambda \quad (2.3-25)$$

设凸透镜焦距为 $f$ ,爱里斑半径为 $r_0$ ,则近似有 $\varphi_1 \approx \sin \varphi_1 \approx \tan \varphi_1 \approx r_0/f$ ,代入上式得

$$r_0 = 1.22 \frac{\lambda f}{D} \quad (2.3-26)$$

#### 2. 瑞利判据

光学仪器前面的镜头相当于圆孔,光学仪器的成像所依据的是几何光学理论,按照几何光学,平行光通过镜头成像应聚焦为一个点。然而按照波动光学的衍射理论,镜头所成的像应为一系列衍射环,而且由(2.3-26)式可知,镜头直径 $D$ 越小,衍射现象越显著。所以,衍射现象将影响光学仪器成像的清晰度。

设远处有两个发光的物点,它们各自在仪器镜头的焦平面上形成衍射环,当两物点相对镜头的张角恰好等于第一暗环对应的衍射角 $\varphi_1$ 时,在两组衍射环中心的连线上,一物点的第一暗环恰好与另一物点爱里斑的中心重合,连线中点处的光强约为爱里斑中心光强的80%,一般认为此时的两物点恰好能被光学仪器所分辨,衍射角 $\varphi_1$ 称为最小分辨角,记为 $\varphi_R$ ,由(2.3-25)式,有

$$\varphi_R = 1.22 \frac{\lambda}{D} \quad (2.3-27)$$

(2.3-27)式称为瑞利判据。

光学仪器最小分辨角的倒数称为光学仪器的分辨率。最小分辨角越小,分辨率越高。提高光学仪器分辨率的方法有,加大前面的通光孔径(如天文望远镜),或减小入射光的波长(如电子显微镜)。

**【例 2.3-6】** 已知天空中某两颗星的角距离为  $4.84 \times 10^{-6} \text{ rad}$ ,由它们发出的光波可按波长  $\lambda = 550 \text{ nm}$  计算。如果用望远镜观测这两颗星且要求恰好能够分辨,则望远镜物镜的直径是( )。

- (A) 10.7 m      (B) 7.21 m      (C) 0.139 m      (D) 0.093 m

解:根据瑞利判据  $\varphi_R = 1.22 \frac{\lambda}{D}$ ,取  $\varphi_R = 4.84 \times 10^{-6} \text{ rad}$ ,得  $D = 1.22 \frac{\lambda}{\varphi_R} = 0.139 \text{ m}$ ,显然,

(A)、(B)和(C)三结果均能分辨,但本题要求的是“恰好能够分辨”,所以答案应选(C)。

### 2.3.9 衍射光栅与光谱分析

由大量等宽等间距的平行狭缝组成的光学器件称为衍射光栅。精密的光栅,每毫米狭缝数目可多达上千条。

光栅的透光部分宽度记为  $a$ , 不透光部分宽度记为  $b$ , 两者之和  $(a+b)$  称为光栅常数。光栅作为分光器件, 主要用于光谱分析。

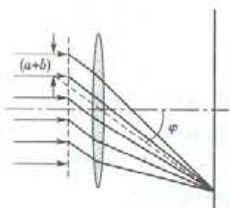


图 2.3-14

### 1. 光栅公式

如图 2.3-14 所示, 平行光垂直照射到衍射光栅上, 每个透光缝产生单缝衍射, 各个透光缝之间形成多光干涉, 透射光栅的衍射条纹是衍射与干涉的合成效果。

当相邻单缝出射光在某一衍射角  $\varphi$  方向的光程差等于波长整数倍时, 干涉加强形成明条纹。由于其中含有多光干涉的成分, 这里的明条纹又称为主极大明纹。这些主极大明纹细窄而明亮, 是光栅衍射的特点。两相邻主极大明纹之间有大量次极大明纹和暗纹, 次极大明纹很弱, 实际看不到, 因而形成大片

暗区。光栅衍射只有明条纹公式, 没有暗条纹公式。

光栅衍射明条纹公式为

$$(a+b)\sin\varphi = \pm k\lambda \quad (k=0, 1, 2, \dots) \quad (2.3-28)$$

此式即为光栅公式。 $k=0$  的明条纹称为中央明纹,  $k=1, 2$  依次称为一级、二级明纹等等。越是精密的光栅, 光栅常数  $(a+b)$  就越小, 明条纹之间的间距 (或角距) 就越大, 因而就越容易分辨, 这是光栅的优点所在。

由于光栅的衍射角  $\varphi$  最大不能超过  $90^\circ$ ,  $\varphi=90^\circ$  的衍射光也看不到, 因此, 衍射级次  $k$  有一最大值 (也称限级), 按 (2.3-28) 式, 最大  $k$  值应取小于  $(a+b)/\lambda$  的最大整数。假如  $(a+b)/\lambda=3.92$ , 则最大级次  $k_{\max}=3$ 。

当以含多种单色光成分的复合光或以白光入射时, 由 (2.3-28) 式可知, 除中央明纹以外, 同一级次 ( $k$  值一定) 的衍射光将按波长长短依次展开实现分光。波长较短的紫光离中央明纹较近; 波长较长的红光离中央明纹较远。复合光 (例如汞灯) 将展开为彼此分立的单色明纹, 颜色不同, 位置也不同, 这可用于光谱分析。若以白光入射将展开为连续彩带。每一级次都会分光, 各自形成一定的张角。

### 2. 光栅的重级与缺级

以复合光入射光栅, 各个级次分光形成各自的张角, 当张角之间出现重叠时, 会在同一衍射角  $\varphi$  处出现两种颜色的明条纹, 称为重级。显然, 重级出现在波长较长的低级次明纹与波长较短的高级次明纹之间。由 (2.3-28) 式得光栅重级公式

$$k_1\lambda_1 = k_2\lambda_2 \quad (2.3-29)$$

此条件要求  $\lambda_1/\lambda_2$  等于简单整数比。例如  $\lambda_1=400\text{ nm}$ ,  $\lambda_2=600\text{ nm}$ , 则

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{2}{3} = \frac{4}{6} = \frac{6}{9} = \dots$$

这表明,  $\lambda_1$  的 3, 6, 9, ... 级明纹分别与  $\lambda_2$  的 2, 4, 6, ... 级明纹重叠。当然, 这其中还要注意不要使  $k$  值超过相应波长的最大级次  $k_{\max}$ 。

若光栅衍射的某一级明条纹 ( $k$  级) 恰好与单缝衍射的某一级暗条纹 ( $k'$  级) 出现在同一衍射角  $\varphi$  处, 这时该级光栅明条纹不再出现, 称为缺级。由光栅明条纹公式  $(a+b)\sin\varphi = k\lambda$  和单缝衍射暗条纹公式  $a\sin\varphi = k'\lambda$ , 两式相除, 得光栅缺级公式

$$k = \frac{a+b}{a}k' \quad (k'=1, 2, 3, \dots) \quad (2.3-30)$$

考虑到  $k$  和  $k'$  均应为整数, 所以当  $\frac{a+b}{a}$  等于简单整数比 (或  $\frac{a}{b}$  等于简单整数比) 时, 将出现缺级。例如, 当  $\frac{a}{b} = 2$  时,  $k = \frac{3}{2}k'$ , 与  $k' = 2, 4, \dots$  对应的  $k = 3, 6, \dots$  级光栅明纹出现缺级。这里同样注意  $k$  值不能超过  $k_{\max}$ 。

【例 2.3-7】 设某元素的特征光谱中含有波长分别为  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$  和  $\lambda_2 = 750 \text{ nm}$  的两条光谱线, 当用一光栅常数  $(a+b) = 5.00 \times 10^{-6} \text{ m}$  的光栅观测其光谱时, 发现这两种波长的谱线有重叠现象, 在下列结果中, 正确描述重叠处  $\lambda_2$  谱线级数的是 ( )。

- (A) 2, 3, 4, ... (B) 2, 5, 8, ... (C) 3, 6 (D) 3, 6, 9, ...

解: 光栅重级满足公式  $(a+b)\sin\varphi = k_1\lambda_1 = k_2\lambda_2$ , 代值  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{750}{450} = \frac{5}{3} = \frac{10}{6} = \frac{15}{9} = \dots$ , 所以  $\lambda_2$  谱线的可能级数为 3, 6, 9, ...。但因  $k_2 < \frac{(a+b)}{\lambda_2} = \frac{5 \times 10^{-6}}{750 \times 10^{-9}} = 6.67$ , 所以正确结果应为 (C)。

### 2.3.10 X 射线衍射与布喇格公式

X 射线 (又称伦琴射线) 是一种波长很短的电磁波, 波长的范围约在  $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ m}$  之间, 与晶体的晶格常数相当。晶体中的晶格点阵相当于三维光栅, 当 X 射线射向晶体时会产生衍射。如图 2.3-15 所示。当波长为  $\lambda$  的 X 射线以掠射角  $\theta$  射向晶体表面时, 被晶体中的原子所散射, 当相距为  $d$  的两个原子层面 (称晶面, 晶面间距称晶格常数) 的散射光光程差满足

$$2d\sin\theta = k\lambda \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (2.3-31)$$

时为相干加强, (2.3-31) 式称为布喇格公式。利用此式可以实现晶格常数  $d$  与 X 射线波长  $\lambda$  的互求。应特别注意的是, 式中定义的  $\theta$  是掠射角。

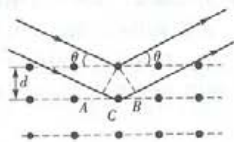


图 2.3-15

### 2.3.11 自然光和偏振光

#### 1. 光的偏振

光的偏振源自于光是电磁横波。作为光矢量的电场强度  $E$  的振动方向与光的传播方向垂直。在与光的传播方向垂直的平面内, 光矢量可取任意的方位, 这种任意性引起光在传播时出现不对称性, 这种现象称为偏振。偏振是横波区别于纵波的一个最明显的标志, 因为纵波的振动方向与传播方向一致, 波是对称的, 只有横波才有偏振现象。

#### 2. 自然光

普通光源中大量原子的发光是随机的, 光矢量沿各个方向的概率均等, 没有哪个方向优先, 这种光称为自然光。

为了用画图的方法形象地表示自然光, 可将各个光矢量投影于两个相互垂直的方向, 由于各方向概率均等, 投影后两个相互垂直的振动振幅 (强度) 相等。图示法如图 2.3-16(a) 所示。其中圆点表示垂直纸面的振动, 短线表示平行纸面的振动, 圆点和短线数目一样多表示各振动方向概率均等, 因而表示自然光。

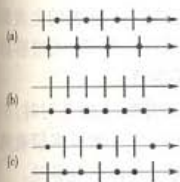


图 2.3-16



### 3. 线偏振光

将自然光中两个相互垂直的振动去掉一个,只剩下一个方向的振动,这种光称为线偏振光,或完全偏振光。线偏振光的图示法如图 2.3-16(b)所示。

### 4. 部分偏振光

将自然光中两个相互垂直振动中的一个去掉一部分,使得两个相互垂直振动中的一个占优势,就成为部分偏振光,其图示法如图 2.3-16(c)所示。

### 5. 圆或椭圆偏振光

若光矢量的方向以光的传播方向为轴随时间转动,并且振幅保持不变,沿光的传播方向看去,光矢量的端点描绘出一个圆,这种光称为圆偏振光;若光矢量的方向在转动的同时,振幅作周期变化,沿光的传播方向看去,光矢量的端点描绘出一个椭圆,则称为椭圆偏振光。图示方法是在光线上画带有箭头的闭合曲线并加以文字说明。

## 2.3.12 布儒斯特定律

从自然光获得偏振光的过程称为起偏,所采用的装置称为起偏器,检验是否为偏振光的装置称为检偏器。实际中起偏器和检偏器有时采用同一种器件。

通常采用的起偏器为偏振片,它是通过在透明基片上沉积一层极薄的晶体膜再施加应力制成的。自然光通过偏振片后就成为线偏振光。起偏器也可以采用双折射晶体(将在下面讨论)制成,例如常用的尼科耳棱镜等。获得偏振光的方法还有下面的反射起偏法与折射起偏法。

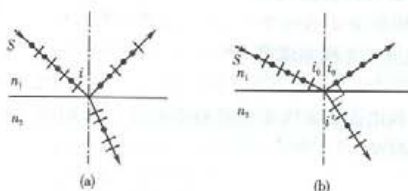


图 2.3-17

当自然光以入射角  $i$  由折射率为  $n_1$  的媒质射向折射率为  $n_2$  的媒质分界面时,反射光为垂直入射面的光振动较强的部分偏振光,折射光为平行入射面的光振动较强的部分偏振光,它们的偏振程度与入射角  $i$  有关。如图 2.3-17(a)所示。

当改变入射角  $i$  使得反射光线与折射光线垂直,即反射角与折射角之和等于  $90^\circ$

时,理论与实验均证实,反射光为光振动垂直入射面的完全偏振光,折射光仍为平行入射面的光振动较强的部分偏振光,如图 2.3-17(b)所示。此时入射角记为  $i_0$ ,称为起偏振角或布儒斯特角。根据光的折射定律  $n_1 \sin i_0 = n_2 \sin i'$  及  $i_0 + i' = 90^\circ$ ,得

$$\tan i_0 = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.3-32)$$

此式称为布儒斯特定律。这种获得偏振光的方法称为反射起偏法。

当自然光以布儒斯特角入射到一片平板玻璃(或透明薄膜)上时,不但在玻璃的上表面满足布儒斯特定律,而且在玻璃的下表面也满足布儒斯特定律,这一点用(2.3-32)式很容易证明。这样,在玻璃上、下表面的反射光均为光振动垂直入射面的完全偏振光。

实际中可用多层玻璃片堆叠在一起构成“玻璃堆”,当自然光以布儒斯特角入射时,不但反射光是光振动垂直入射面的完全偏振光,而且折射光中垂直入射面的光振动被多层玻璃片层层反射出去,使得折射光成为光振动平行入射面的近似偏振光,此法也称折射起偏法。

**【例 2.3-8】** 一束平行的自然光从空气(取折射率  $n_1 = 1$ )以  $60^\circ$  入射角投射到折射率为

$n_1$  的平板玻璃表面上,若反射光是完全偏振光,则下列结果中正确的是( )。

- (A) 折射光也是完全偏振光  
 (B) 折射光是垂直入射面的光振动较强的部分偏振光  
 (C) 折射光的折射角  $i' = 35^\circ$   
 (D) 玻璃的折射率  $n_2 = \sqrt{3}$

解:根据布儒斯特定律,当反射光是完全偏振光时,折射光是平行入射面的光振动较强的部分偏振光,入射角与折射角之和为  $i_0 + i' = 90^\circ$ ,玻璃折射率  $n_2 = n_1 \tan 60^\circ = \sqrt{3}$ ,正确答案应选(D)。

### 2.3.13 马吕斯定律

图 2.3-18 所示为一偏振片,连线  $OO'$  表示偏振片允许透光的方向,称为偏振化方向。当振幅为  $A_0$  的线偏振光垂直入射到偏振片上时,若线偏振光的振动方向与  $OO'$  夹角为  $\theta$ ,则透过偏振片射出的线偏振光的振幅为  $A = A_0 \cos \theta$ 。由于光强与振幅平方成正比,所以入射线偏振光的光强  $I_0$  与出射线偏振光的光强  $I$  之间满足关系

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2.3-33)$$

此式称为马吕斯定律。

当自然光垂直射向偏振片时,自然光中的各个方向的光振动都可以投影到  $OO'$  方向和与其垂直的方向,由于两个方向的强度相同,而只有  $OO'$  方向的光可以通过,所以出射光强只有入射光强的  $1/2$ 。

应当指出,上面给出的结果没有考虑偏振片对出射光强的吸收,当进行理论计算时可不考虑吸收。

【例 2.3-9】一束光强为  $I_0$  的自然光,相继通过三个偏振片  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  后,出射光的光强为  $I = I_0/8$ 。已知  $P_1$  和  $P_3$  的偏振化方向相互垂直,若以入射光线为轴,旋转  $P_2$ ,要使出射光的光强为零,  $P_2$  最少要转过的角度是( )。

- (A)  $30^\circ$       (B)  $45^\circ$       (C)  $60^\circ$       (D)  $90^\circ$

解:设开始时  $P_2$  与  $P_1$  的偏振化方向之间夹角为  $\theta$ ,通过  $P_1$  后的光强为  $I_1 = I_0/2$ ,通过  $P_2$  后的光强为  $I_2 = I_1 \cos^2 \theta$ ,再通过  $P_3$  后的光强为  $I = I_2 \cos^2 (90^\circ - \theta) = I_0/8$ ,将前两式代入第三式解出  $\theta = 45^\circ$ ,所以  $P_2$  最少要转过  $45^\circ$  使其偏振化方向与  $P_1$  或  $P_3$  平行均可使出射光强为零。正确答案应选(B)。

### 2.3.14 双折射现象

#### 1. 光的双折射现象

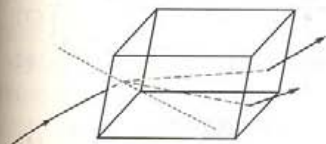


图 2.3-19

当一束自然光入射到一块各向异性的晶体时,晶体内部的折射光分成传播方向和偏振方向不同的两束光,这种现象称为双折射现象,如图 2.3-19 所示。

在两束折射光中,一束遵从通常的折射定律,称为寻常光或 o 光;另一束则不遵从通常的折

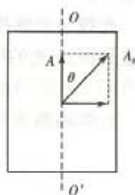


图 2.3-18

定律,称为非常光或e光。寻常光的折射率是常数,非常光的折射率与方向有关,不是常数。

## 2. 晶体的光轴

双折射现象的产生原因是晶体的各向异性,在晶体中寻常光沿各个不同方向传播的光速相同,而非寻常光沿各个不同方向传播的光速则不同。

在晶体中有一个特殊的方向,寻常光与非常光沿此方向传播的速度相同,垂直此方向传播的速度相差最大。这个特殊的方向称为晶体的光轴。注意,光轴实际上是指一个方位,平行于该特殊方向的任何一条直线都是光轴,而不是特指某一条直线。

有些晶体只有一个光轴,称为单轴晶体。例如方解石、石英等;有两个光轴的晶体称为双轴晶体。

光线与光轴构成的平面称为主平面。o光与e光都是线偏振光,o光的振动方向垂直自己的主平面;e光的振动方向平行自己的主平面。这里强调“自己的主平面”,是因为o光与e光两者的主平面可能重合,也可能不重合,视情况而定。

## 3. 单轴晶体中的波面

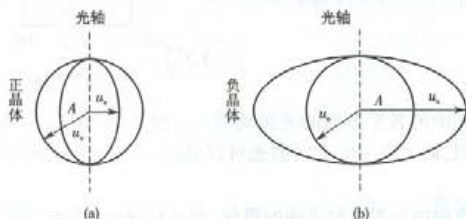


图 2.3-20

在单轴晶体中,o光沿各个方向传播速度相同,从A点发出的o光其波面为球面;e光仅在光轴方向上与o光传播速度相同,在垂直光轴的方向上,e光与o光速度差别最大,也即折射率差别最大。从A点发出的e光其波面为旋转椭球面。o光与e光的波面相切于光轴上。如果o光折射率  $n_o$  与e光沿垂直光轴方向的折射率  $n_e$  (称为主折射率)之间,满足  $n_o \leq n_e$ ,该晶体称为正晶体,如石英。由于  $n = c/u$ ,有  $u_o \geq u_e$ ,即o光波速大于等于e光波速,e光波面包含在o光波面内部。如图2.3-20(a)所示。而如果满足  $n_o \geq n_e$ ,该晶体称为负晶体,如方解石。此时有  $u_o \leq u_e$ ,即o光波速小于等于e光波速,o光波面包含在e光波面内部。如图2.3-20(b)所示。

根据惠更斯原理,采用作图的方法可以确定o光与e光的传播方向。例如图2.3-21,自然光垂直晶体表面入射,设晶体光轴平行晶体表面(研磨而成)且为负晶体。在此种情形下,以入射点为中心,o光波面为半球面,e光波面为半个旋转椭球面,两者相切于通过入射点的光轴上。晶体中的o光与e光仍沿原方向传播,两者虽没有分开,但波速不同,到达某同一位置时,两者具有一定的相位差。这里画出的只是一种较为简单的情况,复杂情况从略。

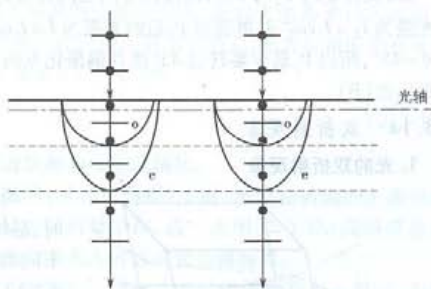


图 2.3-21

## 仿真习题

2-1 在一密闭容器中, 储有 A、B、C 三种理想气体, 处于平衡状态。A 种气体的分子数密度为  $n_1$ , 它产生的压强为  $p_1$ , B 种气体的分子数密度为  $2n_1$ , C 种气体的分子数密度为  $3n_1$ , 则混合气体的压强  $p$  应为( )。

- (A)  $3p_1$                       (B)  $4p_1$                       (C)  $5p_1$                       (D)  $6p_1$

2-2 一瓶氮气和一瓶氦气密度相同, 分子平均平动动能相同, 而且它们都处于平衡状态, 则它们温度与压强的关系是( )。

- (A) 温度相同, 压强相同  
 (B) 温度相同, 但氮气的压强大于氦气的压强  
 (C) 温度、压强都不相同  
 (D) 温度相同, 但氮气的压强小于氦气的压强

2-3 下列各式中表示气体分子平均平动动能的是( )。(式中  $M$  为气体的质量,  $m$  为气体分子质量,  $\mu$  为气体摩尔质量,  $n$  为气体分子数密度,  $N_A$  为阿伏加德罗常量)

- (A)  $\frac{3m}{2M}pV$                       (B)  $\frac{3M}{2\mu}pV$                       (C)  $\frac{3}{2}npV$                       (D)  $\frac{3\mu}{2M}N_A pV$

2-4 常温下一摩尔双原子分子理想气体, 当温度为  $T$  时, 其内能应为( )。

- (A)  $\frac{3}{2}RT$                       (B)  $\frac{3}{2}kT$                       (C)  $\frac{5}{2}RT$                       (D)  $\frac{5}{2}kT$

2-5 一定量的理想气体, 在体积不变的情况下, 当温度升高时, 分子的平均碰撞频率  $\bar{Z}$  和平均自由程  $\bar{\lambda}$  的变化情况是( )。

- (A)  $\bar{Z}$  增大,  $\bar{\lambda}$  不变    (B)  $\bar{Z}$  不变,  $\bar{\lambda}$  增大    (C)  $\bar{Z}$  和  $\bar{\lambda}$  都增大    (D)  $\bar{Z}$  和  $\bar{\lambda}$  都不变

2-6 若  $f(v)$  为麦克斯韦气体分子速率分布函数,  $N$  为分子总数,  $m$  为分子质量, 则

$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v) dv$  的物理意义是( )。

- (A) 速率为  $v_2$  的各分子的总平动动能与速率为  $v_1$  的各分子的总平动动能之差  
 (B) 速率为  $v_2$  的各分子的总平动动能与速率为  $v_1$  的各分子的总平动动能之和  
 (C) 速率处在速率间隔  $v_1 \sim v_2$  之内的分子的平均平动动能  
 (D) 速率处在速率间隔  $v_1 \sim v_2$  之内的分子平动动能之和

2-7 若  $f(v)$  为麦克斯韦气体分子速率分布函数, 则速率在  $v_1$  至  $v_2$  区间内的分子的平均速率应为( )。

- (A)  $\int_{v_1}^{v_2} vf(v) dv$                       (B)  $v \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$   
 (C)  $\int_{v_1}^{v_2} vf(v) dv / \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$                       (D)  $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv / \int_0^{\infty} f(v) dv$

2-8 一理想气体处于温度为  $T$  的平衡态下, 已知其平均速率为  $\bar{v} = v_0$ , 则其方均根速率应等于( )。

- (A)  $\sqrt{\frac{8}{3\pi}}v_0$                       (B)  $\sqrt{\frac{3\pi}{8}}v_0$                       (C)  $\sqrt{\frac{2}{3}}v_0$                       (D)  $\sqrt{\frac{3}{2}}v_0$

2-9 在相同温度下, 氢气分子的最概然速率是氧气分子最概然速率的( )倍。

(A)2

(B)4

(C) $\sqrt{2}$ (D) $1/\sqrt{2}$ 

2-10 已知一理想气体经过一准静态等体过程后,温度从  $T_1$  升高到  $T_2$ ,吸收热量为  $Q$ 。如果该过程为非准静态等体过程,温度仍从  $T_1$  (平衡态)升高到  $T_2$  (平衡态),则气体吸收的热量应( )。

(A)大于  $Q$ (B)小于  $Q$ (C)等于  $Q$ 

(D)不能确定

2-11 一定量的理想气体,开始时处于压强、体积、温度分别为  $p_1$ 、 $V_1$ 、 $T_1$  的平衡态,后来变到压强、体积、温度分别为  $p_2$ 、 $V_2$ 、 $T_2$  的终态,若已知  $V_2 > V_1$ ,且  $T_2 = T_1$ ,则以下各种说法中正确的是( )。

(A)不论经历的是什么过程,气体对外净做的功一定为正值

(B)不论经历的是什么过程,气体从环境净吸的热一定为正值

(C)若气体从始态变到终态经历的是等温过程,则气体吸收的热量最少

(D)如果不给定气体所经历的是什么过程,则气体在过程中对外净做的功和从外界净吸热的正负皆无法判断

2-12 对于常温下的双原子分子理想气体,在等压膨胀过程中,系统对外所做的功与从外界吸收的热量之比应等于( )。

(A)7/2

(B)5/2

(C)2/5

(D)2/7

2-13 氢气、氮气、水蒸气(均视为刚性分子理想气体)三者的摩尔数相同,初始状态相同,若使它们在体积不变的情况下吸收相等的热量,则应有( )。

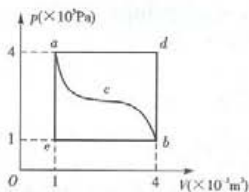
(A)它们的温度升高相同,压强增加相同

(B)它们的温度升高相同,压强增加不相同

(C)它们的温度升高不相同,压强增加不相同

(D)它们的温度升高不相同,压强增加相同

2-14 1 mol 的刚性双原子分子理想气体,温度为  $t = 25^\circ\text{C}$ ,压强  $p = 1.0 \text{ atm}$ ,分别经等温过程和绝热过程膨胀至原来体积的三倍,则以下结果中正确的是( )。

(A)等温功  $W = 2.72 \times 10^3 \text{ J}$ ,绝热内能增量  $\Delta E = -2.20 \times 10^3 \text{ J}$ (B)等温功  $W = 2.20 \times 10^3 \text{ J}$ ,绝热功  $W = 2.20 \times 10^3 \text{ J}$ (C)等温热量  $Q = 2.72 \times 10^3 \text{ J}$ ,绝热内能增量  $\Delta E = -2.72 \times 10^3 \text{ J}$ (D)等温热量  $Q = 2.20 \times 10^3 \text{ J}$ ,绝热功  $W = 2.72 \times 10^3 \text{ J}$ 

题 2-15 图

2-15 一定量的理想气体经历如图所示  $acb$  过程时净吸热 500 J,则经历  $acbda$  循环过程时,吸放热代数应为( )。

(A) -1 200 J

(B) -700 J

(C) -400 J

(D) 700 J

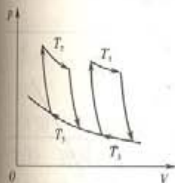
2-16 如图,  $bca$  为理想气体绝热过程,  $b1a$  和  $b2a$  是任意过程,则上述两过程中气体做功与吸收热量的情况是( )。

(A)  $b1a$  过程放热,做负功;  $b2a$  过程放热,做负功(B)  $b1a$  过程吸热,做负功;  $b2a$  过程放热,做负功(C)  $b1a$  过程吸热,做正功;  $b2a$  过程吸热,做负功

(D)  $b1a$  过程放热, 做正功;  $b2a$  过程吸热, 做正功

2-17 有一卡诺热机, 工作物质为 290 g 空气, 工作在 27 °C 的高温热源与 -73 °C 的低温热源之间。若在等温膨胀的过程中气缸体积增大到 2.718 倍, 则此热机每一循环所做的功应为 ( )。(空气的摩尔质量为  $29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ , 普适气体常量  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

- (A)  $1.57 \times 10^7 \text{ J}$  (B)  $8.30 \times 10^6 \text{ J}$   
(C)  $1.57 \times 10^4 \text{ J}$  (D)  $8.30 \times 10^3 \text{ J}$



题 2-18 图

2-19 一卡诺致冷机在工作时, 低温热源温度为 -10 °C, 高温热源温度为 11 °C。若在一循环中, 外界对系统做功 1 000 J, 则系统从低温热源吸收的热量应为 ( )。

- (A) -476 J (B) 524 J (C)  $1.25 \times 10^4 \text{ J}$  (D)  $1.35 \times 10^4 \text{ J}$

2-20 根据热力学第二定律判断, 以下结果正确的是 ( )。

- (A) 热量能从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体  
(B) 功可以全部变为热, 但热不能全部变为功  
(C) 气体能够自由膨胀, 但不能自动收缩  
(D) 有规则运动的能量能够变为无规则运动的能量, 但无规则运动的能量不能变为有规则运动的能量

2-21 理想气体向真空作绝热膨胀, 膨胀后系统的变化为 ( )。

- (A) 系统温度不变, 压强减小 (B) 系统温度降低, 压强减小  
(C) 系统温度升高, 压强减小 (D) 系统温度不变, 压强不变

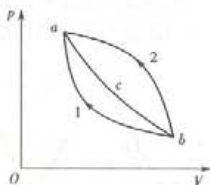
2-22 一简谐波沿  $x$  轴正向传播, 波的振幅为  $A$ , 角频率为  $\omega$ , 波速为  $u$ 。若以原点处的质元平衡位置正方向运动时作为计时的起点, 则该波的波动方程是 ( )。

- (A)  $y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \frac{\pi}{2} \right]$  (B)  $y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) - \frac{\pi}{2} \right]$   
(C)  $y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \pi \right]$  (D)  $y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) - \frac{\pi}{3} \right]$

2-23 一简谐横波沿  $x$  轴正向传播, 若  $x$  轴上  $P_1$  和  $P_2$  两点相距  $\lambda/8$  (其中  $\lambda$  为该波的波长), 则在波的传播过程中, 这两点振动速度的关系为 ( )。

- (A) 方向总是相同 (B) 方向总是相反  
(C) 方向有时相同, 有时相反 (D) 大小总是不相等

2-24 关于机械波波速的以下几种说法中, 正确的是 ( )。

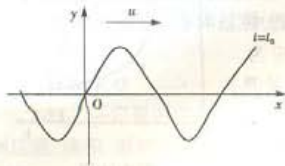


题 2-16 图

2-18 两个卡诺热机的循环曲线如图所示, 其中一个工作在温度为  $T_1$  与  $T_3$  的两个热源之间, 另一个工作在温度为  $T_2$  与  $T_3$  的两个热源之间, 已知这两个循环曲线所包围的面积相等, 由此可知 ( )。

- (A) 两个热机的效率一定相等  
(B) 两个热机从高温热源所吸收的热量一定相等  
(C) 两个热机向低温热源所放出的热量一定相等  
(D) 两个热机吸收的热量与放出的热量 (绝对值) 的差值一定相等

- (A) 波速与频率和波长有关  
(C) 波速与振源的周期有关



题 2-25 图

2-26 图示为一沿  $x$  轴正向传播的平面简谐波在  $t = 0$  时刻的波形。若振动方程以余弦函数表示,且振动的初相位在  $-\pi$  到  $\pi$  之间取值,则下列结果中正确的是( )。

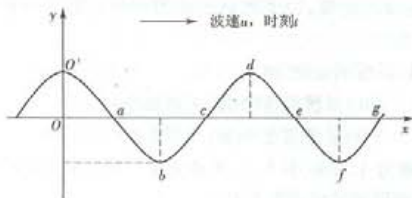
- (A) 1 点的初相位为  $\varphi_1 = 0$   
(B) 0 点的初相位为  $\varphi_0 = -\pi/2$   
(C) 2 点的初相位为  $\varphi_2 = 0$   
(D) 3 点的初相位为  $\varphi_3 = 0$

2-27 一声纳装置向海水中发出超声波,其波的表达式为

$$y = 1.2 \times 10^{-3} \cos(3.14 \times 10^5 t - 220x) \quad (\text{SI})$$

则下列结果中正确的是( )。

- (A) 振幅  $A = 1.2 \text{ m}$   
(C) 波长  $\lambda = 2.86 \text{ m}$



题 2-28 图

- (A) 它的动能转换为势能  
(B) 它的势能转换为动能  
(C) 它从相邻的一段质元获得能量,其能量逐渐增大  
(D) 它把自己的能量传给相邻的一段质元,其能量逐渐减小

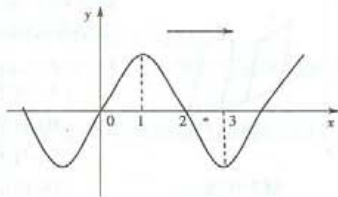
2-30 一平面简谐波在媒质中传播的速度  $u = 10^3 \text{ m/s}$ , 振幅  $A = 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ , 频率  $\nu = 10^7 \text{ Hz}$ 。若该媒质的密度为  $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$ , 则该波的平均能流密度为( )。

- (A)  $1.58 \times 10^9 \text{ W/m}^2$  (B)  $1.58 \times 10^5 \text{ W/m}^2$  (C)  $4000 \text{ W/m}^2$  (D)  $25 \text{ W/m}^2$

- (B) 波速与媒质的密度和媒质的弹性模量有关  
(D) 波速与振源处质点的振动速度相等

2-25 一平面简谐波沿  $x$  轴正方向传播,其振幅为  $A$ , 频率为  $\nu$ , 设  $t = t_0$  时刻的波形如图所示, 则  $x = 0$  处质点的振动方程是( )。

- (A)  $y = A \cos[2\pi\nu(t + t_0) + \pi/2]$   
(B)  $y = A \cos[2\pi\nu(t - t_0) + \pi/2]$   
(C)  $y = A \cos[2\pi\nu(t - t_0) - \pi/2]$   
(D)  $y = A \cos[2\pi\nu(t + t_0) - \pi/2]$



题 2-26 图

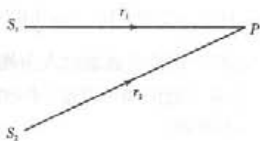
- (B) 频率  $\nu = 500 \text{ Hz}$   
(D) 波速  $u = 1427 \text{ m/s}$

2-28 一列机械横波在  $t$  时刻的波形曲线如图所示, 则该时刻能量为最大值的媒质质元的位置是( )。

- (A)  $O', b, d, f$  (B)  $a, c, e, g$   
(C)  $O', d$  (D)  $b, f$

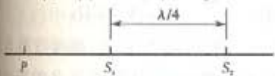
2-29 一平面简谐波在弹性媒质中传播, 在媒质质元从平衡位置处运动到最大位移处的过程中, 有关能量的变化是( )。

2-31 如图所示, 两列波长为  $\lambda$  的相干波在  $P$  点相遇,  $S_1$  点的初相位是  $\varphi_1$ ,  $S_1$  点到  $P$  点的距离是  $r_1$ ;  $S_2$  点的初相位是  $\varphi_2$ ,  $S_2$  点到  $P$  点的距离是  $r_2$ ; 以  $k$  代表零或正、负整数, 则  $P$  点是干涉极大的条件为 ( )。



题 2-31 图

- (A)  $r_2 - r_1 = k\lambda$   
 (B)  $\varphi_2 - \varphi_1 = 2k\pi$   
 (C)  $\varphi_2 - \varphi_1 + 2\pi(r_2 - r_1)/\lambda = 2k\pi$   
 (D)  $\varphi_2 - \varphi_1 + 2\pi(r_1 - r_2)/\lambda = 2k\pi$



题 2-32 图

2-32 两相干波源  $S_1$  和  $S_2$  相距  $\lambda/4$  ( $\lambda$  为波长),  $S_1$  的相位比  $S_2$  的相位超前  $\pi/2$ , 在  $S_1$  和  $S_2$  的连线上,  $S_1$  外侧各点 (例如  $P$  点) 两波引起的两谱振动的相位差是 ( )。

- (A) 0 (B)  $\pi/2$  (C)  $\pi$  (D)  $3\pi/2$

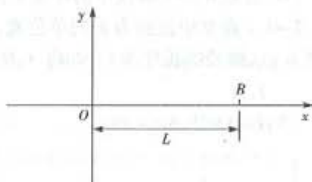
2-33 在波长为  $\lambda$  的驻波中, 两个相邻波腹之间的距离为 ( )。

- (A)  $\lambda/4$  (B)  $\lambda/2$  (C)  $3\lambda/4$  (D)  $\lambda$

2-34 在驻波中, 两个相邻波节之间各质点的振动振幅及相位关系为 ( )。

- (A) 振幅相同, 相位相同 (B) 振幅不同, 相位相同  
 (C) 振幅相同, 相位不同 (D) 振幅不同, 相位不同

2-35 设沿弦线传播的一入射波的表达式为  $y_1 = A \cos(\omega t - 2\pi x/\lambda)$ , 波在  $x=L$  处 ( $B$  点) 发生反射, 反射点为自由端 (如图), 设波在传播和反射过程中振幅不变, 则反射波的表达式  $y_2$  为 ( )。



题 2-35 图

- (A)  $y_2 = A \cos \left[ \omega t + \frac{2\pi x}{\lambda} + \frac{4\pi L}{\lambda} \right]$   
 (B)  $y_2 = A \cos \left[ \omega t + \frac{2\pi x}{\lambda} + \frac{2\pi L}{\lambda} + \pi \right]$   
 (C)  $y_2 = A \cos \left[ \omega t + \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{4\pi L}{\lambda} \right]$   
 (D)  $y_2 = A \cos \left[ \omega t + \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi L}{\lambda} + \pi \right]$

2-36 在弦线上有一简谐波, 其表达式为

$$y_1 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 100\pi \left( t + \frac{x}{20} \right) - \frac{4\pi}{3} \right] \text{ (SI)}$$

若在此弦线上形成驻波, 并且在  $x=0$  处为一波腹, 此弦线上还应有一简谐波, 其表达式应为 ( )。

- (A)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 100\pi \left( t - \frac{x}{20} \right) + \frac{\pi}{3} \right] \text{ (SI)}$   
 (B)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 100\pi \left( t - \frac{x}{20} \right) + \frac{4\pi}{3} \right] \text{ (SI)}$   
 (C)  $y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 100\pi \left( t - \frac{x}{20} \right) - \frac{\pi}{3} \right] \text{ (SI)}$



$$(D) y_2 = 2.0 \times 10^{-2} \cos \left[ 100\pi \left( t - \frac{x}{20} \right) - \frac{4\pi}{3} \right] (\text{SI})$$

2-37 定义声强级时人为规定以可引起听觉的最弱声强  $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$  作为声强级的标准。若某工地的噪声强度(平均能流密度)为  $I = 10^{-4} \text{ W/m}^2$ , 则其声强级是( )。

- (A) 8 dB                      (B) 40 dB                      (C) 80 dB                      (D) 120 dB

2-38 火车以  $25 \text{ m/s}$  的速率沿直线行驶, 其汽笛声的频率为  $500 \text{ Hz}$ 。设空气中的声速为  $340 \text{ m/s}$ 。一个人站立在铁轨旁, 当火车从他身边驶过时, 他听到汽笛声的频率变化是( )。

- (A) 540 Hz                      (B) 466 Hz                      (C) 432 Hz                      (D) 74 Hz

2-39 设声波在媒质中的传播速度为  $u$ , 声源的频率为  $\nu_0$ 。若声源  $S$  不动, 而接收器  $B$  相对于媒质以速度  $u_B$  沿着  $S, B$  连线向着声源  $S$  运动, 则位于  $S, B$  连线中点的质点  $P$  的振动频率是( )。

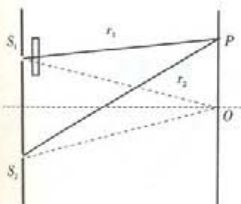
- (A)  $\nu_0$                       (B)  $\frac{u + u_B}{u} \nu_0$                       (C)  $\frac{u - u_B}{u} \nu_0$                       (D)  $\frac{u + u_B/2}{u} \nu_0$

2-40 在以下干涉实验获得相干光的方法中, 叙述正确的是( )。

- (A) 杨氏双缝干涉采用的是分振幅法  
 (B) 牛顿环干涉采用的是分波阵面法  
 (C) 劈尖干涉采用的是分波阵面法  
 (D) 迈克耳孙干涉仪中的等倾干涉采用的是分振幅法

2-41 真空中波长为  $\lambda$  的单色光, 在折射率为  $n$  的均匀透明媒质中, 从  $A$  点沿某一路径传播到  $B$  点, 路径的长度为  $l$ 。如将  $A, B$  两点光振动位相差记为  $\Delta\varphi$ , 则以下各组结果中正确的是( )。

- (A)  $l = 3\lambda/2, \Delta\varphi = 3\pi$                       (B)  $l = 3\lambda/(2n), \Delta\varphi = 3n\pi$



题 2-41 图

- (C)  $l = 3\lambda/(2n), \Delta\varphi = 3\pi$

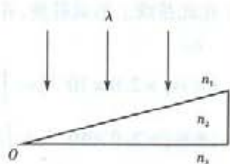
- (D)  $l = 3n\lambda/2, \Delta\varphi = 3n\pi$

2-42 如图所示, 在空气中进行双缝干涉实验, 用波长为  $\lambda = 550 \text{ nm}$  的单色平行光垂直入射到双缝上。假如用一厚度  $e = 6.6 \times 10^{-6} \text{ m}$ 、折射率  $n = 1.58$  的玻璃片覆盖一缝后, 零级明纹移到原来未加玻璃片时的第  $k$  级明纹处, 则下列各  $k$  值正确的是( )。

- (A) 3                      (B) 7  
 (C) 10                      (D) 70

2-43 波长为  $\lambda$  的单色光垂直照射到折射率为  $n_2$  的劈形膜上, 如图所示, 图中折射率  $n_1 < n_2 < n_3$ , 观察反射光形成的干涉条纹。从劈形膜顶部  $O$  开始向右数起, 第五条暗纹中心所对应的薄膜厚度是( )。

- (A)  $\frac{2\lambda}{n_2}$                       (B)  $\frac{9\lambda}{4n_2}$



题 2-43 图

(C)  $\frac{5\lambda}{2n_2}$

(D)  $\frac{11\lambda}{4n_2}$

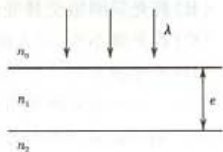
2-44 用单色光垂直照射在牛顿环实验装置上,当上方的平凸透镜垂直向上缓慢平移而远离下方的平面玻璃时,可以观察到环状干涉条纹变化情况是( )。

- (A) 只作横向平移 (B) 向中心收缩  
(C) 向外扩张 (D) 静止不动

2-45 若把牛顿环装置(都是用折射率为 1.52 的玻璃制成的)由空气中搬入折射率为 1.33 的水中,则干涉条纹的变化情况是( )。

- (A) 中心暗斑变成亮斑 (B) 变疏  
(C) 变密 (D) 间距不变

2-46 如图,空气(折射率  $n_0 \approx 1$ )中波长为  $\lambda$  的平行单色光,垂直入射在折射率为  $n_1$ 、厚度为  $e$  的透明薄膜上,经薄膜上、下两个表面反射的两束光发生干涉。若薄膜下方媒质的折射率为  $n_2$ ,且  $n_0 < n_1 < n_2$ ,则两束反射光在相遇点的相位差为( )。



题 2-46 图

- (A)  $4\pi n_1 e/\lambda$  (B)  $2\pi n_1 e/\lambda$   
(C)  $4\pi n_1 n_2 e/\lambda$  (D)  $2\pi n_1 n_2 e/\lambda$

2-47 在迈克耳孙干涉仪的一支光路中,放入一片折射率为  $n$  的透明媒质薄膜后,测出两束光光程差的改变量为一个波长  $\lambda$ ,则薄膜的厚度是( )。

- (A)  $\lambda/2$  (B)  $\lambda/(2n)$  (C)  $\lambda/n$  (D)  $\lambda/[2(n-1)]$

2-48 若在迈克耳孙干涉仪的可动反射镜移动 0.620 mm 过程中,观察到干涉条纹移动了 2300 条,则所用光波的波长是( )。

- (A) 140.3 nm (B) 185.4 nm (C) 539.1 nm (D) 713.0 nm

2-49 根据惠更斯—菲涅尔原理,若已知光在某时刻的波阵面为  $S$ ,则  $S$  的前方某点  $P$  的光强度决定于波阵面  $S$  上所有面积元发出的子波各自传到  $P$  点的( )。

- (A) 振动振幅之和 (B) 光强之和  
(C) 振动振幅之和的平方 (D) 振动的相干叠加

2-50 一单色平行光垂直照射于一单缝上,若其第三级明纹位置恰好和波长 600 nm 的单色光的第二级明纹位置重合,则该单色光的波长为( )。

- (A) 900 nm (B) 840 nm (C) 429 nm (D) 400 nm

2-51 提高光学仪器分辨本领的正确方法是( )。

- (A) 增大通光孔径,增大入射光波长 (B) 增大通光孔径,减小入射光波长  
(C) 减小通光孔径,增大入射光波长 (D) 减小通光孔径,减小入射光波长

2-52 在光栅光谱中,假如所有偶数级次的主极大都恰好在每缝衍射的暗纹方向上,因而实际上不出现,那么此光栅每个透光缝宽度  $a$  和相邻两缝间不透光部分宽度  $b$  的关系为( )。

- (A)  $a = b$  (B)  $a = 2b$  (C)  $a = 3b$  (D)  $b = 2a$

2-53 一束平行光垂直入射到某个光栅上,该光束有两种波长的光,  $\lambda_1 = 440$  nm,  $\lambda_2 = 660$  nm。实验发现,两种波长的谱线(不计中央明纹)第二次重合于衍射角  $\varphi = 60^\circ$  的方向上,

则此光栅的光栅常数是( )。

- (A)  $3.048 \times 10^{-3} \text{ m}$  (B)  $3.281 \times 10^{-4} \text{ m}$  (C)  $3.281 \times 10^{-6} \text{ m}$  (D)  $3.048 \times 10^{-6} \text{ m}$

2-54 以波长  $\lambda_1 = 0.11 \text{ nm}$  的 X 射线照射某晶面,其晶面间距为  $d$ ,在入射掠射角为  $\theta_1 = 11.25^\circ$  时获得第一级极大反射光;换用另一波长为  $\lambda_2$  的 X 射线照射该晶面,测得第一级极大反射光相应的入射掠射角为  $\theta_2 = 17.5^\circ$ ,则以下计算结果正确的是( )。

- (A)  $d = 3.55 \text{ nm}, \lambda_2 = 2.14 \text{ nm}$  (B)  $d = 0.282 \text{ nm}, \lambda_2 = 5.90 \text{ nm}$   
(C)  $d = 3.55 \text{ nm}, \lambda_2 = 0.170 \text{ nm}$  (D)  $d = 0.282 \text{ nm}, \lambda_2 = 0.170 \text{ nm}$

2-55 一束光垂直入射到偏振片 P 上,以入射光线为轴转动 P,观察通过 P 的光强的变化情况。以下结论全部正确的是( )。

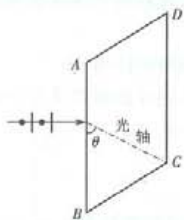
- (A) 若光强明暗交替变化且有时出现全暗,则入射光可能是椭圆偏振光或线偏振光  
(B) 若光强明暗交替变化但不出现全暗,则入射光可能是圆偏振光或部分偏振光  
(C) 若光强不变,则入射光一定是自然光  
(D) 若光强不变,则不能准确判断入射光的偏振性质

2-56 若光从某种透明媒质射向该媒质与空气的界面时,其全反射临界角等于  $45^\circ$ ,则光从空气射向此媒质时的布儒斯特角是( )。

- (A)  $35.3^\circ$  (B)  $45^\circ$  (C)  $54.7^\circ$  (D)  $57.3^\circ$

2-57 三个偏振片  $P_1, P_2$  与  $P_3$  堆叠在一起, $P_1$  与  $P_3$  的偏振化方向相互垂直, $P_2$  与  $P_1$  的偏振化方向间的夹角为  $30^\circ$ 。强度为  $I_0$  的自然光垂直入射于偏振片  $P_1$ ,并依次透过  $P_1, P_2$  与  $P_3$ ,则通过三个偏振片后的光强为( )。

- (A)  $I_0/4$  (B)  $3I_0/8$  (C)  $3I_0/32$  (D)  $I_0/16$



题 2-58 图

2-58 ABCD 为一块方解石的一个截面,AB 为垂直于纸面的晶体平面与纸面的交线。光轴方向在纸面内且与 AB 成一锐角  $\theta$ ,如图所示。一束平行的单色自然光垂直于 AB 端面入射。在方解石内折射光分解为 o 光和 e 光,下列关于 o 光和 e 光的描述中正确的是( )。

- (A) 传播方向相同,电场强度的振动方向互相垂直  
(B) 传播方向相同,电场强度的振动方向不互相垂直  
(C) 传播方向不同,电场强度的振动方向互相垂直  
(D) 传播方向不同,电场强度的振动方向不互相垂直

2-59 在双缝干涉实验中,单色自然光垂直入射到双缝上,在屏上形成干涉条纹。若在双缝与屏之间放一个偏振片使由两缝出射的光线均通过此片,则屏上的情况是( )。

- (A) 干涉条纹的间距不变,但明纹的亮度加强  
(B) 干涉条纹的间距不变,但明纹的亮度减弱  
(C) 干涉条纹的间距变窄,且明纹的亮度减弱  
(D) 无干涉条纹

2-60 一衍射光栅,每厘米有 200 条透光缝,每条透光缝宽  $a = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ,在光栅后放一焦距  $f = 1 \text{ m}$  的凸透镜,现以波长  $\lambda = 600 \text{ nm}$  的单色平行光垂直照射光栅,则在透光缝  $a$  的单缝衍射中央明条纹宽度内,出现光栅衍射光谱线的条数是( )。

- (A) 3 条 (B) 4 条 (C) 5 条 (D) 7 条

## 习题答案

2-1 (D)

2-2 (B)。由平均平动动能  $\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2}kT$  相同,可知两者温度相同;又由气体状态方程  $p$ 

$$= \frac{M}{V} \cdot \frac{RT}{\mu} = \rho \cdot \frac{RT}{\mu}, \rho, T \text{ 相同, 而 } \mu_{He} < \mu_{N_2}, \text{ 所以 } p_{He} > p_{N_2}。$$

2-3 (A) 2-4 (C) 2-5 (A)

2-6 (D)。根据  $f(v)dv = \frac{dN}{N}$ , 有  $dN = Nf(v)dv$ , 表示  $v$  附近  $dv$  内的分子数, 所以
$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$
 表示: 速率在  $v_1 \sim v_2$  之间的分子平动动能之和。
2-7 (C)。速率在  $v_1$  至  $v_2$  区间内的分子的平均速率为

$$\bar{v}_{1-2} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} dN} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN/N}{\int_{v_1}^{v_2} dN/N} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

其中用到  $f(v)dv = \frac{dN}{N}$ 。物理意义:  $v_1$  至  $v_2$  区间内的分子的平均速率等于区间内各速率值乘以相应分子数之和再除以该区间分子总数。类比分子平均速率  $\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv}$ , 由于  $f(v)$  满足归

一化条件, 此时分母等于 1。由此点看, 本题容易错答 (A)。

2-8 (B) 2-9 (B)

2-10 (C)。等体过程:  $W=0, Q=\Delta E = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$ 。

对于非准静态等体过程, 仍有  $Q = \Delta E$ , 这是因为热力学第一定律是普遍的能量守恒与转化定律在热力学中的具体体现, 它不因过程不同而失效。本题初、末态温度相同, 内能  $E$  是状态函数, 与过程无关, 所以  $\Delta E$  相同, 于是  $Q$  也相同。(注: 在一般情况下, 热量  $Q$  是与具体过程有关的。)

2-11 (D)。功与热量都是过程量, 不给定过程则无法判断其正负。故否定 (A)(B)。

否定 (C) 的理由如下: 若为等温过程, 则吸热等于做功, 也等于等温曲线下的面积。现另取一复合过程: 从始态先等体由  $p_1$  降压到  $p_2$ , 再等压变到终态, 由于  $T_2 = T_1$ , 该复合过程所吸收的热量仅等于等压过程所做的功, 其值显然小于等温所做功。

2-12 (D)

2-13 (C)。等体吸热:  $Q_V = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$ , 三者  $Q_V, \frac{M}{\mu}, T_1$  相同, 但自由度  $i$  不同 (氮气  $i=3$ , 氦气  $i=5$ , 水蒸气  $i=6$ ), 所以  $T_2$  不同, 即温度增加不同。

再由状态方程  $pV = \frac{M}{\mu} RT$ ,  $V$  不变, 而  $\frac{M}{\mu}$  相同,  $p \propto T$ , 所以压强增加不同。

2-14 (A)。等温  $\Delta E = 0, Q = W = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_1 \ln 3 = 2.72 \times 10^3 \text{ J}$ ;

绝热  $Q = 0$ , 由  $V_1^{-1} T_1 = V_2^{-1} T_2$  及  $\gamma = C_p/C_v = 1.4$ , 有  $T_2 = 0.644 T_1$ ,

$W = -\Delta E = \frac{M}{\mu} R (T_1 - T_2) = 2.20 \times 10^3 \text{ J}, \Delta E = -2.20 \times 10^3 \text{ J}$

2-15 (B)。由图中数据可知:  $p_a V_a = p_b V_b$ , 所以  $T_a = T_b, \Delta E_{acb} = 0, Q_{acb} = W_{acb} = 500 \text{ J}$ ; 气体经历  $acbd a$  循环, 内能变化为零,  $Q_{acbd a} = W_{acbd a} = W_{acb} + W_{bd} + W_{da}$ , 其中  $W_{bd} = 0, W_{da} = p_a (V_a - V_d) = -1200 \text{ J}$ , 所以  $Q_{acbd a} = W_{acbd a} = 500 + 0 - 1200 \text{ J} = -700 \text{ J}$ 。

2-16 (B)。一般情况下, 做功的正负可以通过体积的膨胀或压缩来判断; 而吸、放热则往往需要借助循环来判断。

①沿  $b2acb$  做逆循环,  $\Delta E = 0$ , 循环功  $W < 0, Q = Q_{b2a} + Q_{acb} = Q_{b2a} = W < 0$ , 所以  $b2a$  过程是放热; 又因为是压缩过程, 所以做负功。

②沿  $b1acb$  做正循环,  $\Delta E = 0$ , 循环功  $W > 0, Q = Q_{b1a} + Q_{acb} = Q_{b1a} = W > 0$ , 所以  $b1a$  过程是吸热; 又因为是压缩过程, 所以做负功。

2-17 (D)。卡诺循环等温膨胀过程是整个循环中唯一的吸热过程, 因等温, 故  $\Delta E = 0$ , 吸热等于功, 即

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} RT_1 \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ = \frac{0.290}{29 \times 10^{-3}} \times 8.31 \times (273 + 27) \times \ln 2.718 = 2.49 \times 10^4 \text{ J}$$

由  $\eta = \frac{W}{Q_1}$ , 每循环所做静功, 即

$$W = \eta \cdot Q_1 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot Q_1 = \left(1 - \frac{273 - 73}{273 + 27}\right) \times 2.49 \times 10^4 = 8.30 \times 10^3 \text{ J}$$

2-18 (D) 2-19 (C) 2-20 (C)

2-21 (A)。向真空作绝热膨胀,  $W = 0, Q = 0$ , 由热力学第一定律,  $\Delta E = 0$ , 所以温度不变; 再由气体状态方程, 温度不变, 体积增加, 因而压强减小。

2-22 (B)

2-23 (C)。波在传播过程中, 整个波形向前移动。当两点位于波峰一侧时, 速度方向相同; 当两点位于波峰两侧时, 速度方向相反。当两点恰好位于波峰两侧对称位置时, 速度大小相等; 一般情况时大小不等。

2-24 (B)

2-25 (B)。设振动方程为  $y = A \cos [2\pi\nu t + \varphi]$ ,  $t = t_0$  时  $x = 0$  处质点处于平衡位置, 根据波的传播方向可知, 下一时刻  $x = 0$  处质点将向负方向运动, 由此可知, 该质点此时的相位:  $2\pi\nu t_0 + \varphi = \pi/2$ , 即  $\varphi = \pi/2 - 2\pi\nu t_0$ , 将其代入所设振动方程即为所选答案。

2-26 (A) 2-27 (D)

2-28 (B)。设波动方程:  $y = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right]$

媒质质元的能量:  $dE = dE_k + dE_p = \rho A^2 \omega^2 \sin^2 \left[ \omega \left( t - \frac{x}{u} \right) + \varphi \right] dV$

媒质质元在平衡位置时,余弦函数为零,正弦函数绝对值最大,因而能量最大。

2-29 (D)。若波动方程用余弦函数表示,则波动的能量即为正弦平方的形式。质元从平衡位置处运动到最大位移处的过程中,其对应能量是从最大值降为零。

2-30 (B)

2-31 (D)。 $S_1$ 传到 $P$ 点的振动相位是 $\Phi_1 = \omega t - 2\pi r_1/\lambda + \varphi_1$ ;  $S_2$ 传到 $P$ 点的振动相位是 $\Phi_2 = \omega t - 2\pi r_2/\lambda + \varphi_2$ ;干涉极大的条件是 $\Phi_2 - \Phi_1 = 2k\pi$ 。

2-32 (C)。  $S_1$ 传到 $P$ 点的相位

$$\Phi_1 = \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{S_1 P} + \varphi_1$$

$S_2$ 传到 $P$ 点的相位

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{S_2 P} + \varphi_2 = \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{S_1 P} - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{S_1 S_2} + \varphi_2 \\ &= \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{S_1 P} - \frac{\pi}{2} + \varphi_2 \end{aligned}$$

两谐振动的相位差

$$\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \frac{\pi}{2} + (\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} = \pi$$

2-33 (B) 2-34 (B)

2-35 (C)。入射波沿 $x$ 轴正向传到 $B$ 点处的相位为 $(\omega t - 2\pi L/\lambda)$ ,自由端反射无半波损失,反射波向左传到任意点 $x$ 处的相位为

$$\left[ \omega \left( t - \frac{L-x}{u} \right) - \frac{2\pi L}{\lambda} \right] = \left[ \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} (L-x) - \frac{2\pi L}{\lambda} \right]$$

反射波的表达式:  $y_2 = A \cos \left[ \omega t + \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{4\pi L}{\lambda} \right]$

2-36 (D) 2-37 (C) 2-38 (D)

2-39 (A)。在接收器运动中,各时刻的 $P$ 点不是同一点,但这些 $P$ 点并不运动,它们是媒质中的固定点,故题中所给情况相当于观察者也不动,正确答案应选(A)。本题容易错选,误以为 $P$ 点速度应为接收器 $B$ 速度 $u_0$ 的一半,按公式计算,错选答案(D)。

2-40 (D) 2-41 (C)

2-42 (B)。设加玻璃片后,零级明纹移到屏上 $P$ 点处,且 $P$ 点对应原来未加玻璃片时的第 $k$ 级明纹,则有光程差 $r_2 - r_1 = k\lambda$ 。加玻璃片后 $P$ 点对应零光程, $r_2 - [r_1 + (n-1)e] = 0$ 。

两式联立,解出 $k = \frac{(n-1)e}{\lambda} = 6.96 \approx 7$ 。

2-43 (B)。在劈形膜的上、下表面反射光均有半波损失, $0$ 处光程差等于零,应是明纹。暗纹满足 $\delta = 2n_2 e = (2k-1)\frac{\lambda}{2}$ , ( $k=1, 2, \dots$ )。解得 $e_k = (2k-1)\frac{\lambda}{4n_2}$ , 第5条:  $e_5 = \frac{9\lambda}{4n_2}$ 。

结果参见右图。注意本题条纹数容易出错。

2-44 (B) 2-45 (C)

2-46 (A)。光程差:  $\delta = 2n_1 e$ ; 位相差:  $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda) \cdot \delta = 4\pi n_1 e/\lambda$ 。这里要注意: 位相



题2-43解图

差公式中的  $\lambda$  应取真空中的波长, 而空气折射率近似与真空折射率相等。

2-47 (D) 2-48 (C) 2-49 (D) 2-50 (C) 2-51 (B)

2-52 (A)。光栅明纹满足:  $(a+b)\sin\varphi = k\lambda$ ; 单缝暗纹满足:  $a\sin\varphi = k'\lambda$ ; 两式相除得缺级公式:  $k = [(a+b)/a] \cdot k'$ 。由题意  $k$  为偶数缺级, 即  $(a+b)/a = 2$ , 由此推得  $a = b$ 。

2-53 (D)。光栅重级公式  $k_1\lambda_1 = k_2\lambda_2$ ,  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{660}{440} = \frac{3}{2} = \frac{6}{4}$ , 即第二次重合在  $k_1 = 6$

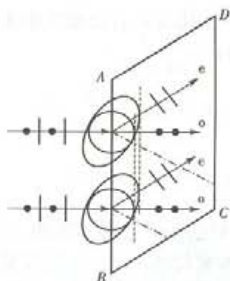
级处, 光栅常数  $a+b = \frac{k_1\lambda_1}{\sin\varphi} = \frac{6 \times 440 \times 10^{-9}}{\sin 60^\circ} = 3.048 \times 10^{-6} \text{ m}$ 。

2-54 (D)

2-55 (D)。(A)入射光是线偏振光;(B)入射光可能是椭圆偏振光或部分偏振光;(C)入射光可能是自然光或圆偏振光。

2-56 (C)。由折射定律  $n\sin 45^\circ = 1 \cdot \sin 90^\circ$ , 解出  $n$  代入布儒斯特定律  $\tan i_0 = n$ , 得布儒斯特角为  $i_0 = 54.7^\circ$ 。

2-57 (C)。自然光通过  $P_1$  后  $I_1 = \frac{I_0}{2}$ , 再通过  $P_2$  后  $I_2 = I_1 \cos^2 30^\circ$ , 最后通过  $P_3$  后  $I_3 = I_2 \cos^2(90^\circ - 30^\circ)$ , 前两式代入后式, 得  $I_3 = \frac{3I_0}{32}$ 。



题 2-58 解图

2-58 (C)。参见左图。传播方向不同,  $o$  光、 $e$  光互相垂直。(注意:  $o$  光与  $e$  光的波阵面仅存在于晶体内部, 即图中  $AB$  直线左边的波阵面实际并不存在, 这里画出只是为了示意作图方法。)

2-59 (B)。自然光经过偏振片, 光强减半, 所以干涉明纹亮度减弱; 又因为两路由偏振片产生的附加光程差相同, 因而抵消, 并不影响条纹间距。

2-60 (C)。单缝衍射中央明纹宽度  $l = 2x_1 = 2f\lambda/a$ , 其中  $x_1$  为 1 级暗纹所在位置。光栅常数  $(a+b) = 1 \times 10^{-2} \div 200 = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$ , 由光栅公式, 单缝衍射中央明纹宽度内的光栅衍射主极大级次不超过

$$k \leq \frac{(a+b)}{\lambda} \cdot \sin\theta \approx \frac{(a+b)}{\lambda} \cdot \frac{x_1}{f} = \frac{(a+b)}{a} = 2.5$$

实际出现的光栅衍射主极大级次为  $k=0, \pm 1, \pm 2$ , 即出现 5 条光谱线。

# 3

# 化学

## 考试大纲

### 3.1 物质的结构和物质状态

原子结构的近代概念;原子轨道和电子云;原子核外电子分布;原子和离子的电子结构;原子结构和元素周期律;元素周期表;周期族;元素性质及氧化物及其酸碱性;离子键的特征;共价键的特征和类型;杂化轨道与分子空间构型;分子结构式;键的极性和分子的极性;分子间力与氢键;晶体与非晶体;晶体类型与物质性质。

### 3.2 溶液

溶液的浓度;非电解质稀溶液通性;渗透压;弱电解质溶液的解离平衡;分压定律;解离常数;同离子效应;缓冲溶液;水的离子积及溶液的pH值;盐类的水解及溶液的酸碱性;溶度积常数;溶度积规则。

### 3.3 化学反应速率及化学平衡

反应热与热化学方程式;化学反应速率;温度和反应物浓度对反应速率的影响;活化能的物理意义;催化剂;化学反应方向的判断;化学平衡的特征;化学平衡移动原理。

### 3.4 氧化还原反应与电化学

氧化还原的概念;氧化剂与还原剂;氧化还原电对;氧化还原反应方程式的配平;原电池的组成和符号;电极反应与电池反应;标准电极电势;电极电势的影响因素及应用;金属腐蚀与防护。

### 3.5 有机化学

有机物特点、分类及命名;官能团及分子构造式;同分异构;有机物的重要反应:加成、取代、消除、氧化、催化加氢、聚合反应、加聚与缩聚;基本有机物的结构、基本性质及用途:烷烃、烯烃、炔烃、芳烃、卤代烃、醇、苯酚、醛和酮、羧酸、酯;合成材料:高分子化合物、塑料、合成橡胶、合成纤维、工程塑料。



## 复习指导

化学在勘察设计类注册工程师执业资格考试基础考试中有 10 题,均为单选题。其覆盖了基本要求的全部内容,题型为基本概念选择、计算类选择、比较类选择、是非判别类选择、因果关系选择、记忆类选择等。

化学的基本概念与基本原理较多,一般说来涉及这些方面的试题较多,面也较广。计算方面的内容(如热力学计算、平衡计算等)是化学中极为重要的内容,也是实际工作中应用广泛的内容。但限于考试的题量与时间,在考题中不大可能出很复杂的计算题,因而最可能出现的是那些只需经过很简单的估算即能作出判断的试题。因而在复习时应特别注意对基本概念、基本原理的理解。对一些计算公式,更应注意理解其物理意义、计算原理、公式应用的前提条件、适用场合及结果、单位等。对基本概念和基本原理的理解,也要特别注意原理、概念产生的基础、背景、适用的范围及局限,以及不同概念的区别与联系,才能做到概念清晰、应用自如。

## 复习内容

### 3.1 物质结构

要求:了解波函数、原子轨道、四个量子数及原子核外电子能级的高低、电子排布的基本规律,能正确写出各种原子、离子的电子结构式及电子在等价原子轨道中的实际排布图。了解离子键与共价键的特征及分类,了解 s、p、d 电子云的角度分布图(平面图),杂化轨道理论的要害及  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  等杂化轨道的空间分布图(平面图),能用杂化轨道理论正确推断各类典型分子的空间结构。了解键的极性与分子的极性、极性分子与非极性分子、分子间作用力的主要类型、氢键的特征。了解晶体结构的主要类型、各类晶体的结构特点及典型性质。

#### 3.1.1 原子结构

##### 1. 量子力学对原子结构的描述

##### 1) 量子力学对微观粒子运动规律的描述

人类对于原子、分子、离子、电子等物质基本微粒的结构的研究和探索,已经历了很长时期,但直到 20 世纪初建立量子力学之后,这一问题才得到正确的解决。在此之前全部物理学是建立在牛顿力学三定律基础上的,称为经典物理学。经过数百年的发展,经典物理学在运动力学、热力学、光学、电磁学等各方面都建立起严密、完善的理论体系,达到一个辉煌的境界。但自从人类愈来愈深入地接触到微观世界,仍试图按经典物理学的理论来研究解释微观粒子的结构时,愈来愈多的实验事实(如各种原子发射光谱等)却显示出与经典物理学理论体系的根本性矛盾。这迫使科学家不得不抛弃用经典物理的方法、观念来解释微观世界的初衷。需要另辟蹊径,在一种全新的基础上用一种全新的观点去研究和解释微观粒子的运动规律及微观粒子的结构。而量子力学正是这一种新的理论体系。在学习本节内容时,必须牢记量子力学观点与经典力学观点的根本区别。按量子力学观点,微观粒子的运动,例如原子中电子绕核的运动,是没有确定轨道可循的(虽然也把原子中电子的绕核运动称为轨道运动)。量子力学对原子中电子运动状态特征的描述,即“原子轨道”,其实并不是指其运动的几何轨道,也不是对其空间位置确定性的描述,而只是对其运动能量状态的确定性描述。建立在薛定谔方程基础上的量子力学,对微观粒子运动规律或运动状态的描述着眼于波粒二象性,而且带有明显的

统计性和量子化的特征。

### (1) 波粒二象性

1924年,法国物理学家德布罗意(de Broglie)提出了物质波概念,认为电子、质子、原子等微观粒子的运动应该与光子一样,同时具有波动性和粒子性的特征,即具有波粒二象性。并提出了著名的物质波公式

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad (3.1-1)$$

此式亦称德布罗意关系式,式中 $\lambda$ 为物质波的波长,也称德布罗意波长,德布罗意关系式把表征波动性特征的物理量 $\lambda$ 与表征粒子性运动特征的动量( $p = m\nu$ )有机地联系在一起了。后来由电子衍射实验成功地向人们揭示了电子运动的波动性特征,证实了德布罗意的预言。

### (2) 统计性

沿着确定的轨道,按确定的速度运动着的宏观物体,可以依据经典物理规则准确地确定其在任何指定时刻的位置和速度。而对微观粒子则不同,不可能同时指出其准确的位置与速率。它们的运动特点遵循海森堡测不准关系式

$$\Delta x \cdot \Delta p = h \quad (3.1-2)$$

式中: $\Delta x$ 为微观粒子的位置测量误差; $\Delta p$ 为微观粒子的动量测量误差,也等于 $m\Delta\nu$ 。

海森堡关系式表明,微观粒子的运动速度和位置不能同时测准。因此,对微观粒子的运动而言,确定的轨迹已无意义。所以对微观粒子运动的描述常用统计的方法,给出一种统计的规律。微观粒子运动的物质波可以看做是一种几率波。在空间某点,电子的物质波的强度与该点附近一个微体积元中电子出现的几率密度成正比。

### (3) 量子化

微观粒子运动的第三个特点是量子化的,即是不连续的。与电子运动有关的各项物理量的变化都是不连续的,例如电子运动的稳定状态、它们的能级以及角动量等都是量子化的。

#### 2) 波函数和原子轨道

波函数是量子力学描述微观粒子(电子)波动性质的一种数学形式,用符号 $\Psi$ 表示。

描述氢原子核外电子运动状态的方程叫薛定谔方程。它是一个二阶偏微分方程,方程的每个解都是一个函数,即一个波函数 $\Psi$ ,亦称一个原子轨道。求解薛定谔方程时,必须引入一系列的边界条件。这些边界条件是不连续的数,称为量子数。它们限定了电子运动状态和对应的能量和动量。

#### 3) 四个量子数

##### (1) 主量子数 $n$

$n$ 又称为能量量子数,是决定电子能量大小的主要量子数。 $n$ 取值为1,2,3,...等正整数。 $n$ 越大,表示电子运动的能量越高,电子出现几率最大的区域离核越远。 $n$ 不同的原子轨道称为不同的电子层。用符号K,L,M,N,...等分别表示 $n=1,2,3,4,\dots$ 等电子层。

##### (2) 副量子数 $l$

$l$ 又称为角量子数,是决定电子运动角动量的量子数。 $l$ 的取值受 $n$ 的限制, $l=0,1,2,\dots(n-1)$ ,它和波函数的角度分布(空间形状)有关,是决定电子运动能量的次要量子数。

$l=0$   $\Psi$ 的空间形状是球形,用符号s表示。

$l=1$   $\Psi$ 的空间形状是无柄哑铃形的,用符号p表示。

$l=2$   $\Psi$ 的空间形状是四瓣梅花形,用符号 d 表示。

$l=3$   $\Psi$ 的空间形状更复杂,用符号 f 表示。

.....

### (3) 磁量子数 $m$

$m$  是决定电子运动的角动量在外磁场方向上分量大小的量子数。 $m$  取值受  $l$  的限制,即对应每一个  $l$ ,  $m$  可取  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , 它和波函数  $\Psi$  在空间的取向有关。

波函数  $n, l$  相同而  $m$  不同的相应的电子运动状态,只是空间的取向不同,当原子单独存在时,这些  $m$  不同的轨道具有相同的能级称为简并轨道。如  $n=2, l=1$  时,  $m$  可能等于  $0, +1, -1$ , 即  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  三个等价轨道。而当该原子处于外电场中,或与其他原子相互作用时,这些轨道因空间取向不同而产生了能级分裂。

### (4) 自旋量子数 $m_s$

考虑到电子自旋运动方向不同,造成电子能级的微小差别,引出了自旋量子数  $m_s$ , 它的取值为  $\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ 。

四个量子数允许的取值范围和相应的波函数及核外电子运动可能的状态参见表 3.1-1。

表 3.1-1 核外电子运动的可能状态数

主量子数	电子层符号	角量子数	原子轨道符号	磁量子数	空间取向不同的等价轨道数	同一电子层中轨道总数	自旋量子数	每类轨道的状态数	每个电子层中的状态总数
1	K	0	1s	0	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2
2	L	0	2s	0	1	4	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
		1	2p	-1, 0, +1	3		$\pm \frac{1}{2}$	6	
3	M	0	3s	0	1	9	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
		1	3p	-1, 0, +1	3		$\pm \frac{1}{2}$	6	
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5		$\pm \frac{1}{2}$	10	
4	N	0	4s	0	1	16	$\pm \frac{1}{2}$	2	32
		1	4p	-1, 0, +1	3		$\pm \frac{1}{2}$	6	
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5		$\pm \frac{1}{2}$	10	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		$\pm \frac{1}{2}$	14	

【例 3.1-1】 下列各组量子数中,哪些是可能的,哪些是错误的? 错在哪儿?

(A)  $n=2, l=2, m=+1, m_s=+\frac{1}{2}$       (B)  $n=2, l=1, m=+1, m_s=+\frac{1}{2}$

$$(C) n=2, l=1, m=0, m_s = +\frac{1}{2} \quad (D) n=2, l=1, m=+2, m_s = -\frac{1}{2}$$

$$(E) n=2, l=0, m=+1, m_s = +\frac{1}{2} \quad (F) n=2, l=0, m=0, m_s = +\frac{1}{2}$$

解: 上列六组量子数中, (B)、(C)、(F) 是可能的, 其余三组则是错误的。理由是:

- (A) 当  $n=2$  时,  $l$  只能取值 0、1, 而不能等于 2;  
 (D) 当  $l=1$  时,  $m$  的取值只能是 0、 $\pm 1$ , 而不能等于 +2;  
 (E) 当  $l=0$  时,  $m$  的取值只能为 0, 不可能取  $\pm 1$ 。

【例 3.1-2】 3d 轨道表示该类原子轨道中共有几个等价轨道? 它们相应的一组量子数各为多少? 在这些轨道中的电子最多可以有几种不同的能量状态, 它们各自的量子数是什么?

解: 3d 轨道代表了五个等价轨道, 它们相应的量子数分别为

- (A)  $n=3, l=2, m=+2$ , (B)  $n=3, l=2, m=+1$ ,  
 (C)  $n=3, l=2, m=0$ , (D)  $n=3, l=2, m=-1$ ,  
 (E)  $n=3, l=2, m=-2$

在没有外磁场作用时 (即当该原子单独存在时), 这 5 个 3d 轨道能级是相同的, 称为简并状态。而当有外磁场作用时 (其他原子或分子的存在对该原子都相当于外磁场), 这 5 个 3d 轨道则因空间取向不同而产生能级分裂, 呈现出能级的微小差别, 这五条 3d 轨道中, 每条轨道的电子可处于两种不同的自旋状态, 而且有两种不同的能级 (尽管能级差别微小), 因而共有 10 种不同的电子状态, 可用 10 种不同的量子数组组合来表示。即上述五种量子数组组合中, 每种再与二种自旋量子数  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  组合。如: (A)  $n=3, l=2, m=+2$ , 即可分别与  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  组合:

$$(A_1) n=3, l=2, m=+2, m_s = +\frac{1}{2}; (A_2) n=3, l=2, m=+2, m_s = -\frac{1}{2}。 \text{其余类推。}$$

#### 4) 几率密度和电子云

波函数  $\Psi$  是描写核外电子运动状态的数学函数式, 目前很难对  $\Psi$  给出直观的物理意义。波函数的平方  $\Psi^2$  则相当于电子的几率密度 (单位体积内出现的几率)。

为了形象化表示出电子的几率密度分布, 可以将其看做带负电荷的电子云。电子出现几率密度大的地方, 电子云浓密一些; 电子出现几率密度小的地方, 电子云淡薄一些。电子云只是核外电子在空间出现的几率密度形象化表示。

#### 5) 原子轨道及电子云的角度分布图

在指定条件 (由确定的量子数表示) 下, 可求出薛定谔方程的解:  $\Psi_{n,l,m} = \Psi(r, \theta, \Phi)$  的函数表达式, 这是包含  $r, \theta, \Phi$  3 个自变量的函数式, 函数式的具体数学形式随指定的  $n, l, m$  取值的不同而不同。用数学上变量分离方法处理, 可将  $\Psi(r, \theta, \Phi)$  变成 2 个相应的函数的乘积:  $\Psi_{n,l,m} = \Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \Phi)$ , 其中  $R(r)$  只是变量  $r$  的函数, 与  $\theta, \Phi$  变量无关, 这一部分称为原子轨道的“径向部分”, 或称“径向函数”; 而  $Y(\theta, \Phi)$  则是仅与空间角度 ( $\theta, \Phi$ ) 有关, 而与离核距离远近无关, 称为原子轨道的“角度部分”, 或称“角度函数”。以不同的  $\theta, \Phi$  值, 代入已求得的角度函数式  $Y = Y(\theta, \Phi)$  中, 求出一系列相应的  $Y(\theta, \Phi)$  值, 以  $Y(\theta, \Phi) - (\theta, \Phi)$  作图, 即得到原子轨道的角度分布图。虽然这是一种立体图形 (如 s 轨道的空间分布形状为一球), 但这只是  $\Psi$  函数 ( $Y$  部分) 的几何表述形式, 绝不是代表传统意义上的轨道形状。典型的原子轨道的角度分布图对于了解共价键的方向、分子的空间结构等具有十分重要的作用, 应该

记住最简单也是最基本的几种 s、p、d 轨道角度分布图的平面投影图,如图 3.1-1 所示。

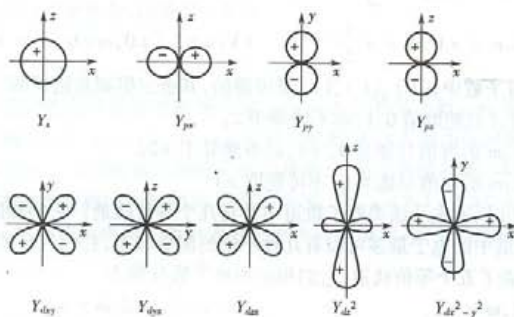


图 3.1-1 s、p、d 原子轨道的角度分布图的平面示意图

轨道角度分布图中的正、负号是按不同的  $(\theta, \Phi)$  值代入后,实际得到的  $Y(\theta, \Phi)$  值的正负号。用同样方法可求出  $Y_{n,l,m}^2 = \Psi^2(r, \theta, \Phi) = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \Phi)$ 。以不同的  $(\theta, \Phi)$  值代入  $Y^2(\theta, \Phi)$  中,可得出一系列  $Y^2$  值,用其对相应的  $\theta, \Phi$  值作图,即可得到电子云的角度分布图,通常使用其平面投影图。与图 3.1-1 所示原子轨道的角度分布图相比,电子云角度分布图在图形特征及空间取向上基本一致,易于记忆及辨认。不同之处在于:第一,电子云角度分布没有正、负号之分(因为在任何  $\theta, \Phi$  取值时  $Y^2(\theta, \Phi)$  总是正值),其次电子云的角度分布要较原子轨道的角度分布显得更“瘦”些(这是因为  $Y^2$  与几率相关,而几率总是小于 1 的,即  $|Y| < 1$ , 所以  $|Y^2| < |Y|$ )。

## 2. 多电子原子中电子排布规律

在所有各种元素中,除 H 元素的原子仅含有一个电子外,其余元素的原子中都含有不止一个电子。因此,人们要了解或描述原子结构,就需要搞清楚一个原子中所含的电子各自处于什么样的能量状态,即各自处于什么样能级的“轨道”中。如果搞清了原子中全部电子的排布情况,也就搞清了原子的结构。

### 1) 多电子原子中核外电子排布的基本规律

#### (1) 能量最低原理

电子总是尽量优先占据能量最低的原子轨道。由于原子轨道的能量主要决定于  $n$  和  $l$  两个量子数。原子轨道能量由低到高的近似能级顺序如下:

能级:  $(1s) < (2s, 2p) < (3s, 3p) < (4s, 3d, 4p) < (5s, 4d, 5p) < (6s, 4f, 5d, 6p) < (7s, 5f, 6d, 7p)$

能级组: 1            2            3            4            5            6            7

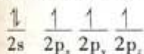
记住上述 7 个能级组及各能级组内能级间的高低顺序,对于了解原子中电子排布顺序及周期表结构是十分有用的。

#### (2) 泡利 (Pauli) 不相容原理

在同一原子中,不可能有两个电子处于完全相同的状态,即每个原子中,不可能有 2 个电子具有完全相同的四个量子数。因此,每一个轨道(以同一组  $n, l, m$  表示)最多只可能容纳 2 个电子,且自旋方向相反(即具有相同的  $n, l, m$ , 不同的  $m_s$ )。

### (3) 洪特 (Hund) 规则

量子数  $n$  和  $l$  相同的轨道, 即等价轨道 (例如  $3p_x, 3p_y, 3p_z$ )。在同一原子中, 电子在等价轨道中排布时将优先占据不同的等价轨道, 并保持自旋相同。例如 N 原子最外层有 5 个电子, 其中 2 个电子进入  $2s$  轨道中, 它们的自旋相反, 而另 3 个电子, 分占 3 个不同的  $2p$  轨道, 呈  $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , 保持自旋相同, 而不会优先在某个  $2p$  轨道中配对。可表示为



实验也表明, 当等价轨道呈全充满、半充满或全空时的电子排布较稳定, 其能量较低。洪特规则实际是最低能量原理的特例。

我国化学家徐光宪教授总结了一个近似能级的计算公式:  $(n + 0.7l)$ , 便于记忆近似能级顺序。

### 2) 原子的核外电子排布式和价层电子排布式

#### (1) 原子的核外电子排布式

多电子原子中的电子, 在核外各个轨道上分布的表达式叫核外电子排布式, 简称电子排布式 (分布式)。填写核外电子排布式主要是根据实验结果, 再结合排布原则进行填写。

如 K (钾 第 19 号元素)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Cr (铬 第 24 号元素)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

正确书写核外电子排布式, 可先根据 3 个排布规则和近似能级的顺序将电子依次排入相应轨道上。再按电子层顺序整理一下排布式, 按  $n$  由小到大自左向右排列, 相同  $n$  的轨道排在一起, 例如  $4s$  轨道的能级比  $3d$  轨道低, 在排电子时, 先排入  $4s$ , 后排入  $3d$ , 但  $4s$  是比  $3d$  更外层的轨道, 因而在正确书写原子的电子排布式时,  $3d$  总是写在左面 (紧跟  $3p$  后面), 而  $4s$  写在  $3d$  的右边。例如 Cu (铜 第 29 号元素)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 。

Cr 和 Cu 的最后几个电子填写时, 是根据洪特规则来排布的。

注意: 对于核外电子比较多的元素 (主要是第 6、7 周期副族元素), 由光谱测定的电子排布式, 并不完全与理论预测的一致。对于这些特例, 应该以实验事实为准。

#### (2) 原子的价层电子分布式

元素的外层电子是化学反应中可能得失的电子, 对元素的化学性质有显著影响, 称为价层电子。价层电子通常包括最外层电子和部分次外层电子, 甚至某些  $(n-2)f$  层电子。描述电子在价层轨道上分布的式子叫价层电子排布式, 又叫价层电子结构。例如

C 的价层电子构型  $2s^2 2p^2$

K 的价层电子构型  $4s^1$

Cr 的价层电子构型  $3d^5 4s^1$  或  $\begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 3d & & & & & 4s \end{array}$  (这种表达式称价层电子排布图式)

Cu 的价层电子构型  $3d^{10} 4s^1$

#### 3) 离子的核外电子分布式和价层电子分布式

原子失去电子的顺序是按核外电子分布式从外到里的次序失去, 而不是按填充能级相反顺序失去。同层电子则是能级高的电子先失去。而原子得到电子变成负离子时新加电子总是加到最外层轨道上。

例如  $Cr^{3+}$  离子的核外电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$



$\text{Cu}^{2+}$  离子的核外电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

$\text{Cl}^-$  离子的核外电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

离子的价层电子排布式就是离子价层轨道上的电子排布式。通常还会把价电子在等价轨道中排布的情况也补充画出。如

$\text{Cr}^{3+} : 3d^3, \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \\ \text{3d} \end{array}$        $\text{Ni}^{2+} : 3d^8, \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\ \text{3d} \end{array}$

$\text{Fe}^{3+} : 3d^5, \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\ \text{3d} \end{array}$

### 3.1.2 元素周期律、周期表及其微观基础

#### 1. 元素周期律和周期表

根据大量实验结果,发现元素的性质随元素的原子序数的增加呈周期性变化。这个规律称为元素周期律。根据元素周期律将所有的元素排成一个表,这叫元素周期表,常见的周期表如表 3.1-2 所示。

周期表中每一横排元素为一个周期。总共有 7 个周期,第 1 周期只有 2 个元素,是特短周期。第 2 周期、第 3 周期各有 8 个元素为短周期。第 4、5 周期为长周期各有 18 个元素。第 6 周期为特长周期有 32 个元素。第 7 周期也应有 32 个元素,但到现在只发现了 23 个元素,是个未完全周期。

周期表第 6 周期中从第三个元素 57 号 La(镧)到第 71 号 Lu(镥)和第 7 周期的第三个元素 89 号 Ac(锕)到第 103 号 Lr(铪),各有 15 个元素。它们与前面的元素相比,新增加的元素都是填加在  $(n-2)f$  轨道上,即分别排在 4f 和 5f 原子轨道上,致使它们的性质十分相似,分别称为镧系元素和锕系元素。为了避免周期表横排过长,通常把它们列在周期表下方二个横排中。

周期表中的纵行称为族。族分为两类:一类为主族,另一类为副族。主族元素的电子排布特点是:最后填入的价电子是填入原子的最外层原子轨道  $ns, np$ 。周期表左面的二个族和右边的六个族为主族。它们分别是 IA、IIA 和 IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA 和 0 族(有的称为 VIIIA)。周期表中间部分,从左到右共有 10 行分别属 8 个副族,它们是 IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 和 IB、IIB。VIII 族占有 3 个纵行。副族元素的电子按能级顺序最后填入次外层  $(n-1)d$  原子轨道中,称为过渡元素。在 IIIB 副族中还有镧系和锕系元素。镧系和锕系元素称为内过渡元素。

#### 2. 原子结构与元素周期表

元素原子结构的周期性变化是元素性质周期性变化的微观基础,也是元素周期表的微观基础,两者间存在密切的内在联系。

##### 1) 元素周期与微观结构的关系

① 周期总数等于能级组总数。每个周期的序数,即周期数等于相应能级组中各原子轨道的最大主量子数。

② 每个周期包含的元素数目,等于相应能级组的原子轨道中可容纳的最多电子数,亦即在同一电子层可能出现的状态总数。参阅表 3.1-1 和表 3.1-2。

##### 2) 元素在周期表中的位置与原子结构的关系

(1) 元素在周期表中的周期数与原子核外电子的最高电子层数相等

元素在周期表中的周期数等于该元素原子的核外电子所处的最高电子层数,即其相应的

族 周期	IA		IIA		IIIB										IIB										IB										IIB										IIIA		IIIA		IIIA		电子层 电子数	O族 电子数																																																																																																																																																																																																																																																										
	1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn			26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba	57	La	Lu	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89	Ac	Lr	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt																																																																																																																																				
1	1.008	1s <sup>1</sup>	4	He	2s <sup>2</sup>	5	B	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6	C	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7	N	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8	O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9	F	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10	Ne	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	11	Na	3s <sup>1</sup>	12	Mg	3s <sup>2</sup>	13	Al	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14	Si	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15	P	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16	S	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17	Cl	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18	Ar	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	19	K	4s <sup>1</sup>	20	Ca	4s <sup>2</sup>	21	Sc	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22	Ti	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24	Cr	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25	Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26	Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27	Co	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28	Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29	Cu	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30	Zn	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31	Ga	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32	Ge	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33	As	4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34	Se	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35	Br	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36	Kr	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	37	Rb	5s <sup>1</sup>	38	Sr	5s <sup>2</sup>	39	Y	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40	Zr	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41	Nb	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42	Mo	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43	Tc	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44	Ru	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45	Rh	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46	Pd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	47	Ag	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48	Cd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49	In	5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	50	Sn	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51	Sb	5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52	Te	5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53	I	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54	Xe	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	55	Cs	6s <sup>1</sup>	56	Ba	6s <sup>2</sup>	57	La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	58	Ce	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	59	Pr	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	60	Nd	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	61	Pm	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	62	Sm	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	63	Eu	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	64	Gd	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	65	Tb	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	66	Dy	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	67	Ho	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	68	Er	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	69	Tm	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	70	Yb	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	71	Lu	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	72	Hf	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73	Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74	W	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75	Re	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76	Os	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77	Ir	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78	Pt	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79	Au	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80	Hg	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81	Tl	6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	82	Pb	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83	Bi	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84	Po	6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85	At	6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86	Rn	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	87	Fr	7s <sup>1</sup>	88	Ra	7s <sup>2</sup>	89	Ac	6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	90	Th	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	91	Pa	6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	92	U	6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	93	Np	6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	94	Pu	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	95	Am	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	96	Cm	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	97	Bk	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	98	Cf	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	99	Es	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	100	Fm	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	101	Md	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	102	No	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	103	Lr	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>

原子序数——元素符号  
元素名称——外圈电子层序  
注\*的号——外围的电子层序号  
人造元素——原子量

注：  
1. 原子量取自1999年国际原子量表，并全部取四位有效数字。  
2. 原子量加括号的为放射性元素的质量数。  
长的同位素的质量数。

镧系	57	Ac	58	Ce	59	Pu	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
	138.9	5f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	140.1	4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	140.9	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr	
	227.0	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	223.0	5f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	231.0	5f <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	237.0	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	247.0	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	244.0	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	243.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	243.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	244.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	247.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	247.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	252.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	257.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	258.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	259.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	260.0	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>



最大主量子数  $n$ 。例如,某元素的原子结构为  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^2$ , 则该元素必位于第 4 周期。

(2) 元素在周期表中的族数与原子的价层电子排布特点有关

① 主族(零族除外)元素的族数等于相应元素的原子中最外层电子  $ns$  与  $np$  电子数的总和。如 Si 的原子结构为  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ , 应为 IVA 族元素。

② III B-VII B 族元素的族数等于其原子价电子总数, 包括最外层  $ns$  电子数和次外层  $(n-1)d$  电子数之和。如 Cr 的原子结构为  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$ , 应处于 VII B 族。

③ I B、II B 族元素的族数等于其最外层  $ns$  轨道中的电子数。如 Cu 的价层电子式为  $3d^{10}, 4s^1$ , 属 I B 族。

④ VIII(或称 VIII B)族元素包括第 8、9、10 三个纵行的 9 个元素, 其原子最外层  $ns$  电子数和次外层  $(n-1)d$  电子数之和分别为 8、9、10。如 Fe 的价层电子排布式为  $3d^6, 4s^2$ , 应属 VIII 族。

⑤ 0(或称 VIII A)族元素的最外层电子数为 8, 为  $ns^2 np^6$  满层排布。如 Ar 的价层电子式为  $3s^2 3p^6$ , 应为 0 族。

【例 3.1-3】 有一元素, 在周期表位于第 4 周期, IV A 族, 试写出该元素原子的电子排布式和价层电子式。

解: 第 4 周期第 IV A 族的价层电子分布为  $4s^2 4p^2$  ( $4s$  与  $4p$  电子数总和应为 4)

因此核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

3) 元素在周期表中的分区

根据元素的外层电子分布(外层电子构型)的特点, 可将周期表分为 5 个区即  $s$  区、 $p$  区、 $d$  区、 $ds$  区和  $f$  区, 见图 3.1-2 所示。

I A																	0						
II A																	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	0
s	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII	I B	II B							p							
	Ia																						
	Ac																						
Ia																							
Ac																							

图 3.1-2 元素周期表分区图

①  $s$  区: 包括 I A、II A 族, 外层电子分布为  $ns^{1-2}$ 。

②  $p$  区: 包括 III A-0 族, 外层电子分布为  $ns^2 np^{1-6}$ 。

③  $d$  区: 包括 III B-VIII 族, 外层电子分布一般为  $(n-1)d^{1-8} ns^2$ 。

④  $ds$  区: 包括 I B、II B 族, 外层电子分布为  $(n-1)d^{10} ns^{1-2}$ 。

⑤  $f$  区: 包括 III B 的镧系、锕系元素, 其价层电子排布为  $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{0-1} ns^2$ 。

$d$  区、 $ds$  区为过渡元素,  $f$  区为内过渡元素。

### 3. 元素及其化合物性质的周期性变化

#### 1) 金属性和非金属性

元素的金属性与非金属性并没有严格的定义。金属性与非金属性大体可理解为典型的金

属与非金属所具有的典型特性。例如金属性可表现为化学反应中原子失去电子的能力,而非金属性可表现为化学反应中原子得到电子的能力。

同一周期自左到右随原子序数(原子核电荷数)增加,金属性减弱,非金属性增强。主族元素变化很明显,副族元素的变化缓慢,并出现一些不规则的情况。

同一族主族元素自上而下随周期数增大(电子层数增多),原子半径一般也逐渐增大,原子核对外层电子的吸引力减弱,元素的金属性增强,非金属性减弱。副族元素除ⅢB外,元素的金属性变化规律不明显,这是因为镧系收缩的缘故。

## 2) 元素的电离能、电子亲和能和电负性

### (1) 电离能

基态的气态原子失去一个电子形成+1价气态离子时所吸收的能量为元素的第一电离能(用 $I_1$ 表示),第一电离能数值越大,原子越难失去电子。以第二周期为例,总的来说第一电离能( $I_1$ )自左至右增大。但是有两处例外即 $B < Be$ ,  $O < N$ ,这是因为Be的价电子排布为 $2s^2$ ,是全充满,而N的价电子排布为 $2s^2 2p^3$ 为半充满,比较稳定的缘故。

### (2) 电子亲和能

基态的气态原子获得一个电子后形成-1价气态离子时所放出的能量称为元素的电子亲和能。

电子亲和能的值越大,原子越容易获得电子。同一周期中自左向右电子亲和能增加,同一族中从上向下,电子亲和能递减,这一规律在p区元素中比较明显。应当指出,元素的第一电离能和元素的电子亲和能的递变规律和元素的金属性、非金属性的变化规律通常是一致的,但并非完全相同。

### (3) 电负性

它是原子在形成共价分子后,原子吸引共用电子对的能力的相对大小。一般指定F元素的电负性等于4.0,作为比较的标准。其他元素的电负性均小于4,元素周期表右上角的元素有较大的电负性,而周期表中左下角的元素电负性较小。例如Na的电负性为0.9,Cl的电负性为3.0。通常金属元素的电负性小于2,非金属元素的电负性大于2。

## 3) 氧化物及其水合物的酸碱性

根据氧化物与酸、碱反应的不同,可将氧化物分为下列4类。

- ①酸性氧化物:例如非金属氧化物、高价的金属氧化物。
- ②碱性氧化物:例如碱金属、碱土金属(铍Be除外)的氧化物。
- ③两性氧化物:例如Al、Sn、Pb等元素的氧化物,这些大多数是周期表中靠近非金属的一些金属元素的氧化物,其化合价为+2~+4。
- ④不成盐氧化物:例如CO、NO等,它们不与水、酸、碱作用。

氧化物的水合物都可看成是氢氧化物,用通式 $B(OH)_n$ 或 $H_nBO_n$ 表示, $n$ 是元素B的化合价。

氧化物的酸碱性与其对应水合物的(氢氧化物)的酸碱性是一致的。

氧化物及其水合物的酸碱性的一般规律如下。

①同一周期从左到右各主族元素的最高价氧化物及其水合物的酸性逐渐增强(碱性减弱)。例如第三周期。各元素最高价氧化物及其水合物的酸碱性递变情况如下:

氧化物	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
水合物	NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
酸碱性	强碱	中强碱	两性	弱酸	中强酸	强酸	极强酸

长周期副族元素的最高价氧化物及其水合物的酸碱性递变情况基本相似。例如第四周期副族元素的氧化物及水合物的酸碱性递变情况如下：

氧化物	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
水合物	Sc(OH) <sub>3</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub>	HVO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	HMnO <sub>4</sub>
酸碱性	碱	两性	弱酸	中强酸	强酸

②同一族中从上而下各元素相同价态的氧化物及其水合物的酸性逐渐减弱(碱性增强)。如VA族各元素生成的化合价为+5的氧化物中N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>呈酸性,As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>呈两性,Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>呈碱性,它们对应的水合物的酸碱性变化规律也是一样的。

③同一元素不同价态的氧化物及其水合物的酸碱性变化规律是:高价氧化物或其水合物的酸性比低价的强。

例如	CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
	碱性	两性	酸性

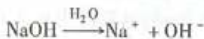
又如Cl的含氧酸的酸性: HClO < HClO<sub>2</sub> < HClO<sub>3</sub> < HClO<sub>4</sub>

④用R—O—H原则解释氧化物的水合物的酸碱性递变的规律。

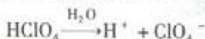
氧化物的水合物不论是酸或碱,都具有R—O—H的结构,它有下列两种电离方式



当R是电负性较小的活泼金属元素,R<sup>n+</sup>离子的电荷数较少,半径较大,则R与O的联系较弱,易发生碱式电离,在水溶液中易形成OH<sup>-</sup>离子,呈碱性,如NaOH、Mg(OH)<sub>2</sub>等。



当R是电负性较大的活泼非金属元素,R<sup>n-</sup>的电荷数较多,半径较小,则R与O联系较强,易发生酸式电离,在水溶液中易生成H<sup>+</sup>,呈酸性如同H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>等。



### 3.1.3 化学键、分子结构与晶体结构

#### 1. 化学键

物质通常是以分子或晶体的形式存在。除了稀有气体(0族元素的单质)是单原子分子外,其余绝大多数的分子或晶体都是由原子或离子结合而成。化学上把分子中或晶体内紧密相邻的两个或多个原子或离子之间强烈的相互作用力称为化学键,键能约为几百kJ·mol<sup>-1</sup>。

化学键分为离子键、共价键和金属键等。

#### 1) 离子键

##### (1) 离子键的形成

活泼金属原子和活泼非金属原子相互接近时,前者失去电子变成正离子,后者得到电子变为负离子,由正、负离子之间的静电引力所形成的化学键叫离子键。由离子键形成的化合物称

为离子化合物。在通常情况下,离子化合物以离子晶体(巨型大分子)存在,只有在较高温度下,气态离子化合物才以小分子存在。

## (2) 离子键的特点

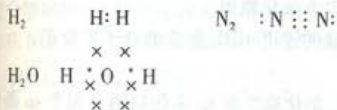
离子键的特点是没有饱和性,也没有方向性。这是因为离子的电荷分布是球形对称的,它从任何方向都可以与相反电荷离子相互吸引成键,而且只要空间体积允许,每种离子都能与尽可能多的相反电荷的离子吸引成键,在空间形成巨大的离子晶体。离子键的强弱主要取决于正、负离子间静电引力的大小。每个离子对其余离子的静电引力大小主要取决于离子势( $Z/r$ )的大小,即正比于其离子电荷(绝对值)的大小,而反比于离子半径 $r$ 。按此规律,即可根据元素的原子结构周期性变化的规律,大体判断典型离子键的强弱。例如比较  $KCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $ScCl_3$  的作用强弱:上述三种化合物为离子化合物,负离子是相同的,而正离子  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sc^{3+}$  相比, $Z$  不断加大, $r$  变小,故  $(Z/r)_K < (Z/r)_{Ca^{2+}} < (Z/r)_{Sc^{3+}}$ ,因此由  $K^+$  到  $Sc^{3+}$ ,其与  $Cl^-$  离子间键逐渐变强,这些键的强度与键的数目无关。因为离子键是无饱和性的。同理, $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$  与  $SrCO_3$  相比,离子键强度由  $Mg^{2+}$  到  $Sr^{2+}$  逐渐减弱。

## 2) 共价键

### (1) 共价键的价键理论

价键理论亦称电子配对法。

① 共价键的形成:同种或不同种元素的原子之间由于彼此的不成对电子相互配对成为共用电子对,而形成的化学键称为共价键。由共价键形成的分子称为共价分子。例如:



共价分子中每一对共用电子对即构成一个共价键,用一个短横“—”表示。共价分子中各个元素的化合价等于分子中该元素一个原子所形成的共价键的数目,亦即该原子为形成共价键所提供的未成对电子的总数。如上述分子中 H 的化合价为 1; N 的化合价为 3; O 的化合价为 2。

② 共价键的特点:共价键的特点是有饱和性和方向性。共价键的饱和性是指成键原子有多少未成对电子,那么最多可形成几个共价键。已经配对成键的电子,不会再成键。例如 HCl 分子中 H 原子和 Cl 原子分别都只有一个未成对电子,它们之间只能形成一个共价键。共价键有方向性是因为在电子配对时,原子轨道必须发生重叠,而且要求是最大程度的重叠。而原子轨道只有沿着特定方向发生重叠,才能达到最大程度的重叠,形成稳定的共价键,因此,共价键具有方向性。

③ 共价键的分类:根据原子轨道重叠方式不同,共价键分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键。

$\sigma$  键——未成对电子所在的原子轨道即成键原子的成键轨道沿着两个原子核的联线(键轴),以“头”碰“头”的方式进行重叠所形成的共价键。见图 3.1-3。

$s-s$  轨道重叠成键 如  $H-H$

$s-p_x$  轨道重叠成键 如  $H-Cl$

$p_x-p_x$  轨道重叠成键 如  $Cl-Cl$

$\pi$  键——未成对电子所在的原子轨道即成键的原子轨道沿着键轴以“肩”并“肩”的方式

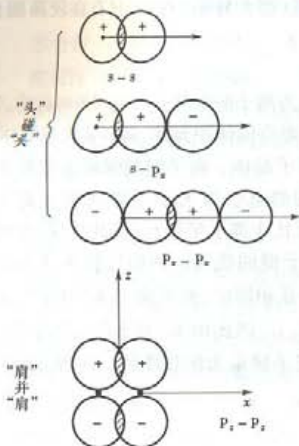


图 3.1-3 原子轨道二种重叠方式

①在原子化合成分子过程中,部分能量相近的原子轨道会重新组合,形成新的平均化的原子轨道。这种原子轨道混合、重组的过程称为杂化,杂化后的原子轨道叫杂化轨道。

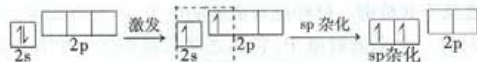
②有多少个原子轨道参加杂化,就形成多少个杂化轨道。

③杂化轨道的成键能力比原来轨道强,形成的键更牢固,形成的分子更稳定。

### (3) 几种典型的杂化类型

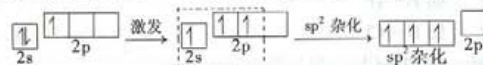
①sp 杂化。由 1 个  $ns$  轨道和 1 个  $np$  轨道,杂化成 2 个 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道都含有  $\frac{1}{2}$  s 轨道成分和  $\frac{1}{2}$  p 轨道成分,两个 sp 杂化轨道间的夹角为  $180^\circ$  (呈直线形)。例如,在气态的  $\text{BeCl}_2$  分子中。

$\text{Be}$  价电子构型为  $2s^2$ , 在成键过程中,1 个  $2s$  电子被激发到  $2p$  空轨道上,然后 1 个  $2s$  轨道与 1 个  $2p$  轨道发生 sp 杂化,生成 2 个 sp 杂化轨道。



$\text{Be}$  原子的 2 个 sp 杂化轨道上的未成对电子与 2 个  $\text{Cl}$  原子的  $3p$  轨道上的单电子配对,形成 2 个  $\sigma$  键。 $\text{BeCl}_2$  的空间构型为直线形  $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ 。

② $sp^2$  杂化。由 1 个  $ns$  轨道和 2 个  $np$  轨道组合成 3 个  $sp^2$  杂化轨道。每个  $sp^2$  杂化轨道都含有  $\frac{1}{3}$  s 轨道成分和  $\frac{2}{3}$  p 轨道成分,3 个  $sp^2$  杂化轨道位于同一平面,互成  $120^\circ$ 。例如在  $\text{BF}_3$  分子中  $\text{B}$  的价电子构型为  $2s^2 2p^1$ , 成键过程中发生了  $sp^2$  杂化。



$\text{B}$  原子的 3 个  $sp^2$  杂化轨道上的未成对电子分别和 3 个  $\text{F}$  原子的  $2p$  轨道上未成对电子配

进行重叠所形成的共价键。例如  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (乙烯) 分子中的双键,是由一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键组成。假定键轴方向为  $x$  轴方向,则  $p_x-p_x$  组成  $\sigma$  键,而  $p_y-p_y$ , 则组成  $\pi$  键。

$\sigma$  键相对于键轴呈圆柱形对称, $\sigma$  键可以绕键轴旋转。 $\sigma$  键重叠程度大,比较稳定。

$\pi$  键相对于键轴平面呈双冬瓜形镜面反对称, $\pi$  键不可绕键轴旋转。 $\pi$  键重叠程度比  $\sigma$  键的小,稳定性较差。

根据共用电子对的来源,共价键可分为一般共价键和配位键。配位键形成时二个成键原子中一个提供空的原子轨道,另一个提供电子对。

### (2) 杂化轨道理论

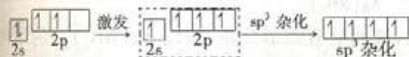
杂化轨道理论能较好解释共价分子中形成共价键在空间的分布,故能解释或预测分子的空间结构。

杂化轨道理论的要点如下。

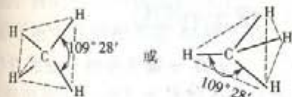
对成键,形成3个B—F $\sigma$ 键,它们在同一平面上,夹角互为120°。因此BF<sub>3</sub>分子的空间构型是平面三角形。



③sp<sup>3</sup>杂化。由1个ns轨道和3个np轨道组合成4个sp<sup>3</sup>杂化轨道。每个sp<sup>3</sup>杂化轨道都含有 $\frac{1}{4}$ s轨道成分和 $\frac{3}{4}$ p轨道成分,4个sp<sup>3</sup>杂化轨道分别指向正四面体的4个顶角,轨道间的夹角互成109°28'。例如CH<sub>4</sub>分子中C原子的价电子构型为2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>,成键过程中

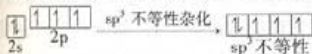


C原子的4个sp<sup>3</sup>轨道上的4个未成对电子分别与4个H原子中的未成对电子配对成键,形成4个C—H $\sigma$ 键。4个H原子排布在正四面体的顶点,所以CH<sub>4</sub>的分子空间构型为正四面体。



④sp<sup>3</sup>不等性杂化。如果在杂化轨道上含有不成键的孤对电子,则形成的4个sp<sup>3</sup>杂化轨道是不完全等同的,这种杂化称为不等性杂化。

例如在NH<sub>3</sub>分子中N原子的价电子构型为2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>,在成键过程中



其中有1个sp<sup>3</sup>杂化轨道被1对孤对电子(即已配对的电子)所占,不能形成共价键。其余3个sp<sup>3</sup>杂化轨道上的未成对电子分别和3个H原子的单电子成键,形成3个N—H键。因为孤对电子所占的杂化轨道的电子云比较密集,对其余3个成键电子对起排斥作用,因而NH<sub>3</sub>分子中N—H键之间夹角等于107°(比109°28'略小)。NH<sub>3</sub>分子的空间构型为三角锥形。



又如H<sub>2</sub>O分子中O原子也是发生sp<sup>3</sup>不等性杂化。在O原子的4个sp<sup>3</sup>杂化轨道中有2个杂化轨道已被孤对电子占据。O原子剩余的2个sp<sup>3</sup>杂化轨道上的2个单电子与2个H原子形成2个O—H键,它们的夹角为104°4'(比107°、109°28'都更小一点)。H<sub>2</sub>O分子的空间构型为“V”字形(或折线形)。



综上所述,可将杂化轨道的类型和分子的空间构型小结如下。

sp杂化:分子呈直线形,如BeCl<sub>2</sub>、HgCl<sub>2</sub>等,此外还有CO<sub>2</sub>、CH $\equiv$ CH等。

sp<sup>2</sup>杂化:分子呈平面三角形,如BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>等,此外还有CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>等。

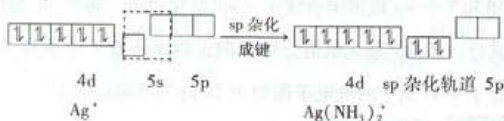
sp<sup>3</sup>杂化:分子呈四面体形,如CH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>等。

sp<sup>3</sup>不等性杂化:分子呈三角锥形(1个轨道被孤对电子占据),如NH<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>等;呈“V”字形

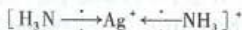
(2个轨道被孤对电子占据),如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等,此外还有  $\text{SO}_2$  等。

【例 3.1-4】 试判断  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的分子结构及其中心原子或(离子)在成键时轨道杂化的类型。

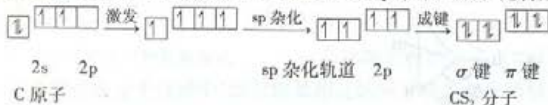
解:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的中心离子  $\text{Ag}^+$  的价层电子排布为:  $4d^{10}(5s^0)$ , 而 2 个配体  $\text{NH}_3$  分子各提供一对配位电子, 进入  $\text{Ag}^+$  离子的空的  $5s$  轨道及  $5p$  轨道, 故  $\text{Ag}^+$  与  $(\text{NH}_3)$  配合时,  $\text{Ag}^+$  价层轨道发生了  $sp$  杂化:



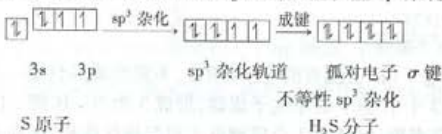
因为  $sp$  杂化得到 2 个  $sp$  杂化轨道, 彼此呈直线形分布, 所以  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的结构为直线形:



$\text{CS}_2$  分子的中心原子 C 的价层电子排布为  $2s^2 2p^2$ , 与 S 原子化合成键时发生下列变化:

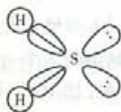


由于 C 与 2 个 S 化合时, 发生了  $sp$  杂化, 故形成的 2 个 C—S  $\sigma$  键互成直线方向分布。 $\text{CS}_2$  应具有直线形结构  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$  (与  $\text{CO}_2$  结构相似)。而  $\text{H}_2\text{S}$  分子的中心原子 S 的价层电子排布为  $3s^2 3p^4$ , 当其与 2 个 H 生成  $\text{H}_2\text{S}$  时, 只能发生  $sp^3$  杂化:



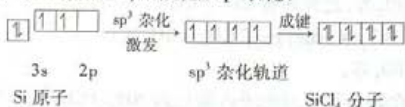
但有 2 个  $sp^3$  杂化轨道已被 S 原子中的二对孤对电子占有, 只有 2 个  $sp^3$  轨道与 H 形成两个  $\sigma$  键, 故为不等性  $sp^3$  杂化。

由此得到  $\text{H}_2\text{S}$  的形状为 V 形(与  $\text{H}_2\text{O}$  的情况一样), 故  $\text{H}_2\text{S}$  具有 V 形结构:



【例 3.1-5】 试判断  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$  及  $\text{PH}_3$  的分子结构。

解:  $\text{SiCl}_4$  的中心原子为 Si, 与 C 为同族元素, 具有相似的价层电子结构  $3s^2 3p^2$ , 生成  $\text{SiCl}_4$  时的变化与  $\text{SiH}_4$  或  $\text{CH}_4$  相似, 呈  $sp^3$  杂化:



故  $\text{SiCl}_4$  应具有正四面体结构。

$\text{B}(\text{OH})_3$  应与  $\text{BF}_3$  或  $\text{BCl}_3$  结构一致, B 原子取  $\text{sp}^2$  杂化, 形成 3 个等价  $\text{sp}^2$  杂化轨道, 互成  $120^\circ$  夹角, 故生成的  $\text{B}(\text{OH})_3$  (或  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 分子具有平面正三角形结构, 3 个 B—OH 键指向正三角形的三个顶点。

而  $\text{PH}_3$  的中心原子 P 的价层电子排布为  $3s^2 3p^3$ , 与 N 类似。故其能形成 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道。但其中有一个已被自己的孤对电子所占据, 剩下 3 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道可与 H 形成三个 P—H 共价键, 应为不等性  $\text{sp}^3$  杂化, 故  $\text{PH}_3$  分子结构应与  $\text{NH}_3$  分子相似, 为一个压扁的三角锥。

## 2. 分子间力和氢键

### 1) 极性分子和非极性分子

#### (1) 键的极性

两个相同元素的原子以共价键结合时, 其正、负电荷的中心正好重合, 键两端的电性是一样的, 这种键称为非极性键。两个不同元素的原子以共价键相结合时, 由于电负性不同, 电子云偏向电负性大的原子一方。这时两原子间电荷的分布是不对称的, 正、负电荷的中心不能重叠在一起。键的一端带负电荷, 键的另一端带正电荷, 这种共价键称为极性共价键, 简称极性键。两原子电负性值相差愈大, 键的极性也愈大。

#### (2) 极性分子和非极性分子

正、负电荷中心相互重合的分子称为非极性分子, 正、负电荷中心不能重合的分子称为极性分子, 极性分子具有固有偶极。

对双原子分子来说, 分子的极性是由键的极性决定的。如果键是非极性键, 则分子是非极性分子; 如果键是极性键, 分子是极性分子。

对多原子分子来说, 分子是否有极性, 不仅取决于键的极性, 而且更与分子的空间构型有关。例如, 在  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$  分子中, 虽然都有极性键, 但是, 因为  $\text{CO}_2$  分子的空间构型是直线形, 键的极性互相抵消, 正、负电荷中心重合, 所以  $\text{CO}_2$  是非极性分子。而  $\text{SO}_2$  分子的空间构型是“V”字形, 键的极性不能互相抵消, 正、负电荷中心不能重合, 因而  $\text{SO}_2$  分子是极性分子。一些物质的极性和分子的空间构型可参见表 3.1-3。

表 3.1-3 一些物质分子的极性和分子的空间构型

分子式	键的极性	分子的极性	分子的空间构型
$\text{N}_2$	非极性	非极性	直线形
$\text{H}_2$	非极性	非极性	直线形
CO	极性	极性	直线形
HCl	极性	极性	直线形
HCN	极性	极性	直线形
$\text{CS}_2$	极性	非极性	直线形
$\text{CO}_2$	极性	非极性	直线形
$\text{H}_2\text{O}$	极性	极性	V 字形
$\text{SO}_2$	极性	极性	V 字形
$\text{BF}_3$	极性	非极性	平面三角形
$\text{NH}_3$	极性	极性	三角锥形
$\text{CH}_4$	极性	非极性	正四面体形
$\text{CHCl}_3$	极性	极性	四面体形



## 2) 分子间力

分子间存在着各种较弱的相互作用,统称为分子间力,又称为范德华(Van de Waals)力,其结合能比分子内原子间的相互作用(化学键能)要小1~2个数量级。分子间力主要包括下列几种作用力。

### (1) 取向力

当两个极性分子相互靠近时,极性分子的固有偶极间会发生同性相斥、异性相吸,使极性分子间调整方向,呈异极相邻的有序排列。这种由于固有偶极异极相吸而产生的作用力称为取向力。取向力的本质是静电作用力。

### (2) 诱导力

当极性分子接近非极性分子时,由于极性分子的作用使非极性分子的正、负电荷中心发生偏移分离,从而产生一定的极性,这叫诱导偶极。诱导偶极与极性分子的固有偶极相互作用。这种作用力称为诱导力。

### (3) 色散力

非极性分子之间也存在着相互作用力。非极性分子内的原子核和核外电子都在不断运动,它们的相对位置不断发生变化。尽管从统计平均结果看,非极性分子的正、负电荷中心必是重叠的。但在每一瞬间分子的正、负电荷中心实际总是不相重合的。这就产生了瞬时偶极。相邻的瞬时偶极之间就会产生相互作用,这种作用力称为色散力。色散力不仅存在于非极性分子之间,而且存在于所有分子之间。对同种类的分子来说,分子愈大,其半径、体积愈大,电子云的变形愈容易,瞬时极化愈大,色散力愈大(分子间力愈大)。

表3.1-4 列出一些分子中3种分子间力的分配情况。

表 3.1-4 各种分子间力的相对数值

物质	分子的相对 极性	分子的相对 变形性	取向力/%	诱导力/%	色散力/%
H <sub>2</sub> O	1.00	1.00	76.9	4.1	19.0
NH <sub>3</sub>	0.80	1.49	45.0	5.3	49.7
HCl	0.56	1.78	14.4	4.2	81.4
HBr	0.44	2.42	3.3	2.2	94.5
HI	0.21	3.65	0.1	0.4	99.5

注: H<sub>2</sub>O 的极性取为 1。

分子间力是一种十分重要的作用力,对于许多物质的聚集状态及熔点、沸点、硬度、溶解性、导电性等物理性质有很强的影响。因此要学会按照分子结构、分子极性,判断该类物质分子间作用力的类型,粗略估计或比较其大小,并据此估计该物质的相应物理性质。

应该记住,极性分子间(如 H<sub>2</sub>O 分子间、NH<sub>3</sub> 分子间、NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 分子间等)的相互作用力包括取向力、诱导力、色散力三种形式;在极性分子与非极性分子间(如 H<sub>2</sub>O 分子与 CO<sub>2</sub> 分子间)的作用力包括诱导力与色散力两种形式,而不可能有取向力;而在非极性分子间(CCl<sub>4</sub> 分子间、CCl<sub>4</sub> 分子与 I<sub>2</sub> 分子间)的相互作用力,只有色散力一种形式。从另一个角度来看,色散力是存在于一切分子间的作用力;诱导力存在于极性分子与非极性分子间,或极性分子间,总之作用双方之间至少有一方是极性分子,才能有诱导力出现;而取向力则只能出现在极性分子之间。

取向力的大小取决于极性分子的极性大小。双原子分子的极性大小直接取决于键的极性大小,可由成键双方原子的电负性差  $\Delta x = |x_A - x_B|$  来进行估计和比较。多原子分子的极性大小主要取决于分子本身的立体结构的对称性,这是比较复杂的,难以直接从理论上判断,一般以实测分子的偶极矩大小来判断。诱导力的大小取决于两方面,即极性分子极性的大小,及受其作用的非极性分子变形的大小,极性分子本身极性愈强,其对非极性分子的诱导作用就愈强;而受其作用的非极性分子的变形性越强,则在相同作用下,诱导的效果就越大,产生的诱导力愈强。色散力的大小主要取决于瞬时偶极的大小,即取决于分子电子云的变形性大小。一般而言,分子愈大,其电子云的平均半径愈大,离核愈远,受核作用相对较弱,较易变形而导致瞬时偶极。因而分子愈大,其相应的色散力也愈大。例如稀有气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 都是单原子分子,都是非极性分子,其分子间的作用力主要是色散力,因此,随原子半径的增加,色散力递增,所以其中 He 是分子间作用力最小的,因此,在所有的物质中 He 是沸点最低的(4 K)。同样在  $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$  中, $F_2$  的沸点最低。

### 3) 氢键

大多数同系列氢化物的沸点随着相对分子质量的增大而升高。但是,  $NH_3$ 、 $H_2O$ 、 $HF$  等的沸点不符合上述递变规律,原因是它们的分子之间除了一般的分子间力以外,还存在着另一种特殊的作用力,这就是氢键。

大量事实表明,分子中的氢原子与电负性大的原子 X 以共价键相结合时,还可以和另一个电负性大的原子 Y 形成一种特殊的键,这种键称为氢键。氢键可以用下式表示:



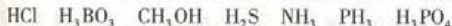
#### 极性共价键 氢键

式中 X、Y 代表电负性大、原子半径小的原子(如 N、O、F),X、Y 可以是不同元素的原子,也可以是同一种元素的原子。氟原子的电负性虽然较大,但它的原子半径也较大,故 HCl 不会与其他分子形成明显的氢键。 $HF$ 、 $H_2O$ 、 $NH_3$  等分子间都存在氢键。在无机含氧酸、有机羧酸、醇、胺、蛋白质等物质的分子之间也存在氢键。

氢键的强度通常比分子间力稍强一些,与弱的化学键属同一数量级。

氢键有类似共价键的方向性和饱和性。

【例 3.1-6】 下列物质中哪些能生成氢键:



解:上述各物质中  $H_3BO_3$ 、 $CH_3OH$ 、 $NH_3$ 、 $H_3PO_4$  可生成氢键。

因为  $H_3BO_3$  结构为  $\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO-B \\ | \\ OH \end{array}$ ,  $H_3PO_4$  的结构为  $\begin{array}{c} HO \\ | \\ HO-P=O \\ | \\ HO \end{array}$ , 及  $CH_3-OH$  中都含有羟

$-OH$ , 所以都可以生成  $-O-H \cdots O-$  氢键。

$NH_3$  可形成  $-N-H \cdots N-$  氢键。

而  $HCl$ 、 $H_2S$  及  $PH_3$  中与 H 原子相邻的 Cl、S、P 原子,虽然电负性较强,但原子半径较大,不能生成氢键。

【例 3.1-7】 在各种卤化氢中,为什么随卤素半径增大,卤化氢的沸点随之升高? 而  $HF$  却不遵此规律,沸点高于其他同系物?

解: 卤化氢的沸点随卤素原子半径增大而升高, 是因为随卤素半径加大卤化氢分子间作用力(主要是色散力)随之增大, 故沸点升高。但氟化氢不符合此规律, 其沸点不仅不是最低, 而且明显高于其他同系物, 这是因为 HF 分子间生成氢键, 使分子间作用力大大增强的结果(在卤化氢中只有 HF 能生成氢键)。

### 3. 晶体的内部结构

固态物质有晶体和非晶体两大类。若把组成晶体的基本微粒(原子、离子、分子等)看成是几何学上的点, 这些点按一定规律组成的几何图形称为晶格或点阵。各种晶体都有自己的晶格, 而且种类繁多。但如果按晶格内部微粒间的作用力来划分, 晶体可分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四种基本类型。晶体的四种基本类型及其有关性质见表 3.1-5。

表 3.1-5 晶体的基本类型及其性质

晶体的类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
晶格结点上的微粒	正、负离子	原子	分子	金属原子或金属离子
微粒间的作用力	离子键	共价键	分子间力, 氢键	金属键 <sup>①</sup>
熔点 沸点	较高	高	低	一般较高
硬度	较大	大	小	一般较大
延展性	差	差	差	良
导电性	水溶液或熔融体导电性良好	绝缘体或半导体	绝缘体	良导体
实例	NaCl, MgO, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	金刚石, Si, Ge, SiO <sub>2</sub> , SiC, CaAs	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> , He	Na, Al, Fe, Cu 合金

①在金属晶体的晶格结点上排列着金属原子或金属正离子, 其间有一些共用的自由电子。这些自由电子把许多金属原子、正离子“粘合”在一起形成金属键。

晶体的物理性质, 如熔点、沸点、溶解度、硬度、导电性等, 都受其结构的影响。因而在推测或比较晶体的这些物理特性时, 首先必须确定晶体的类型, 按不同类型推测其应有什么样的特征, 然后才能按照晶体内部作用力的特性, 比较同类晶体的某些物理性能的强弱大小。例如物质的熔点、沸点、硬度等性质主要是由晶体内部的作用力大小决定的, 要推测物质的熔点高低、硬度大小, 首先要确定该物质属于哪一类晶体类型。在最常见最典型的四类晶体中, 原子晶体是靠共价键力结合起来的, 是所有晶体中结合力最强的, 因而原子晶体通常具有很高的熔点和硬度。例如金刚石的熔点和硬度都是最高的。属原子晶体的物质并不多见, 最为人们熟悉的也就是金刚石、单晶硅、单晶锗、碳化硅、氧化硅这些物质。离子晶体是靠离子键结合起来的, 这也是一种很强的作用力, 因而离子晶体的熔点通常较高, 硬度也很大。大部分金属氧化物和无机盐类都属于离子晶体。至于各种金属, 除汞常温下为液体外, 其余都属金属晶体。其晶体内部结合力为金属键, 这也是一种很强的作用力, 因而金属大都具有较高的熔点和较强的硬度。不过不同金属之间彼此差别很大, 例如铅、锡等熔点和硬度都较低, 而铬、钨、钼、铁、锰等熔点和硬度都很高。而大部分有机化合物及非金属单质(如 O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>)及简单的非盐类化合物(如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、HCl、HF 等)都属于分子晶体。其组成晶体的作用力是分子间力或氢键, 这是一种弱作用力。因此, 属分子晶体的物质通常熔点和硬度都较低。通过类似的分析可知除离子晶体在水中溶解性较好外, 其余三类晶体一般皆难溶于水(少数能与水反应的除外)。而除金属晶体外, 其余晶体在固态时皆为电和热的不良导体。但离子晶体在水溶液中

或熔融状态时能较好地导电。

## 3.2 溶液

要求:熟悉水溶液浓度的各种表示法,了解什么是稀溶液的依数性,能对溶液的蒸气压下降、沸点上升、冰点下降及渗透压等现象加以解释,并简单比较依数性的大小。了解同离子效应、缓冲溶液、酸碱电离平衡、酸碱质子理论、溶度积规则、多相离子平衡、溶度积常数等概念,并能据此进行相关的简单计算和比较。

### 3.2.1 稀溶液的依数性

#### 1. 溶液的浓度

一定量溶液(或溶剂)中所含溶质的量即为溶液的浓度。溶液的浓度可以用不同的方法表示,常用的有体积摩尔浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数浓度等。

用 1 L 溶液中所含溶质的量表示的浓度称为体积摩尔浓度,简称摩尔浓度,单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 或  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。用 1 kg 溶剂中所含溶质的量表示的浓度称为质量摩尔浓度,单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外,亦可用溶质的量占溶液总量的摩尔分数来表示浓度,即摩尔分数浓度:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

式中:  $n_A$  和  $n_B$  分别为溶液中溶质 A 与溶剂 B 的量;  $x_A$  则为溶液中溶质 A 的摩尔分数。

#### 2. 稀溶液的依数性

溶液的性质可分两类:一类主要与溶质的本性有关,如溶液的酸碱性、颜色、化学性质等;另一类则与溶质的本性无关,而只与一定量溶液中所含溶质粒子的数量有关,亦即只与溶液的浓度有关,如溶液的饱和蒸气压下降、沸点升高、冰点下降和渗透压等。这类性质即为稀溶液的依数性,又称稀溶液的通性。

其实,溶液的依数性不仅在稀溶液中存在,在浓溶液中也同样存在,且更明显,只不过在稀溶液中,依数性与溶液浓度间存在很好的定量关系,即符合拉乌尔定律。而当浓度变大后,依数性渐渐偏离了拉乌尔定律所表述的定量关系,故通常只称为稀溶液的通性。

##### 1) 溶液的蒸气压下降

在一定温度下,液体表面的分子会脱离液面形成蒸气,这种过程称为蒸发,其逆过程称为凝结或冷凝:



在一定温度下,当液相的蒸发与气相的冷凝达到平衡(即蒸发速率与凝结速率相等)时,蒸气所具有的压力即为一定值,称为该液体在此温度的饱和蒸气压,简称蒸气压。随温度的升高,液体的蒸气压也相应增大,图 3.2-1 中曲线  $aa'$  即为水的蒸气压温度曲线。

实验表明,水溶液的蒸气压总比在相同温度下纯水的蒸气压低,这就称为溶液的蒸气压下降,以  $\Delta p$  表示:  $\Delta p = p^\circ - p$ ,  $p^\circ$  为纯溶剂的蒸气压,而  $p$  为溶液的蒸气压。拉乌尔通过大量实验,得出结论,任何溶液的蒸气压下降都是该溶液中溶质的摩尔分数  $x_A$  的函数:

$$\Delta p = x_A p^\circ \quad (3.2-1)$$

这称为拉乌尔(Raoult)定律。溶液的其他依数性,都可解释为是由溶液的蒸气压下降所引起的。

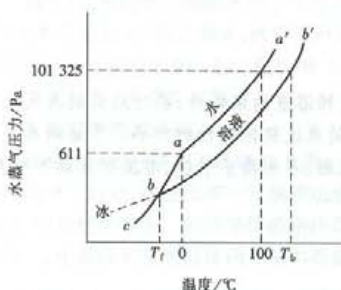


图 3.2-1 水、冰和溶液的蒸气压曲线

在高原上由于大气压低,因此高原上水的沸点低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于水溶液的蒸气压总是小于纯水的蒸气压(如图 3.2-1 中  $bb'$  所示),所以在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,溶液的蒸气压小于大气压,不会沸腾。必须在更高的温度下,才能使溶液的蒸气压达到大气压。故溶液沸点总是高于纯溶剂的沸点。这称为溶液的沸点升高( $\Delta T_b$ )。

固体物质也能直接变为气态,这叫升华,也有相应的蒸气压,图 3.2-1 中的  $abc$  线是冰的蒸气压曲线。

在  $0\text{ }^\circ\text{C}$  时水的蒸气压和冰的蒸气压相等,此温度称为水的冰点或凝固点,也可以说是冰的熔点。由于溶液的饱和蒸气压下降,因此要使溶液蒸气压等于冰的蒸气压,只有在低于  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 达到  $T_f$  时才能满足此条件。因此溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点,这种现象称为溶液凝固点下降( $\Delta T_f$ )。

实验结果表明,稀溶液的沸点升高和冰点下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,这也称拉乌尔定律:

$$\Delta T_b = K_b m \quad (3.2-2)$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad (3.2-3)$$

式中:  $m$  表示溶液的质量摩尔浓度;  $K_b$  为溶剂的沸点升高常数,它表示浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的溶液的沸点比纯溶剂升高的度数;  $K_f$  为溶剂的凝固点下降常数,它表示浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的溶液的凝固点比纯溶剂降低的度数。

不同溶剂的  $K_b$  和  $K_f$  都不相同,常用溶剂的  $K_b$ 、 $K_f$  值可从理化手册中查到。水的  $K_b = 0.51\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $K_f = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

### 3) 溶液的渗透压

当溶液和溶剂间用半透膜<sup>①</sup>隔开时,溶剂分子会通过半透膜进入溶液中。这种现象称为渗透。如果在溶液的表面上施加一定压力,则可阻止溶剂分子的渗透。这种可使渗透停止所必须在溶液表面施加的压力,称为渗透压。例如含少量杂质的水的净化,可利用半透膜及反渗透实现,即在溶液表面施加大于渗透压的压力,使溶液中溶剂分子“反渗透”到纯水一边,制成纯净水。实验结果表明,在一定温度时,溶液的渗透压与溶液的体积摩尔浓度成正比,在一定

<sup>①</sup> 只允许溶液中某一类组分自由通过,而不允许其余组分通过的膜称为半透膜。在这里应用的是一类只允许溶剂分子自由通过,而不允许溶质分子(或离子)通过的半透膜。例如动物的肠衣、膀胱壁等。

### 2) 溶液的沸点升高和凝固点下降

当液体的蒸气压等于外界压力(标准大气压为  $101325\text{ Pa}$ )时,液体就沸腾,此时的温度称为沸点( $T_b$ )。从图 3.2-1 看出,当水温为  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,其蒸气压为  $101325\text{ Pa}$ ,此时水就沸腾了,故水的沸点为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。在一定温度下,使单位物质量的某种液体(如水)全部汽化所需供给的热(能)量,称为该种液体在该温度的汽化热(或称为蒸发热)。每种纯液体都有确定的沸点,因此对于任何一种液体而言,其在沸点温度的汽化热是具有特征意义的。这一数据可以从化学化工手册中查出。在

浓度时,稀溶液的渗透压与绝对温度成正比。即

$$\Pi = cRT \quad (3.2-4)$$

式中: $\Pi$  为溶液的渗透压; $R$  为摩尔气体常数; $c$  是溶液的体积摩尔浓度; $T$  为绝对温度。这个数学关系式和气体状态方程式十分相似,当然含义是不同的。

综上所述,可将稀溶液的通性归纳如下:溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和渗透压等特性仅与一定量溶剂或溶液中所含溶质的量成正比,而与溶质的本性无关。这里必须注意:当溶液浓度较大时,实际结果与拉乌尔定律间会有偏差;如果溶质为易挥发物质,则必须考虑溶质本身蒸气压的贡献;如果溶质是电解质,必须考虑其电离的影响,应该以电离达平衡后将液中所含的全部粒子(包括电离产生的离子和未电离的分子)的总浓度作为溶质粒子的实际浓度代入公式进行计算。

【例 3.2-1】把 2.76 g 甘油溶于 200 g 水中,测得该溶液的凝固点为  $-0.279\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,试求甘油的摩尔质量。(水的  $K_f$  为  $1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

解:设甘油的摩尔质量为  $M$ ,已知溶液凝固点为  $-0.279\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,所以  $\Delta T_f = 0.279\text{ K}$ 。

则 2.76 g 甘油溶于 200 g 水中,其质量摩尔浓度为

$$m = \frac{\frac{2.76\text{ g}}{M}}{\frac{200}{1000}\text{ kg}} = \frac{13.8}{M}\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$$

因为  $\Delta T_f = K_f \cdot m$ ,即

$$0.279\text{ K} = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{13.8}{M}\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$$

所以  $M = 92.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

答:甘油的摩尔质量为  $92.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

### 3.2.2 溶液中的酸碱电离平衡

#### 1. 一元弱酸、弱碱的电离平衡

一元弱酸、弱碱在水中电离是水溶液中一类十分重要的平衡,称为水溶液中的酸碱电离平衡,也称酸碱平衡。酸碱平衡服从化学平衡的基本规律,可用一个相应的平衡常数来表示酸碱电离平衡的特征。这个平衡常数叫电离常数,用  $K_a^{\ominus}$  表示(弱酸也可用  $K_a^{\ominus}$  表示,弱碱用  $K_b^{\ominus}$  表示)。

例如:  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- \quad (3.2-5)$

$$K_a^{\ominus} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$



$$K_b^{\ominus} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad (3.2-6)$$

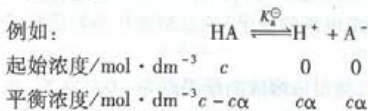
上二式中  $[\ ]$  表示各平衡组分的相对平衡浓度。即相应组分的平衡浓度与标准浓度  $c^{\ominus}$  之比。例如  $[\text{Ac}^-] = c_{\text{Ac}^-}/c^{\ominus}$ ,因此  $[\text{Ac}^-]$  是无量纲的数,这样就能保证  $K_a^{\ominus}$ 、 $K_b^{\ominus}$  都是常数而无量纲。对任何指定的弱酸弱碱而言,或是对于任何一指定的酸碱平衡而言,在指定温度下,其  $K^{\ominus}$

或  $K^{\ominus}$  都是定值,并不随任何平衡组分的浓度(无论是起始浓度还是平衡浓度)而改变。

电离常数的大小反映了该电解质电离程度的大小。电离程度大小也可用电离度  $\alpha$  来表示,即

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质的量}}{\text{电解质总量}} \times 100\%, \text{ 或 } \alpha = \frac{\text{已电离电解质浓度}}{\text{电解质总浓度}} \times 100\%$$

但是任何指定的弱酸或弱碱的电离度都是随其初始浓度不同而变化的,起始浓度越大,其电离度  $\alpha$  越小。这是  $\alpha$  与  $K^{\ominus}$  不同之处。但对同一酸碱电离平衡而言,其  $K^{\ominus}$  与  $\alpha$  之间是相关的,可以互相换算。



$$K_a^{\ominus} = \frac{(c\alpha)^2}{(c - c\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3.2-7)$$

由于  $\alpha$  很小,可作近似计算:  $1 - \alpha = 1$

$$K_a^{\ominus} = c\alpha^2 \quad (3.2-8)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^{\ominus}}{c}}$$

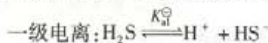
式中:  $c$  为一元弱酸的起始浓度;  $K_a^{\ominus}$  为电离常数;  $\alpha$  为电离度。

上式亦称为稀释定律表达式,应注意到溶液浓度越大,电离度越小,但溶液中电离出来的离子浓度却越大,这是因为

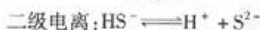
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c\alpha = c \cdot \sqrt{\frac{K_a^{\ominus}}{c}} = \sqrt{K_a^{\ominus}c}$$

## 2. 多元弱酸的电离平衡

多元弱酸,像  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  等在水中的电离是分步进行的,称为分级电离。每一级电离都形成独立的电离平衡,具有自己的电离常数。只有当各步分级电离都达到平衡时,多元弱酸或弱碱的多级电离才能达到平衡。反之,当多元弱酸弱碱体系达到整体酸碱平衡时,其任一分级电离必然都已达到平衡了。而当整个体系达到平衡后,体系中每项平衡组分的平衡浓度都只有一个唯一的值。如果体系中同时有几个平衡涉及到同一组分,那么该组分的平衡浓度必须同时满足所有这些平衡。根据这两点基本原则,就可以按已知条件,通过分级平衡或总体平衡常数计算各平衡组分的平衡浓度。以  $\text{H}_2\text{S}$  为例,分以下二级电离。



$$K_{a1}^{\ominus} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (3.2-9)$$



$$K_{a2}^{\ominus} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (3.2-10)$$

通常一级电离比二级电离容易得多,  $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus}$ , 因此  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中  $\text{H}^+$  离子主要是由一级电离产生,  $\text{H}^+$  离子浓度近似等于

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a1}}^{\ominus} \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = \sqrt{K_{\text{a1}}^{\ominus} c_{\text{H}_2\text{S}}^0}$$

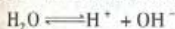
$c_{\text{H}_2\text{S}}^0$  为  $\text{H}_2\text{S}$  的起始浓度。

由于二级电离常数很小,远小于一级电离常数,因二级电离而引起的  $[\text{H}^+]$  与  $[\text{HS}^-]$  的变化可忽略不计,即使考虑了二级平衡,仍然可以认为平衡体系  $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$ 。

依据  $\text{H}_2\text{S}$  的第二级电离平衡,可以求出平衡体系中  $[\text{S}^{2-}] = K_{\text{a2}}^{\ominus} \cdot \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} \approx K_{\text{a2}}^{\ominus}$ ,因此在  $\text{H}_2\text{S}$  的水溶液中,由  $\text{H}_2\text{S}$  自然电离产生的游离酸根  $\text{S}^{2-}$  离子的平衡浓度,近似等于  $\text{H}_2\text{S}$  的第二级电离常数  $K_{\text{a2}}^{\ominus}$ ,是个定值,但很小。对于二元弱酸的电离平衡不作更深一步要求。

### 3. 水的离子积和溶液的 pH 值

纯水是一种很弱的电解质,存在着以下电离平衡



$$K_{\text{w}}^{\ominus} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

1 L 纯水中有 55.55 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ,由于水的电离很弱,达电离平衡时,  $[\text{H}_2\text{O}]$  仍近似等于 55.55 mol · L<sup>-1</sup>,为一常数。在常数表达式中可将其并入常数项中,故可写成

$$K_{\text{w}}^{\ominus} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.2-11)$$

实验测得在 22 °C 时,水中  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  mol · L<sup>-1</sup>

$$K_{\text{w}}^{\ominus} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$K_{\text{w}}^{\ominus}$  称为水的离子积常数。只要是水溶液,无论呈中性、酸性或碱性,也不管溶质是什么,浓度是多少,溶液中

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}^{\ominus} = 10^{-14} \quad (3.2-12)$$

弱酸或弱碱溶液的酸碱性可用其  $\text{H}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 离子浓度来表示。在实际应用中,为了计算方便,常用  $\text{H}^+$  离子浓度的负对数 pH,或  $\text{OH}^-$  离子浓度的负对数 pOH 来表示:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pH} = 7, \text{即} [\text{H}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-], \text{溶液呈中性}$$

$$\text{pH} < 7, \text{即} [\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-], \text{溶液呈酸性}$$

$$\text{pH} > 7, \text{即} [\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-], \text{溶液呈碱性}$$

### 4. 同离子效应和缓冲溶液

在弱电解质溶液中,加入具有相同离子的强电解质,使弱电解质的电离度降低的现象,称为同离子效应。如醋酸  $\text{HAc}$  溶液中加入  $\text{NaAc}$  盐,结果使  $\text{HAc}$  的电离度降低,溶液中  $\text{H}^+$  浓度减少。这与化学平衡中加入生成物,使平衡向逆方向移动的道理是一样的。

由弱酸及其盐(如  $\text{HAc}-\text{NaAc}$ )、或弱碱及其盐(如  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 组成的混合溶液,能在一定程度上抵消、减轻外加强酸或强碱对溶液酸度的影响,从而保持溶液的 pH 值相对稳定。这种溶液称为缓冲溶液。组成缓冲液的弱酸(或弱碱)与其盐组成了一个缓冲对。缓冲溶液的 pH 值计算公式如下:

弱酸及其盐组成的缓冲溶液(酸性缓冲液)为

$$[\text{H}^+] = K_{\text{a}}^{\ominus} \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} \quad (3.2-13)$$

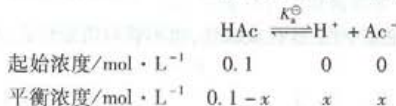
式中:  $c_{\text{酸}}$ 、 $c_{\text{盐}}$  为组成缓冲溶液的弱酸及弱酸盐的起始浓度;  $K_{\text{a}}^{\ominus}$  为弱酸的电离常数。由弱碱及其盐组成的缓冲溶液(碱性缓冲液)同样有:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^{-}] &= K_{\text{b}}^{\ominus} \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} \\ \text{pOH} &= \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} - \lg(c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}) \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} + \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} \end{aligned} \quad (3.2-14)$$

式中:  $K_{\text{b}}^{\ominus}$  为组成缓冲对的弱碱的电离常数;  $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$  是缓冲液的组分配比。若  $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$  或  $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$  等于 1 时, 则缓冲溶液的 pH (或 pOH) 等于相应的弱酸或弱碱的  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$  (或  $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$ )。必须指出, 缓冲溶液的缓冲能力是有限的。若加入大量强酸或强碱后, 缓冲体系中某一组分被消耗完了, 则缓冲溶液将失去其缓冲能力, 溶液的 pH 将会发生较大的变化。而如果只是将缓冲溶液稀释, 由于  $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$  或  $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$  比值不变, 则缓冲溶液稀释后 pH 值保持不变。

【例 3.2-2】 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中加入固体 NaAc, 使 NaAc 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并设溶液的体积不变, 试比较加入 NaAc 前后溶液的  $\text{H}^{+}$  离子浓度和 HAc 的电离度的变化。已知 HAc 的  $K_{\text{a}}^{\ominus}$  为  $1.8 \times 10^{-5}$ 。

解: (1) 设加入 NaAc 以前, 溶液中的  $\text{H}^{+}$  离子浓度为  $c_{\text{H}^{+}} = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}^{+}] = x$ ), 则

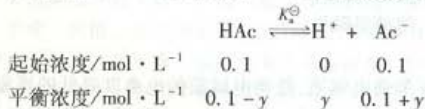


$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5} \quad (\text{因为 } x \ll 0.1, \text{ 所以 } 0.1 - x \approx 0.1)$$

$$[\text{H}^{+}]x = \sqrt{K_{\text{a}}^{\ominus} \cdot 0.1} = 1.3 \times 10^{-3}, \text{ 即 } c_{\text{H}^{+}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.3 \times 10^{-2} = 1.3\%$$

(2) 设加入 NaAc 后, 溶液中  $\text{H}^{+}$  离子浓度为  $c_{\text{H}^{+}}' = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $[\text{H}^{+}]' = y$ ), 则



由于  $y$  与  $0.1$  相比是很小的值, 可忽略不计。

$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{[\text{H}^{+}][\text{Ac}^{-}]}{[\text{HAc}]} = \frac{y(0.1 + y)}{(0.1 - y)} \approx y = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^{+}]' = y = 1.8 \times 10^{-5}, \text{ 即 } c_{\text{H}^{+}}' = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha' = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-4} = 0.018\%$$

加入 NaAc 前后相比

$$\frac{[\text{H}^{+}]}{[\text{H}^{+}]'} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{1.8 \times 10^{-5}} = 72, \quad \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{1.3 \times 10^{-2}}{1.8 \times 10^{-4}} = 72$$

表明加入 NaAc 后,  $\text{Ac}^-$  的同离子效应抑制了 HAc 的电离, 使 HAc 的电离度降低了, 从 1.3% 降低到 0.018%, 因而 HAc 溶液中  $[\text{H}^+]$  亦降低了, 从  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  降低到  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

若向上述两种溶液(纯 HAc 溶液, 及 HAc + NaAc 溶液)中分别加入相同量(少量)的强酸或强碱, 再计算溶液中  $[\text{H}^+]$  (或 pH) 值的变化, 即可看出纯 HAc 溶液不具缓冲能力, pH 将明显变化。而 (HAc + NaAc) 溶液, 则具有缓冲能力, 其 pH 值基本不变。(读者可参考教科书中例题, 自行运算检验。)

**【例 3.2-3】** 向浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液中加入固体 NaAc, 使 NaAc 的浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 设 NaAc 加入后溶液的体积不变, 求该溶液中  $\text{H}^+$  离子浓度及 pH 值。

解: 按题意, 该溶液为 HAc-NaAc 缓冲液, 其中醋酸与醋酸钠的浓度分别为  $c_{\text{HAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{NaAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

故按式 3.2-13 可计算

$$[\text{H}^+] = K_{\text{a,HAc}}^{\ominus} \cdot \frac{(c_{\text{HAc}}/c^{\ominus})}{(c_{\text{NaAc}}/c^{\ominus})} = 1.76 \times 10^{-5} \cdot \frac{(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

$$= 1.76 \times 10^{-5}$$

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot c^{\ominus} = (1.76 \times 10^{-5}) \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a,HAc}}^{\ominus} - \lg \frac{(c_{\text{HAc}}/c^{\ominus})}{(c_{\text{NaAc}}/c^{\ominus})} = 4.75 - \lg 1 = 4.75$$

答: 该缓冲溶液中  $\text{H}^+$  离子浓度为  $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 4.75$ 。这个结果与例 3.2-2 所得结果是相同的。

配制缓冲溶液时, 首先要根据需要进行合适的缓冲对。方法是, 若要求维持酸性环境就应选择弱酸或弱酸盐缓冲对; 若要维持碱性 pH 环境, 则应选择弱碱与弱碱盐配缓冲溶液。然后再按照需要控制 pH 范围。根据弱酸(或弱碱)的  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$  ( $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$ ) 值, 选择  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$  ( $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$ ) 在所需 pH 值  $\pm 1$  范围内的弱酸(或弱碱)及其盐组成共轭对, 并可进一步按公式 3.2-13、3.2-14 计算其组成的配比。

**【例 3.2-4】** 试配制一种缓冲液, 能维持  $\text{pH} = 10.25$  左右。

解: 配制缓冲液首先应确定缓冲液的组分, 按题意要求, 应配制一种碱性缓冲液, 首先要选择合适的弱碱。根据  $\text{pH} = (14 - \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}) \pm 1$  的范围, 求得弱碱的  $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$  应在  $(14.0 - 10.25) \pm 1$  的范围内, 查表 2-2 可知  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  体系符合要求。为方便起见, 假定欲配制的缓冲液体积为  $1 \text{ dm}^3$ , 所用的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配成浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体后总体积的变化很小, 可忽略不计。

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}}^{\ominus} - \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{(c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}/c^{\ominus})}{(c_{\text{NH}_4\text{Cl}}/c^{\ominus})}$$

$$\text{故 } 10.25 = 14 - 4.75 + \lg \frac{(1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(c_{\text{NH}_4\text{Cl}}/c^{\ominus})}$$

$$\lg \frac{(1.0)}{(c_{\text{NH}_4\text{Cl}}/c^{\ominus})} = 10.25 - 14.0 + 4.75 = 1.0$$

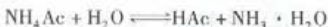
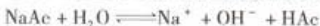
$$\frac{(1.0)}{(c_{\text{NH}_4\text{Cl}}/c^{\ominus})} = 10^{1.0} = 10$$

故  $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1}{10} \cdot c^{\ominus} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

答:将 0.1 mol 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体,加入到 1  $\text{dm}^3$  浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水中,组成的缓冲液能维持  $\text{pH} = 10.25$ 。

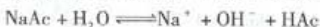
### 5. 盐类的水解平衡

弱酸盐或弱碱盐与水作用,生成弱酸或弱碱,这种反应称为盐类的水解。



盐类的水解反应,实质是盐的离子与  $\text{H}_2\text{O}$  作用,生成了难电离的弱酸或弱碱,引起水的电离平衡的移动,导致溶液  $\text{pH}$  值改变。弱酸强碱盐水解呈碱性;弱碱强酸盐水解呈酸性;弱酸弱碱盐水解结果呈现酸性或碱性则视弱酸和弱碱的相对强弱而定。而强酸强碱盐则基本不发生水解。

盐类水解反应是酸碱中和反应的逆过程,反应的终点即达到平衡。这就是水解平衡。可用一般平衡规则来处理水解平衡,进行计算。以一元弱酸强碱盐  $\text{NaAc}$  为例,其水解平衡



即  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_h^{\ominus}} \text{OH}^- + \text{HAc}$

所以  $K_h^{\ominus} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}][\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_a^{\ominus}}$

式中  $K_h^{\ominus}$  即为  $\text{NaAc}$  (或  $\text{Ac}^-$ ) 的水解平衡常数,简称水解常数。它可由相应的弱酸电离常数  $K_a^{\ominus}$  与水的离子积常数  $K_w^{\ominus}$  求出。同样对于像  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (或  $\text{NH}_4^+$ ) 这样强酸弱碱盐而言,可以有

$$K_h^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_b^{\ominus}} \quad (3.2-15)$$

从  $K_h^{\ominus}$  的表达式可以看出,组成盐的弱酸(或弱碱)的酸性(或碱性)愈弱,即  $K_a^{\ominus}$  (或  $K_b^{\ominus}$ ) 越小,则由它们组成的盐的  $K_h^{\ominus}$  越大,即该盐越易水解。

多元弱酸弱碱盐的水解是分级进行的。例如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解:



$$K_{h1}^{\ominus} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}} \quad (3.2-16)$$



$$K_{h2}^{\ominus} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a1}^{\ominus}} \quad (3.2-17)$$

由于多元弱酸  $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus} \gg K_{a3}^{\ominus}, \dots$ , 所以相应地  $K_{h1}^{\ominus} \gg K_{h2}^{\ominus} \gg K_{h3}^{\ominus}, \dots$ 。因此在判断盐类水解的结果(如溶液的酸碱性)时,实际上主要依据一级水解的结果,以后各级水解的影响通常可忽略不计。盐类水解程度也可用水解度( $h\%$ )来表示。

$$h = \frac{\text{已水解盐的量}}{\text{盐的总量}} \times 100\%, \text{ 或 } h = \frac{\text{已水解盐的浓度}}{\text{盐的起始浓度}} \times 100\% \quad (3.2-18)$$

水解度与水解常数的关系和电离度与电离常数的关系相似:

$$h = \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{总}}}} \quad (3.2-19)$$

在盐溶液中加入相应的强酸(或强碱),即增加溶液中的  $\text{H}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 离子浓度,可以抑制强酸弱碱盐(或强碱弱酸盐)的水解。这可用平衡移动的观点加以解释。

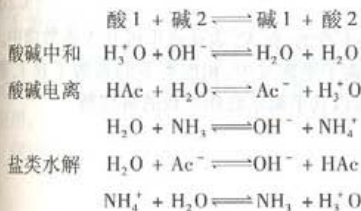
### 6. 酸碱质子理论

按酸碱质子理论,凡能给出质子的物质是酸(质子酸),能接受质子的物质是碱(质子碱)。酸失去质子变成碱,碱得到质子就变成酸。这对酸和碱具有共轭关系,称为共轭酸碱对。

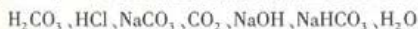


据此,水溶液中各类涉及质子的反应与平衡,实质都是质子传递的过程,是争夺质子的平

衡:



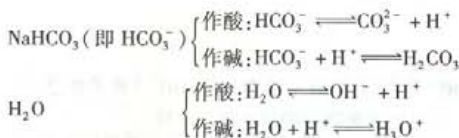
【例 3.2-5】下列物质在水溶液中,哪些是既可作酸又可作碱的?



解:上述物质中, $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCl}$  在水溶液中只能放出  $\text{H}^+$ ,而不能接受  $\text{H}^+$ ,故只能作酸,而不能作碱。

而  $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{CO}_2$  在水溶液中只能接受  $\text{H}^+$ ,而不能放出  $\text{H}^+$ ,故只能作碱而不能作酸。

$\text{NaHCO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  是既可作酸又可作碱的:



【例 3.2-6】 下列各组溶液中,哪些具有缓冲作用?

- (1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 与  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液等体积混合。
- (2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液等体积混合。
- (3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 与  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液等体积混合。

解:上述三种溶液中两种组分相互作用的结果是:

- (1) 生成  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc;
- (2) 生成  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 与  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc;
- (3) 生成  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc 与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH。

显然(1)为纯 NaAc;(2)为 HAc + NaAc 溶液;(3)为 NaAc + NaOH 溶液,只有(2)溶液组成缓冲对,具有缓冲作用。

### 3.2.3 多相离子平衡

#### 1. 多相离子平衡

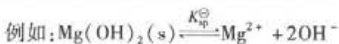
在一定温度下难溶电解质晶体与溶解在溶液中的离子之间存在溶解和结品的平衡,称作多相离子平衡,也称沉淀溶解平衡。多相离子平衡也是水溶液中十分重要的平衡。它也遵循化学平衡的一般规律,每个多相离子平衡都具有一个特征的平衡常数,称为化合物的溶度积常数,用  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  表示。

以难溶电解质 AgCl 在水中的多相离子平衡为例:



(当 AgCl(s) 晶体仍然存在时,  $[\text{AgCl}]$  可以认为是不变的,在  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  表达式中可并入常数项中。)

若难溶盐的组离子比不是 1:1 时,其多相离子平衡式中,相应离子的系数不是 1,则其  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的表达式及相关计算中,有关离子的浓度项,应以其平衡系数作指数的幂代替。



$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

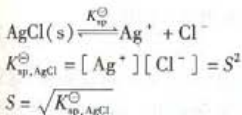


$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

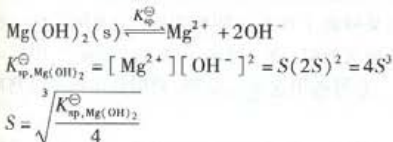
#### 2. 溶解度和溶度积

通常人们还用溶解度来衡量或表征难溶盐在水中的溶解特性。广义地说,某物质的溶解度就是指一定温度下,一定量的溶液或溶剂中,能溶解该物质的最大量,通常可用该物质的饱和溶液的体积摩尔浓度  $S$  表示。

溶解度  $S$  和溶度积常数  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  都能反映难溶电解质的溶解性的大小,并可相互换算。如对 AB(1:1) 型难溶电解质,其饱和溶液(浓度为  $S$ ) 中存在下列平衡:



对  $\text{AB}_2(1:2)$  型难溶电解质, 其饱和溶液中存在下列平衡:



其他类型难溶电解质的  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  与  $S$  之间换算也可相似处理。

在用溶度积常数比较难溶电解质的溶解度大小时要注意:

① 同类型难溶电解质可以直接用溶度积常数比较溶解度;

② 不同类型难溶电解质要用溶度积常数计算出溶解度后再进行比较, 不能简单认为溶度积常数小的溶解度一定小。

**【例 3.2-7】** 在 25 °C 时,  $\text{AgCl}$  的溶度积常数为  $1.77 \times 10^{-10}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积常数为  $1.90 \times 10^{-12}$ , 试比较两者的溶解度(以  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为单位)大小。

解: 虽然  $\text{AgCl}$  的溶度积常数比  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积常数大, 因为两者是不同类型的难溶电解质, 因此不能简单地用溶度积常数大小来比较其溶解度, 而要通过计算作比较:

$$\text{对 } \text{AgCl}, \text{ 其溶解度 } S = \sqrt{K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^{\ominus}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$\text{而对 } \text{Ag}_2\text{CrO}_4, S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.90 \times 10^{-12}}{4}} = 0.78 \times 10^{-4}$$

答:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度为  $0.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{AgCl}$  的溶解度为  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度大于  $\text{AgCl}$  的溶解度。

### 3. 溶度积规则

在溶液中, 有关离子能否生成难溶晶体析出, 可用相应离子的实际浓度积与其溶度积常数相比较来作出判断, 这就叫溶度积规则。这实际上是平衡和平衡移动规则在多相离子平衡中的应用。

例如, 在含  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  混合溶液中, 可用溶度积规则来判断是否有  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀生成:



令  $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = Q_e$ , 其中  $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$  分别表示指定溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  实际的相对浓度。而  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积常数  $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}$  是可以查表得知的, 是不随溶液中的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的实际浓度而变化的。

当  $Q_e < K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}$  时, 溶液对  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  晶体而言是未饱和的, 无  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀生成;

当  $Q_e = K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}$  时, 溶液为  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  饱和溶液, 达多相离子平衡;

当  $Q_e > K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}$  时, 溶液对  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  是过饱和的, 应有  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀生成。

这里要注意的是, 溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度、 $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度是彼此独立指定的, 没有必然联系, 也没

有定量关系,不能简单认定  $[\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}]$ 。这是与前面例题不同的。

#### 4. 分步沉淀、沉淀转化与沉淀溶解

①若溶液中存在两种以上离子,选用某种沉淀剂可使这些离子先后沉淀析出,这就称分步沉淀。分步沉淀本质上是多种离子对同一种沉淀剂离子的争夺竞争。运用溶度积规则可以计算出在指定条件下,哪种离子会最先沉淀,哪些会随后沉淀;还能计算出某种离子应在什么浓度开始沉淀,什么条件下沉淀完全;以及当某种离子开始沉淀析出时,先前沉淀的一种离子在溶液中残存浓度等等。若第二种离子刚开始沉淀时,第一种离子浓度已经降至  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,则可认为第一种离子已沉淀完全了。并可选用这种沉淀剂,利用分步沉淀法将两种离子完全分离。

**【例 3.2-8】** 某溶液中含有  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子,浓度都为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,试用计算说明,若用  $\text{Ag}^+$  作沉淀剂,哪种离子先沉淀,并说明能否用分步沉淀将  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  完全分离?

解:要使  $\text{Cl}^-$  呈  $\text{AgCl}$  沉淀所需  $\text{Ag}^+$  浓度为

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{\text{sp,AgCl}}^{\ominus}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.56 \times 10^{-9}$$

要使  $\text{CrO}_4^{2-}$  成  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀所需  $\text{Ag}^+$  浓度为

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp,Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-12}}{0.1}} = 4.36 \times 10^{-6}$$

显然  $[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} < [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ , 所以当用  $\text{Ag}^+$  作沉淀剂时,上述溶液中  $\text{Cl}^-$  将优先成  $\text{AgCl}$  沉淀析出。

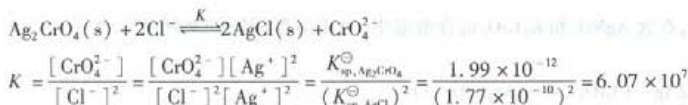
而当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始要沉淀时,  $\text{Cl}^-$  离子浓度为

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp,AgCl}}^{\ominus}}{[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{4.36 \times 10^{-6}} = 4.06 \times 10^{-5}$$

所以在题示条件下,用  $\text{Ag}^+$  作沉淀剂,  $\text{Cl}^-$  先沉淀析出,而当  $\text{CrO}_4^{2-}$  开始沉淀时,  $\text{Cl}^-$  的残留浓度为  $4.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  可认为  $\text{Cl}^-$  离子实际上已经沉淀完全了,表明用  $\text{Ag}^+$  可使题示溶液中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  分步沉淀分离。

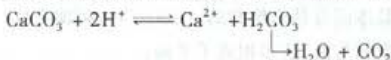
②利用溶度积和溶度积规则还可以判断沉淀能否转化为其他沉淀或溶解。

例如,利用溶度积可以计算沉淀转化反应的常数



表明这个沉淀转化反应比较彻底。即向  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶液中加入  $\text{Cl}^-$ , 可使  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀转化为  $\text{AgCl}$  沉淀。

沉淀溶解是指含有沉淀的溶液中,当有关离子浓度积小于溶度积时,沉淀会溶解。例如



由于用  $\text{H}^+$  离子使  $\text{CO}_3^{2-}$  生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 并分解成为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。而  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度降低可使  $\text{CaCO}_3$  沉淀溶解。因而加酸可使  $\text{CaCO}_3$  溶解。

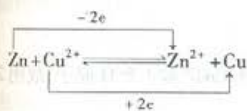
### 3.3 氧化还原与电化学

要求:懂得氧化还原反应的基本原理,氧化还原反应方程式的配平,原电池的基本结构和作用原理,了解标准电极电位的概念,影响电极电位的主要因素,能斯特方程及电极电位的计算,电极的类型及其电极电位的测定、应用,电解、电化学腐蚀及防腐的基本知识。

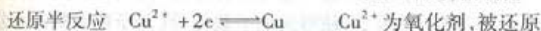
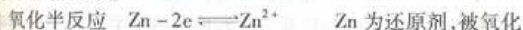
#### 3.3.1 氧化还原反应的基本概念

氧化还原反应的本质是发生了电子转移。失电子过程叫氧化,得电子过程叫还原。氧化还原是一对矛盾,必须同时发生,相互依存。在反应中得电子的物质叫氧化剂;失电子的物质叫还原剂。

如氧化还原反应:



可拆分为两个半反应:



在氧化反应中,还原剂由低价态 Zn 变为高价态  $\text{Zn}^{2+}$ ;在还原反应中,氧化剂由高价态  $\text{Cu}^{2+}$  变为低价态 Cu。

#### 3.3.2 氧化还原反应方程式的书写与配平

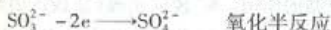
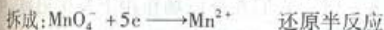
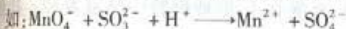
##### 1. 书写和配平要求

氧化还原反应方程式书写时,反应物与生成物必须以实验事实为依据。方程式配平的基本原则:一是得失电子数必须相等;二是反应式左右元素种类相同和原子数必须相等。

##### 2. 离子电子法配平步骤

①写出离子方程式。注意,溶于水的强电解质在溶液中主要以离子形式存在,在方程式中应用实际存在的离子式表示,而以沉淀形式存在的晶体或难电离的物质在方程式中应用其分子式表示。如: $\text{MnO}_4^-$  (而不是  $\text{Mn}^{7+}$ )、 $\text{MnO}_2(\text{s})$  (而不是  $\text{Mn}^{4+}$ )、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  (而不是  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 更不是  $\text{Hg}^+$ ) 等。

②将完整的氧化还原反应式拆成氧化和还原两个半反应式。



③分别配平两个半反应。注意,当反应物中有含氧酸根或氧化物分子时,在氧化或还原半反应中,由于元素氧化态的变化,会引起与其结合的氧原子数发生变化,给反应式的配平带来困难。这是由于氧化还原反应在水溶液中进行, $\text{H}_2\text{O}$  的电离平衡与其相互影响的结果。因而,应用  $\text{H}_2\text{O}$  的电离平衡来参与氧化还原平衡,即可方便地配平有含氧物质参与的反应方程式。

具体方法如下。



在酸性条件下:用  $H^+$  和  $H_2O$  来平衡。在含 O 原子多的一边,加入相当于 O 原子差数二倍的  $H^+$ ,而在另一边加相应数量的  $H_2O$  来配平。如:



( $SO_4^{2-}$  比  $SO_3^{2-}$  多一个 O 原子,故在  $SO_4^{2-}$  一边加 2 个  $H^+$ )



( $MnO_4^-$  比  $Mn^{2+}$  多 4 个 O 原子,故在左边加 8 个  $H^+$ )

在碱性条件下:用  $OH^-$  和  $H_2O$  来配平。即在含 O 原子多的一边,加入与 O 原子差数相同数量的  $H_2O$  分子,然后在另一边用二倍的  $OH^-$  来配平。如:



可配平为  $Mn^{2+} + 8OH^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + 4e + 4H_2O$  ( $MnO_4^{2-}$  比  $Mn^{2+}$  多 4 个 O 原子,故在右边加 4 个  $H_2O$ ,而在左边用 8 个  $OH^-$  加以平衡)



可配平为  $CrO_2 + 4OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 3e + 2H_2O$  ( $CrO_4^{2-}$  比  $CrO_2$  多 2 个 O 原子,故用 2 个  $H_2O$  和 4 个  $OH^-$  平衡)

④将上述已配平的两个半反应式整合成一个完整的反应方程式。这里要注意氧化半反应中放出电子总数与还原半反应中得到的电子总数应相等。若原来两个半反应中得失电子数不相等,可将两个半反应式各乘一个不同的系数,使得失电子数相等(等于两者的最小公倍数),然后将两式相加合并。

用离子电子法配平氧化还原反应比较方便,并有利于掌握后面电化学的电极反应的书写。完成配平以后,可检查核对反应方程式两边的原子总数及电荷总数是否相等。当物料平衡及电荷平衡皆达到平衡,则整个方程式就平衡了。以此可检验配平方程式的结果。

### 3.3.3 原电池

#### 1. 原电池的组成、电极反应和电对

原电池是将氧化还原反应的化学能转变为电能的装置。图 3.3-1 表示了一种典型的原电池——铜锌原电池的装置。原电池由两个半电池(电极)组成,原电池中电子流出的电极叫负

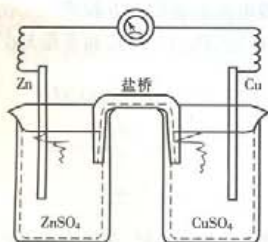
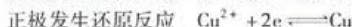


图 3.3-1 铜锌原电池装置示意图

极(Zn 极),电子流入的电极叫正极(Cu 极)。



这两个半电池用盐桥连通。盐桥是用饱和 KCl 水溶液调和的琼脂,充灌在 U 形玻璃管中结成凝胶。盐桥中含有大量  $K^+$ 、 $Cl^-$ ,它们在外电场作用下发生电泳,可起到沟通内电路的作用。 $K^+$  流向正极(正极区因  $SO_4^{2-}$  多余而带负电), $Cl^-$  流向负极(负极区因  $Zn^{2+}$  多余而带正电),起着中和电性的作用,使电池能继续工作下去。

每个电极反应的实质是同种元素的不同价态间得失电子的变化,如  $Cu^{2+}$  与  $Cu$ ,  $CrO_4^{2-}$  与  $Cr^{3+}$  等构成了一个电极反应的一对组分:原料与产物,我们称之为氧化还原电对,简称电对。电对中高价态称为氧化态,低价态称为还原态,电对书写为氧化态/还原态。如:  $Cu^{2+}/Cu$ ,  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $O_2/H_2O$ ,  $H_2O_2/OH^-$  等。电对有金属电对  $Zn^{2+}/Zn$ ,

非金属电对  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , 离子电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , 金属—难溶盐电对  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  等, 氧化还原反应实际上就是发生在两个电对之间的电子转移过程。

## 2. 电池符号

原电池可用符号表示, 如图 3.3-1 所示电池, 其符号表达式为

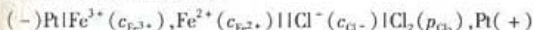


原则是把两个半电池分开来写, 发生氧化反应的半电池写在左边, 作为电池负极, 并用 (-) 号表示; 发生还原反应的半电池写在右边, 作为电池正极, 并用 (+) 表示。两个半电池之间用两条平行直线代表盐桥, 将其连接起来。每个半电池的电对中若有金属板 (如 Cu 板), 则直接用作电极板, 若无金属固体, 则必须外加一惰性电极 (如 Pt、石墨) 用以导电。在半电池的电对中若有不同的相, 应用单斜线分开, 表示相界面, 若同为溶液相, 则不用斜线而用逗号分开。

例如将氧化还原反应



组成原电池, 则它们的电池符号为



参加反应的所有离子包括  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  等的浓度都要注上。

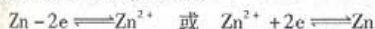
### 3.3.4 电极电位

原电池之所以能产生电流, 是由于两极具有不同的电位 (电势)。电极所具有的电位 (或电势) 即称为电极电位 (电极电势)。电流由电位高的正极流向电位低的负极, 电子则由负极流向正极。人们无法测量电极电位的绝对值, 但可以用比较的方法测定各电极之间的电位差, 也就可以测出电极的相对电极电位值。

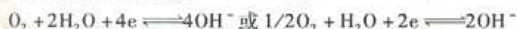
当构成电极 (电对) 的离子浓度为标准浓度 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )、气体分压为标准压力 (100 kPa) 时, 该电极即称为标准电极, 其电极电位就是该电极的标准电极电位, 以  $E^\ominus$  表示, 单位是伏特 (V)。

规定在 298 K 时, 标准氢电极 (图 3.3-2) 作为测量其他电极电位的标准, 其电极电位等于 0 V, 记为  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0 \text{ V}$ 。

常见电极在 298 K 时的标准电极电位可在有关书和手册中查到。注意, 电极电位的值与电极反应的方向无关, 也就是说,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对组成电极时, 其标准电极电位等于  $-0.763 \text{ V}$ , 不管实际发生的电极反应是氧化还是还原:



其标准电极电位值都是  $-0.763 \text{ V}$ 。电极电位值的正负号只是相对于  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus$  而言的。另外, 电极电位的值也不随电极反应式中化学计量数的不同而改变。例如



他们都是电对  $\text{O}_2/\text{OH}^-$  的电极反应式, 其标准电极电位都等于  $0.40 \text{ V}$ 。

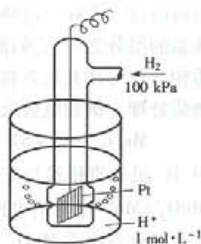


图 3.3-2 标准氢电极

### 3.3.5 浓度对电极电位的影响

能斯特研究得出了在 298 K 时电极反应相关物质的浓度对电极电位影响的定量关系式, 叫能斯特方程。

对任一电极反应:

氧化态 +  $ne \rightleftharpoons$  还原态, 其能斯特方程可写成

$$\begin{aligned} E_{\text{氧化态/还原态}} &= E_{\text{氧化态/还原态}}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \\ &= E_{\text{氧化态/还原态}}^{\ominus} - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{还原态}]}{[\text{氧化态}]} \end{aligned} \quad (3.3-1)$$

式中:  $E$  为该电极在任意指定条件下的电极电位;  $E^{\ominus}$  为该电极的标准电极电位, 即电极在标准状态时的电位; 0.059 为 298 K 时的常数, 通常在室温范围都可用此值进行计算;  $n$  为电极反应式中得失电子数; [氧化态] 为指定状态下, 氧化态物质的相对浓度, 应以相应的化学计量数为指数; [还原态] 为指定状态下, 还原态物质的相对浓度, 应以相应的化学计量数为指数。

应用能斯特方程时还要注意以下几点。

①若电极反应中有气体, 则应以其相对压力  $p_B$  代入式中计算:  $p_B = p'_B/p^{\ominus} = p'_B/100 \text{ kPa}$  (式中  $p'_B$  为气体物质 B 的平衡分压)。

②若电极反应中有难溶固体或液体参与反应, 则这些物质不列入计算式中。

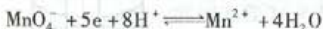
例如:  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} + (0.059 \text{ V}/2) \lg p_{\text{Cl}_2}/[\text{Cl}^-]^2, (p_{\text{Cl}_2} = p'_{\text{Cl}_2}/p^{\ominus})$$



$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}, \quad ([\text{AgCl(s)}] \text{ 与 } [\text{Ag(s)}] \text{ 项为定值, 故在方程式中不出现})$$

③若除了直接参与电极反应的电对外, 在电极反应中还涉及到  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  或是与某些固相沉淀 (如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  等) 相关的离子, 如  $\text{Cl}^-$  等。这些物质虽然不直接发生电子得失, 但是可与电子对中的某些组分发生酸碱反应或沉淀反应, 而改变这些组分的有效浓度, 从而间接影响到电极电位。实际上这些物质构成了该电极反应的特定条件, 是电极反应和整个氧化还原平衡体系的组分之一, 它们的浓度在能斯特方程中应表示出来。其原则是: 在电极反应式中, 该物质相若是写在氧化态物质一边, 就作氧化态物质处理; 若写在还原态物质一边, 则作为还原态物质处理。例如电极反应



其中,  $\text{H}^+$  虽未直接参与电子得失, 但其存在影响到  $\text{MnO}_4^-$  与  $\text{Mn}^{2+}$  间的转化, 因而其浓度影响到  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  电对的电极电位, 在用能斯特方程计算时应加以考虑。由于在电极反应中  $\text{H}^+$  是写在氧化态物质  $\text{MnO}_4^-$  一边的, 因而在能斯特方程中应按氧化态物质处理, 即

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

又如: 电极反应  $\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$  中,  $\text{Cl}^-$  虽然没有直接参与电子转移, 但由于  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$  平衡的存在,  $\text{Cl}^-$  会影响  $\text{Ag}^+$  的有效浓度, 进而影响  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Ag}$  间的电极反应, 因此也间接影响  $\text{AgCl/Ag}$  电极的电位, 即

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

### 3.3.6 电极电位的应用

#### 1. 判断氧化剂或还原剂的相对强弱

电极电位代数值越大,表示电对中氧化态物质越易得到电子,其氧化性越强。反之,电极电位代数值越小,表示电对中还原态物质越易失去电子,其还原性越强。例如,已知

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = -0.40 \text{ V} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = +0.15 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = +0.77 \text{ V} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V}$$

则氧化剂的氧化性依次为  $\text{MnO}_4^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Sn}^{4+} > \text{Fe}^{2+}$ , 而还原剂的还原性依次为  $\text{Fe} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ 。

#### 2. 判断氧化还原反应进行的方向

氧化还原反应进行的方向是电极电位代数值最大的电对中氧化态物质作为氧化剂,氧化电极电位较小的电对中的还原态物质。即

强氧化剂 + 强还原剂  $\rightarrow$  弱还原剂 + 弱氧化剂

【例 3.3-1】(1) 判断下列反应在标准状态下能否向右进行?



(2) 用计算结果说明为什么实验室中可用浓盐酸与  $\text{MnO}_2$  作用制取  $\text{Cl}_2$ ?

解:(1) 查电极电位表得

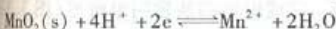
$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.22 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.36 \text{ V}$$

$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} < E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus}$ , 所以在标准状态下,反应不能向右进行。(在标准状态下,只能用  $\text{Cl}_2$  将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_2$ , 而不能反过来用  $\text{MnO}_2$  将  $\text{Cl}^-$  氧化为  $\text{Cl}_2$ 。)

(2) 实验室使用浓盐酸制取  $\text{Cl}_2$

浓 HCl 中:  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

假设溶液中  $[\text{Mn}^{2+}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $p_{\text{Cl}_2} = 100 \text{ kPa}$ , 则对于电极反应:



可计算:

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} &= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.22 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg (12)^4 / 1.0 \\ &= 1.22 \text{ V} + 0.16 \text{ V} = 1.38 \text{ V} \end{aligned}$$

而对电极反应:  $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ , 可计算:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^{\ominus}}{[\text{Cl}^-]^2} = 1.36 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{12^2} \\ &= 1.36 \text{ V} - 0.06 \text{ V} = 1.30 \text{ V} \end{aligned}$$

此时,  $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} > E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ , 该反应可向右进行, 因此实验室可用浓盐酸加入到  $\text{MnO}_2$  中制取  $\text{Cl}_2$ 。

### 3. 计算原电池的电动势及氧化还原反应的平衡常数

(1) 计算原电池的电动势

$$E_{\text{电池}} = E_+ - E_-$$

由于实际上电池的电动势总是大于零的,若根据计算  $E_+ < E_-$ ,说明设定的正负极应该反过来。

### (2) 计算氧化还原反应的平衡常数

氧化还原反应达到平衡时,电池电动势为零,即  $E_{\text{电池}} = E_+ - E_- = 0, E_+ = E_-$ ,所以

$$E_+^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]_+}{[\text{还原态}]_+} = E_-^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]_-}{[\text{还原态}]_-}$$

$$E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} = \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]_+ \cdot [\text{还原态}]_-}{[\text{还原态}]_+ \cdot [\text{氧化态}]_-} = E_{\text{电池}}^{\ominus}$$

即电池的标准电动势。而当氧化还原反应达平衡时,各项电极反应物的浓度皆为相应的平衡浓度。它们的商即为平衡常数  $K^{\ominus}$  (参见 3.4 节)。所以在 298 K 时,原电池的标准电动势  $E_{\text{电池}}^{\ominus}$  和氧化还原反应平衡常数  $K^{\ominus}$  之间有如下定量关系:

$$\lg K^{\ominus} = nE_{\text{电池}}^{\ominus} / 0.059 \text{ V}$$

【例 3.3-2】 计算下列反应在 298 K 时的平衡常数



解:查表得标准电极电位:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = +0.77 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$$

所以  $E_{\text{电池}}^{\ominus} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V} - 0.34 \text{ V} = 0.43 \text{ V}$

$$\lg K^{\ominus} = nE_{\text{电池}}^{\ominus} / 0.059 \text{ V} = 2 \times 0.43 \text{ V} / 0.059 \text{ V} = 14.53$$

所以  $K^{\ominus} = 3.14 \times 10^{14}$

(记住:  $K^{\ominus}$  与反应物实际浓度无关)

答:该反应的平衡常数为  $3.14 \times 10^{14}$ 。

### 3.3.7 电解

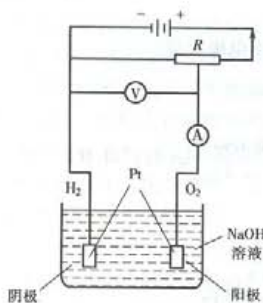


图 3.3-3 电解装置示意图

一个不能自发进行的氧化还原反应,可通过外加直流电,强制该反应进行,这个过程叫电解。电解的实质是把电能转化为化学能。完成电解的装置叫电解池(图 3.3-3)。在电解池中,与直流电源负极相连的电极称为阴极,与直流电源正极相连的电极叫阳极。电解时,阴极发生还原反应,阳极发生氧化反应。例如,以石墨作电极材料,电解  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CuCl}_2$  溶液。

阴极  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  被还原

阳极  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  被氧化

这里请注意,根据标准电极电位:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0.34 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.36 \text{ V}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  不可能氧化  $\text{Cl}^-$ , 电解过程是利用外加直流电,强迫电化学反应按人们指定的方向进行。

#### 1. 决定电解产物的一般规律

电解的总的规律如下。

- ① 电解时,电解池中正离子向阴极移动,负离子向阳极移动。
- ② 在阴极附近的电解质中,实际电极电位最高的电对中的氧化态物质,最易得到电子,通

常首先在阴极放电,得到电子而被还原。在阳极附近的电解物质中,实际电极电位最低的电对中的还原态物质最易失去电子,通常首先在阳极放电,失去电子而被氧化。

③电解液为水溶液时,必须考虑水溶液中  $H^+$  和  $OH^-$  的放电。同时也应考虑到过电位对其实际放电电位的影响。由于  $O_2$  和  $H_2$  的电化学极化作用产生过电位,使  $E_{H^+/H_2}$  电极电位更负,  $E_{O_2/OH^-}$  电极电位更正,阻碍了  $H^+$ 、 $OH^-$  在阴极和阳极放电。而对于金属离子在电极上放电时,过电位影响很小,可忽略不计。

## 2. 电解产物的确定

### (1) 阳极产物的析出次序

①若用金属包括  $Cu$ 、 $Ag$  等作阳极材料,在电解时,阳极上首先发生的是作为阳极板的金属失去电子,变成金属离子进入溶液,这一过程称为阳极溶解。 $Pt$ 、 $Au$  是惰性金属,一般不发生阳极溶解。

②若阳极用惰性电极(如  $Pt$ 、石墨)等作电极板,溶液中简单负离子(如  $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$  等)将先于  $OH^-$  离子在阳极上失去电子形成单质析出。

③若溶液中只有含氧酸根离子(如  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  等),则水溶液中  $OH^-$  离子将在阳极放电,析出  $O_2$ 。

### (2) 阴极产物析出的次序

①在阴极,导电电极材料不参与反应,因此,首先是电极电位代数值大于零的电对中的金属离子如  $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$  等得到电子,形成单质。

②若溶液中只有电极电位代数值小于零的电对中的金属离子(即活泼金属离子),如  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等,则水溶液中  $H^+$  离子可能优先得到电子而析出氢气。但要考虑相应离子与  $H^+$  离子的实际浓度,及  $H^+$  在电极上放电的过电位,通过能斯特方程具体计算,才能确定。例如镀锌、镀镍时,在阴极是  $Zn^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  得电子,析出  $Zn$ 、 $Ni$ 。

## 3.3.8 金属腐蚀与防护

### 1. 金属的电化学腐蚀

金属腐蚀有多种原因和不同的特征,其中最为普遍也是最具重要性的是电化学腐蚀。当金属与电解质溶液接触时,形成与原电池原理相同的腐蚀电池,自发发生电化学反应而使金属材料或制品变质损坏受到腐蚀,这种腐蚀即称为电化学腐蚀,由于电化学腐蚀无处不在,时时都在发生,难以根本杜绝,危害甚大,因此是研究金属腐蚀与防护的首要方向。腐蚀电池中发生氧化反应的极叫阳极(对应原电池的负极),发生还原反应的极为阴极(对应原电池的正极)。

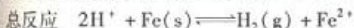
### 2. 电化学腐蚀的主要类型

#### (1) 析氢腐蚀

钢铁制品在酸性较强的环境中,易发生析氢腐蚀,其反应如下:



阴极( $FeC_2$ , 铁炭体)  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$  (氢的析出),由于  $H^+$  被还原成  $H_2$  析出,使阴极附近有多余的  $OH^-$  离子存在。



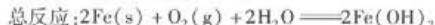
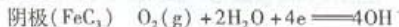
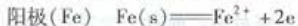
$\text{Fe}^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  被空气氧化为  $\text{Fe(OH)}_3$ , 然后部分脱水变成  $\text{Fe}_2O_3$ ,

(铁锈)。

在这类腐蚀过程中,有  $H_2$  析出,故称析氢腐蚀。

### (2) 吸氧腐蚀

钢铁制品在酸性不强、近中性的环境中,一般发生吸氧腐蚀。其反应如下:

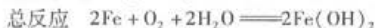
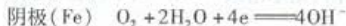
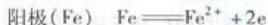


$\text{Fe(OH)}_2$  进一步被空气中的  $\text{O}_2$  氧化成  $\text{Fe(OH)}_3$ , 部分脱水后变成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (铁锈)。

这类腐蚀过程中有  $\text{O}_2$  参与,需从空气中吸入氧气,故称吸氧腐蚀。

### (3) 差异充气腐蚀(浓差腐蚀)

差异充气腐蚀是吸氧腐蚀的一种,它是因为在钢铁表面氧气分布不均匀引起的吸氧腐蚀。埋得较深的部位  $\text{O}_2$  浓度小( $\text{O}_2$  分压低),电极电位比较低,作为腐蚀阳极,Fe 发生阳极溶解而被腐蚀。接近大气的浅部, $\text{O}_2$  浓度较大, $\text{O}_2$  被还原成  $\text{OH}^-$ 。反应式如下:



同样, $\text{Fe(OH)}_2$  进一步被氧化成  $\text{Fe(OH)}_3$ , 并进一步脱水变成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 例如埋在土中的钢铁部件,由于空气扩散困难,靠近空气的暴露部位其附近水层中溶解的  $\text{O}_2$  浓度要比埋得较深部位处大,常发生差异充气腐蚀。其腐蚀部位在深埋土中的非暴露空气部位,铁锈则在暴露空气处堆积( $\text{OH}^-$  多处)。

在常温下,钢铁腐蚀以电化学腐蚀为主,在电化学腐蚀中,通常以吸氧腐蚀为主。

## 3. 金属腐蚀的防护方法

### (1) 改善金属的性质

组成合金,如含铬不锈钢。

### (2) 在金属表面形成保护层

①在金属表面进行电镀、热涂,覆盖较稳定的金属如 Zn、Cr、Cu 等。

②对金属表面进行磷化钝化处理,形成耐腐蚀层,如磷酸盐致密氧化膜。

③在金属表面涂漆或镀高分子膜。

### (3) 应用缓蚀剂法

在腐蚀介质中加入缓蚀剂,以防止或显著延缓腐蚀,缓蚀剂有  $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (六次甲基四胺又称乌洛托品)等。

### (4) 电化学保护法

电化学保护法是应用电化学原理达到或减缓腐蚀以保护金属的目的。常用阴极保护法,它又可分为牺牲阳极法和外加电流阴极保护法。

①牺牲阳极法:借助外加阳极(较活泼金属如 Zn 等),人为组成腐蚀电池,让外加阳极在电化学腐蚀中被腐蚀掉用以保护作为阴极的金属。例如,在海洋中行驶的轮船,通常把 Zn 板放在外甲板上,在海水中发生电化学腐蚀时,被腐蚀的是作为阳极的锌板,而使铁板被保护下来,这里用的 Zn 板即为“牺牲阳极”。

②外加电流阴极保护法:将需保护的金属构件(如输油管道、输气管道等),与外电源负极

相连,不断外加很小的直流电,使其保持为阴极,而另用一些废铁桩作为阳极,这样发生电化学腐蚀时,被腐蚀的总是废铁组成的阳极,而使作为阴极的金属制件得到保护,这种方法即称为外加电流阴极保护法。

### 3.4 化学反应速率与化学平衡

要求:关于化学反应动力学方面,要求了解化学反应的进度及化学反应速率的表示方法,了解影响反应速率的因素(反应物浓度、反应温度、催化剂对反应速率的影响)。正确理解反应速率常数、质量作用定律、反应活化能、基元反应及反应速率决定步骤等基本概念。掌握判断和测定反应速率的方法,能应用阿伦尼乌斯公式计算不同温度下反应速率常数的变化。

关于化学反应热力学方面,要了解化学热力学研究的内容与特点、体系和环境、状态和状态函数等基本概念,了解指定状态、平衡状态及标准状态的区别,掌握热化学方程式的写法。正确应用分压定律计算混合气体中指定组分气体的分压。了解  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $\Delta_r G_m^\ominus$  等热力学基本函数的概念及彼此的区别,了解用热力学函数变化判别化学反应方向的方法。

关于化学平衡部分,应了解化学平衡及平衡常数的物理意义,了解化学平衡常数的一般表示式、平衡常数的求算方法及影响平衡常数的主要因素,了解浓度平衡常数与标准平衡常数的区别及各自的求算方法。掌握平衡移动的规则及有关平衡常数的计算。

#### 3.4.1 化学反应速率

##### 1. 化学反应的进度与反应速率的表示方法

化学反应速率就是指化学反应的快慢。通常可用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示化学反应的速率  $v$ :

$$v_{\text{平均}} = -\Delta c_{\text{反应物}}/\Delta t$$

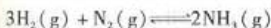
$$\text{或 } v_{\text{平均}} = \Delta c_{\text{生成物}}/\Delta t$$

由于反应物或生成物的浓度随反应的进行不断变化,其反应速率也是不断变化的。因而用上述公式表示的反应速率  $v$ ,实际上是在某一段时间  $\Delta t$  内的平均速率。对于指定时刻的瞬时速率则可用下式表示:

$$v_{\text{瞬时}} = -dc_{\text{反应物}}/dt$$

$$\text{或 } v_{\text{瞬时}} = dc_{\text{生成物}}/dt$$

用反应物或生成物的浓度随时间的变化率来表示的化学反应速率比较直观,但有严重的局限性:当反应物与生成物的化学计量数<sup>①</sup>不是1时,选用不同的反应物或生成物作为测量标准,就会得出不同的  $v$  值,即在相同条件下,同一反应具有不同的反应速率。例如:



$$\text{以 H}_2 \text{ 的浓度变化为准,得 } v_{\text{H}_2} = \frac{-\Delta c_{\text{H}_2}}{\Delta t}$$

$$\text{以 N}_2 \text{ 的浓度变化为准,得 } v_{\text{N}_2} = \frac{-\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta t}$$

<sup>①</sup> 化学计量数就是化学反应方程式中物质前面的系数(化学反应系数)。



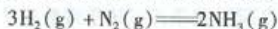
以  $\text{NH}_3$  的浓度变化为准, 得  $v_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta c_{\text{NH}_3}}{\Delta t}$

因  $|\Delta c_{\text{H}_2}| : |\Delta c_{\text{N}_2}| : |\Delta c_{\text{NH}_3}| = 3 : 1 : 2$ , 所以

$$v_{\text{H}_2} : v_{\text{N}_2} : v_{\text{NH}_3} = 3 : 1 : 2$$

为了避免这样的麻烦, 国际纯粹及应用化学会建议改用化学反应进度随时间的变化来表示化学反应的速率。

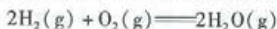
定义: 在化学反应某一阶段中任何一种反应物或生成物的量的变化  $\Delta n$  ( $dn$ ) 与其化学计量数  $\nu$  之商为该化学反应的反应进度  $\xi$ , 其单位是 mol。对于反应



$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{-3} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{2}$$

由于在反应中, 反应物是减少的, 其  $\Delta n$  为负值, 而生成物是增加的, 其  $\Delta n$  为正值。因此在计算反应进度时, 规定反应物的  $\nu$  取负值, 生成物的  $\nu$  取正值。

下面举例说明化学进度的概念及其表示方法:



假定当上述反应进行到反应进度  $\xi$  时, 消耗掉 1.0 mol 的  $\text{H}_2(\text{g})$ , 即  $\Delta n_{\text{H}_2} = -1.0$  mol, 则按反应方程式可以推知同时消耗掉的  $\text{O}_2(\text{g})$  的量应为 0.5 mol, 即  $\Delta n_{\text{O}_2} = -0.5$  mol, 而同时生成了 1.0 mol 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 即  $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$  mol, 按反应进度的定义可求算  $\xi$ :

$$\xi = \Delta n_{\text{H}_2} / \nu_{\text{H}_2} = \frac{-1.0 \text{ mol}}{-2} = 0.5 \text{ mol}$$

或 
$$\xi = \Delta n_{\text{O}_2} / \nu_{\text{O}_2} = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} / \nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.0 \text{ mol}}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

由此可知, 对于任何反应, 在任何指定的反应进度, 不管以任何反应物或生成物作测量标准, 得出的  $\xi$  值是相同的。因此, 用化学反应进度随时间的变化率来表示化学反应速率  $\xi$ , 将不随测量标准不同而不同。

$$\dot{\xi} = \Delta \xi / \Delta t \quad \text{或} \quad \dot{\xi} = d\xi / dt$$

现在国际上已通用这种反应速率表达式。

## 2. 影响化学反应速率的因素

### (1) 反应物浓度对反应速率的影响

化学家总结出了化学反应速率与反应物浓度间的关系, 称为质量作用定律, 即化学反应的速率与反应物浓度一定方次的幂成正比。例如, 对于反应  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow d\text{D} + e\text{E}$  而言, 反应速率  $v$  可表示为

$$v = kc_{\text{A}}^x \cdot c_{\text{B}}^y \quad (3.4-1)$$

式 3.4-1 称为质量作用定律表达式, 亦称为化学反应速率方程式。式中  $c_{\text{A}}$ 、 $c_{\text{B}}$  为反应物 A、B 的浓度。 $k$  称为反应速率常数, 其物理意义是当反应物的浓度都等于  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 该反应的速率大小。它表征了一个化学反应, 在反应速率方面的本质特征。对于指定的化学反应而言,  $k$  为一个条件常数。 $k$  值与反应物浓度无关, 而与温度及催化剂等因素有关。

反应速率方程式中,反应物浓度项的指数  $x, y, \dots$ , 一般不等于相应的反应物 A、B 的化学计量数  $a, b$ 。反应物浓度项指数的总和  $(x+y)$  值称为反应的级数。若  $x+y=2$ , 则为二级反应。

通常  $x, y$  的值是通过实验求出的, 可以等于 0 或整数, 也可以是小数(或分数)。反应级数不同, 表示反应速率与各反应物浓度的定量关系不同。

当反应为一步完成的简单反应时, 该反应称为基元反应, 其反应速率方程式中浓度项的指数才等于相应的化学计量数。即只有基元反应  $aA + bB \rightarrow dD + eE$ , 其反应速率方程式才能写作:  $v = kc_a^a \cdot c_b^b$ 。

因此, 通过实测反应的  $x, y$ , 并与  $a, b$  相比较, 就可以判断某一化学反应是否属基元反应。

大多数反应都是由多步基元反应组成的复杂反应。复杂反应的每步可单独按基元反应处理, 按反应化学计量数直接写出速率方程式中相关浓度项的指数。在实际的复杂反应中, 各分步反应中速率最慢的一步, 决定了整个反应的速率, 称为反应速率的决定步骤。当人们在实践中希望加快某反应的速率时, 首先应该设法提高反应速率决定步骤的速率。

### (2) 温度对反应速率的影响

化学反应速率通常随温度升高而增大, 但不同的反应增大的程度不同。这是因为化学反应速率常数  $k$  随温度升高而变大的缘故。阿伦尼乌斯公式表明了反应速率常数  $k$  随温度  $T$  变化的定量关系, 即

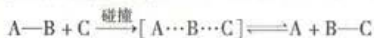
$$\lg k = A - \frac{B}{T}$$

式中  $A$  和  $B$  为两个常数, 可由实验求得。进一步研究表明常数  $B$  与反应的活化能  $E_a$  有关。故阿伦尼乌斯公式可改写为

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (3.4-2)$$

即  $B = \frac{E_a}{2.303R}$ 。  $R$  为气体常数, 其值取  $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。利用式 3.4-2, 可由两个不同的温度  $T_1, T_2$  时的速率常数  $k_1, k_2$ , 求得  $E_a$ 。亦可由某一温度时的反应速率常数及活化能  $E_a$  求算另一温度时的速率常数。

活化能  $E_a$  实质上代表了反应物分子发生反应时所必须首先克服的能垒。现代化学反应速率理论认为, 化学反应的历程可以描述为: 具有足够能量的反应物分子, 在运动中相互接近, 发生碰撞, 有可能生成一种活泼的不稳定的过渡态, 通常称为活化络合物或活性中间体, 而后, 活化络合物再分解形成生成物:



具有足够能量的反应物      活化络合物      生成物

按照气体分子运动理论可知, 在任何温度下反应体系中所有分子的能量总是高低不等的。这中间永远只有一部分能量足够高的分子, 才可能在相互碰撞时引起化学变化, 人们把这种碰撞称为有效碰撞。把那些具有足够高能量、能发生有效碰撞及化学变化的分子称为活化分子。活化分子所具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差就是活化能。如果一个反应的活化能很小, 那么反应物只需从环境中吸收少量的能量(如热和光), 即能克服活化能。从定量式 3.4-2 也可以看出, 在指定温度下,  $E_a$  越大, 反应速率常数越小, 反应速率也越小。

### (3) 催化剂对化学反应速率的影响

在工业合成氨反应中要采用铁催化剂,实验室中分解  $\text{KClO}_3$  制  $\text{O}_2$  需加  $\text{MnO}_2$  作催化剂,植物叶子发生光合作用必须要有叶绿素作催化剂等等。催化剂是能增加反应速率而本身的组成、数量及化学性质在反应前后保持不变的物质。催化剂所起的作用称为催化作用。催化作用的本质是改变了反应的途径,生成了新的活性中间体,因而降低了反应的活化能,使反应速率增加。

催化剂的应用不仅可以提高化学反应速率,缩短反应周期,提高产品收率,降低成本,而且可以抑制副反应,提高产品纯度和质量。人们研究各类化学反应速率的特征和影响因素,很重要的目的就是为寻找合适的催化剂,进而控制反应速率,为人类服务。

## 3.4.2 化学热力学简介

### 1. 化学热力学的基本概念

#### 1) 化学热力学的研究内容与方法特点

热力学是研究热和其他能量形式间转换规律的科学。运用热力学基本原理来研究化学现象以及与化学变化相关的物理现象,探索化学变化与能量传递、能量转换间的关系及其变化规律,并用以判断化学变化的方向,这样一门科学就称为化学热力学。

化学热力学是以热力学第一定律、热力学第二定律及热力学第三定律为基础发展起来的。热力学的基本定律是从大量实验事实中总结归纳出来的,有着牢靠的实验基础,是物理化学中最基本的原理。它的方法论具有高度的可靠性和普遍性。热力学的研究对象是大量分子的集合体,其方法论具有统计意义。它只反映大量分子的平均行为,而不适用于个别分子的个体行为。热力学只注意某个变化造成的实际结果,而不考虑变化经过的具体途径。只考察体系宏观状态的变化,而不研究这种变化是如何发生的微观机理。化学热力学只能对发生的现象之间的联系作宏观的了解,而不能对其本质作微观的说明。因此,热力学只能告诉我们,在某种条件下,某个化学变化能否发生,如能发生反应,结果如何,能进行到什么程度,但不能告诉我们完成这些变化所需的时间,也不能说明化学变化的根本原因及其经历的具体过程。后面两个问题是化学动力学研究的内容。

#### 2) 体系和环境

在化学中,把研究对象叫做体系,把体系外的一切,叫做环境。如果体系与环境之间,既有物质交换,又有能量交换,这种体系称为敞开体系。如果体系与环境之间没有物质交换,只有能量交换,这种体系称为封闭体系。如果体系与环境之间,既没有物质交换,又没有能量交换,这种体系称孤立体系。

#### 3) 状态和状态函数

用热力学研究或描述一个体系,必须先确定体系的状态。当体系处于某一种状态时,其一系列性质都随之确定,如体系的组分,每种组分物质的量、温度、压力、体积、密度及各组分的聚集状态等也都是确定的。当体系的这些性质中有一种或几种发生了变化,那么体系的状态也就随之由一种状态改变到另一种状态。反之亦然。当体系的状态发生变化时,体系的性质中必然有些性质会发生变化。也就是说,体系的这些性质可以看做是体系所处的状态的函数,只随状态变化。因此,人们把体系的这类性质称作“状态函数”。

凡是属于状态函数的各种物理量(如体系的组分、每种组分物质的量、浓度、压力和温度

等)的值,皆是由体系的实际状态所确定的,也仅仅随体系状态而变化。当体系由始态(状态 0)变到终态(状态  $i$ )时,相应的任何一种状态函数(以  $x$  代表)将发生相应的变化,由  $x_0$  变到  $x_i$ ,其改变量  $\Delta x = x_i - x_0$  的大小,只取决于变化的始态与终态,而与变化的实际过程、变化所经历的具体途径无关。只要始态和终态是确定的,那么体系的任何一项具有状态函数特征的性质  $x$  的改变量  $\Delta x$ ,也就是个确定值。而不管体系实际上经历什么样的途径完成这一变化过程,  $\Delta x$  都是相同的。

例如,若某个由  $\text{H}_2\text{O}$  组成的体系,由始态(1 mol, 298 K, 100 kPa, 1 dm<sup>3</sup>)变到终态(1 mol, 348 K, 100 kPa, 1 dm<sup>3</sup>)作为状态函数之一的温度  $T$  的变化值  $\Delta T = 348 \text{ K} - 298 \text{ K} = 50 \text{ K}$ ,只要上述始态、终态被确定了,那么这个  $\Delta T$  的值也就随之确定了,而不管体系实际上是经过什么样的途径来完成这一变化。其  $\Delta T$  总是同一值。比如,体系可以从 298 K 直接加热到 348 K;也可由 298 K 降温到 278 K 再升温到 348 K;也可以先从 298 K 加热到 388 K,再降到 348 K,等等。还有很多可能的变化途径,但只要始态的温度与终态的温度指定为 298 K 和 348 K,则不管体系实际经过什么途径完成这一变化,其  $\Delta T$  总是等于 50 K。

由此,在热力学研究中,计算化学变化中任何一个状态函数的变化时,只要确定了始态和终态,就可借助任何设定的途径,从始态变到终态,并进行相应的热力学计算。而不必顾及变化的实际过程是如何完成的,是否与设计的过程相同。

#### 4) 指定状态、平衡状态与标准状态

在进行热力学研究及计算中,必须明确分清指定状态、平衡状态与标准状态。

##### (1) 指定状态

指定状态是人为设定的或实际存在的任何一个确定的状态,在化学变化过程中,变化开始前体系的实际状态(始态)以及反应完成后体系的实际状态(终态)或反应进行到某一阶段(某一进度)时体系的可能状态(中间态、过渡态)等已知状态,都可以是指定状态。对某一化学反应,常可指定其反应物为始态,生成物为终态。

##### (2) 平衡状态

平衡状态是体系中发生的某个化学变化过程或其他热力学过程达到平衡时的状态。对于指定的过程,在指定的条件下,其平衡状态是确定的,并不因起始状态的不同而改变。

##### (3) 标准状态

标准状态是为了便于计算而人为设定的一种参比状态。这是一种假想的状态,一种统一的比较标准,并不一定是真实存在的。实际存在的真实状态,大部分都不是标准状态。热力学对标准状态的定义如下。

- ① 对气体物质而言,当其分压为 100 kPa 时,该气体即处于标准状态。
- ② 对纯液态、纯固态物质而言,当其处于 100 kPa 压力下,该纯液态、纯固态物质即处于标准状态。
- ③ 对溶液而言,当溶质的浓度为 1 mol · dm<sup>-3</sup> 时,该溶质处于标准状态。
- ④ 对于任何一体系而言,当其中所有组份物质都处于标准状态时,该整个体系即处于标准状态。

⑤ 热力学在标准状态的规定中,并未规定统一的温度标准。因此,标准态的温度是可以任意选定的,实际上每个温度都存在一个标准态(可用标注  $T$  说明)。国际纯粹及应用化学会推荐用 298.15 K 作参比标准,因此,若不特别指明标准态温度,则通常是指 298.15 K(或 298

K)。

综上所述,热力学标准状态的主要标志为

$$p_i = p^\ominus = 100 \text{ kPa}$$

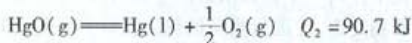
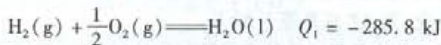
$$c_i = c^\ominus = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

对于任何体系而言,其标准状态总是确定的,而不管该体系实际处于什么样的状态。

## 2. 热化学方程式

化学反应过程中,除发生物质的变化外,还伴随各种形式的能量变化,通常是化学能和热能之间的转换。化学反应中所放出或吸收的热量称为热效应,或称反应热,用符号  $Q$  表示。规定吸热反应的反应热为正值( $Q > 0$ ),放热反应的反应热为负值( $Q < 0$ )。反应热的单位为千焦(kJ)。

当化学方程式不仅标明物质的变化,而且还标明反应的热效应,则称为热化学方程式。例如



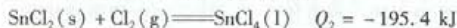
在书写热化学方程式时,必须注意以下几点。

①化学式前的系数表示该物质的量,可以是整数,也可以是分数。因此,  $-285.8 \text{ kJ}$  是  $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$  和  $\frac{1}{2} \text{ mol O}_2(\text{g})$  化合生成  $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$  时的反应热。

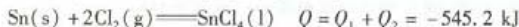
②反应热和物质的聚集状态有关,所以在书写热化学方程式时,要标明物质的聚集状态。在上述反应实例中,如果生成物  $\text{H}_2\text{O}$  呈气态,则反应放出的热量将减少。这是因为液态  $\text{H}_2\text{O}$  变成气态的  $\text{H}_2\text{O}$  要吸收热量( $\text{H}_2\text{O}$  的汽化热为  $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

③反应热和反应温度、压力等条件也有一定关系,但通常影响不大。反应如在  $298 \text{ K}$ 、 $100 \text{ kPa}$  下进行,则称为标准反应热。上列实例中的反应热数值都是标准反应热。

④如果一个反应可以看成是两个或更多反应之和,则总反应的反应热必然是各分步反应的反应热之和。这称为盖斯(Hess)定律。例如下列反应

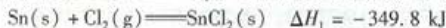


将两式相加,可以得到下列热化学方程式



应用盖斯定律可从理论上计算一些难于直接测定的反应热。

⑤按化学热力学的表示方法,可用热力学函数(焓,  $H$ )的变化来表示化学反应的热效应,一切在敞开体系中进行的化学反应,都可看做是在恒压(大气压力)下进行的,其反应热正好等于反应的焓变  $\Delta H$ ,即  $\Delta H = Q_p$ 。由此上述热化学方程式可以写成另一种等价的形式,即



## 3. 混合气体中组分气体的分压力 气体分压定律

在实际工作中常遇到两种不同或多种不同气体所组成的气体混合物。例如,空气可看做

是由氧气、氮气等组成的混合物。把不同气体混合在一起,如果它们不起化学作用(或反应已达到平衡),分子之间的引力又可以忽略,则它们就互不干扰,如同单独存在一样,各自分别对器壁施加压力。某一组分气体对器壁所施加的压力叫做该气体的分压力,它等于该气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压之和。这称为分压定律。如用  $p$  表示混合气体的总压,用  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$ 、 $\dots$  表示混合气体中 A、B、C 等组分气体的分压,则分压定律可用下述数学式表达

$$p = p_A + p_B + p_C \dots \quad (3.4-3)$$

若混合气体由 A、B 两种气体组成,其量分别为  $n_A$ 、 $n_B$ ,  $V$  为混合气体的体积,根据气体状态方程式可得

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT$$

混合气体的总压力为

$$p = p_A + p_B = \frac{n_A + n_B}{V} RT$$

设  $n$  为混合气体的总量,即  $n = n_A + n_B$ ,则上式可写成

$$p = \frac{n}{V} RT$$

由此可见,气体状态方程不仅适用于单组分的气体,也适用于多组分混合气体的每个组分。

将上述关系稍加整理即得

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n} \text{ 或 } p_A = p \frac{n_A}{n}$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} \text{ 或 } p_B = p \frac{n_B}{n}$$

混合气体中某组分气体的量与混合气体总量之比,称为该组分气体的摩尔分数。用  $x$  表示,  $x_A = \frac{n_A}{n}$ ,  $x_B = \frac{n_B}{n}$  分别为组分 A、B 的摩尔分数,则可得到混合气体中任一指定组分  $i$  气体的

分压力  $p_i$  与总压力  $p$  及该组分的摩尔分数  $x_i$  间的关系式:

$$p_i = px_i \quad (3.4-4)$$

直接测量分压是较困难的。而测定某一组分的摩尔分数及混合气体的总压力较方便,这样便可计算出该组分的分压。

在许多情况下,也可以测得各组分气体的体积分数,再进而求其分压力。各组分气体单独存在于混合气体所处的温度与压力下,占有的体积称为组分气体的分体积,每种组分气体的分体积与混合气体总体积之比即为该组分气体的体积分数。由气体状态方程式可以推导出,混合气体中任一组分气体的体积分数与摩尔分数的数值是相等的。

**【例 3.4-1】** 已知某丁烷 ( $C_4H_{10}$ ) 气中含有 1% (质量比) 的硫化氢 ( $H_2S$ ) 气体。测得该混合气在 298 K 时的总压力为 101 kPa。求混合气体中硫化氢气体的分压。

解: 取 1 kg 混合气体来考虑, 设其中所含丁烷与硫化氢的量分别为  $n_{(C_4H_{10})}$  和  $n_{(H_2S)}$ , 则

$$n_{(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{1\,000\text{ g} \times (1 - 1\%)}{58.1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17.0\text{ mol} \quad (M_{(\text{C}_4\text{H}_{10})} = 58.1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n_{(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1\,000\text{ g} \times 1\%}{34.1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.293\text{ mol} \quad (M_{(\text{H}_2\text{S})} = 34.1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

故  $\text{H}_2\text{S}$  气体在混合气中占的摩尔分数为

$$x_{(\text{H}_2\text{S})} = (0.293\text{ mol}) / (17.0\text{ mol} + 0.293\text{ mol}) = 1.69 \times 10^{-2}$$

所以  $\text{H}_2\text{S}$  气体的分压为

$$p_{(\text{H}_2\text{S})} = x_{(\text{H}_2\text{S})} \cdot p = 1.69 \times 10^{-2} \times 101\text{ kPa} = 1.71\text{ kPa}$$

答:该混合气体中硫化氢气体分压为 1.71 kPa。(注意:用分压定律求算组分气体分压时,必须用组分的摩尔分数  $x_i$  求算,而不能简单用组分的质量百分比求。)

**【例 3.4-2】** 取  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$  等 4 种组分的混合气体  $1.000\text{ dm}^3$ , 压力为 101.325 kPa, 先用  $\text{NaOH}$  吸收其中的  $\text{CO}_2$ , 吸收后气体的体积减小到  $0.971\text{ dm}^3$ 。再用焦性没食子酸溶液吸收  $\text{O}_2$ , 剩余气体的体积为  $0.960\text{ dm}^3$ 。再用浓硫酸吸收  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 最后剩下的气体体积为  $0.632\text{ dm}^3$ 。试计算各组分气体的摩尔分数及分压力。

解:按题意可求出

$$\text{CO}_2\text{ 的分体积为 } V_{\text{CO}_2} = 1.000\text{ dm}^3 - 0.971\text{ dm}^3 = 0.029\text{ dm}^3$$

$$\text{O}_2\text{ 的分体积为 } V_{\text{O}_2} = 0.971\text{ dm}^3 - 0.960\text{ dm}^3 = 0.011\text{ dm}^3$$

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{ 的分体积为 } V_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.960\text{ dm}^3 - 0.632\text{ dm}^3 = 0.328\text{ dm}^3$$

$$\text{H}_2\text{ 的分体积为 } V_{\text{H}_2} = 0.632\text{ dm}^3$$

故各组分气体的摩尔分数(等于体积分数)为

$$x_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} / V = \frac{0.029\text{ dm}^3}{1.000\text{ dm}^3} = 0.029$$

$$x_{\text{O}_2} = V_{\text{O}_2} / V = \frac{0.011\text{ dm}^3}{1.000\text{ dm}^3} = 0.011$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_4} = V_{\text{C}_2\text{H}_4} / V = \frac{0.328\text{ dm}^3}{1.000\text{ dm}^3} = 0.328$$

$$x_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2} / V = \frac{0.632\text{ dm}^3}{1.000\text{ dm}^3} = 0.632$$

故各组分气体的分压为

$$p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot p = 0.029 \times 101.325\text{ kPa} = 2.94\text{ kPa}$$

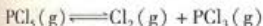
$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p = 0.011 \times 101.325\text{ kPa} = 1.12\text{ kPa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p = 0.328 \times 101.325\text{ kPa} = 33.3\text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \cdot p = 0.632 \times 101.325\text{ kPa} = 64.0\text{ kPa}$$

答:此混合气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$  的摩尔分数分别为:0.029、0.011、0.328、0.632; 它们的分压分别为 2.94 kPa、1.12 kPa、33.3 kPa 及 64.0 kPa。

对于含有气体成分的化学反应体系而言,只要该反应已达平衡,则平衡体系中的任一气体组分的压力将不再随时间改变(因为任何平衡体系中,任一平衡组分的平衡浓度或平衡压力都是定值,不随时间改变),这些组分气体间就相当于混合气体一样,同样适用气体分压定律。例如,对于反应



而言,当其达到平衡后,各组分气体的分压可求:

$$p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{PCl}_3} = p, \quad p_{\text{PCl}_5} = x_{\text{PCl}_5} p, \quad p_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} p, \quad p_{\text{PCl}_3} = x_{\text{PCl}_3} p$$

$$n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{PCl}_3} = n, \quad x_{\text{PCl}_5} = n_{\text{PCl}_5} / n, \quad x_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} / n, \quad x_{\text{PCl}_3} = n_{\text{PCl}_3} / n$$

#### 4. 重要的热力学函数

##### 1) 热力学能 $U$

体系内部所具有的一切能量的总和,称为体系的热力学能,以前称为内能。体系热力学能是体系的一种本质特征,属于状态函数。体系在任何指定状态下的热力学能的绝对值无法求得,但当体系发生变化时,变化前后热力学能之差  $\Delta U$  却是可以测求的。如果体系由状态(1)(其热力学能为  $U_1$ ),变化到状态(2)(其热力学能  $U_2$ ),在此过程中体系从环境中吸热  $Q$ (热力学规定,体系从环境吸热, $Q$ 取正值,体系向环境放热, $Q$ 取负值),同时对环境做功  $W$ (热力学规定,体系对环境做功  $W$ 为正值,环境对体系做功, $W$ 取负值),则按照能量守恒原则,有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (3.4-5)$$

这就是化学热力学第一定律的表达式。

##### 2) 化学反应的热效应 $Q$ 与焓 $H$

###### (1) 化学反应的热效应

许多化学反应都伴随着放热或吸热,称为化学反应的热效应,也称为化学反应的反应热。如果化学反应是在恒压条件下进行的,则反应的热效应称为恒压热效应。许多化学反应都是在大气压力下进行的,在反应或变化过程中,大气压的变化很小,可认为是恒定不变的。因此,这些化学反应都可看做恒压反应,相应的热效应都是恒压热效应,通常用  $Q_p$  表示。若化学反应是在一个固定的容器中进行的,则为恒容反应,其相应的热效应为恒容热效应,通常用  $Q_v$  表示。

###### (2) 焓 $H$ 与焓变 $\Delta H$

设体系经过一个恒压变化,由状态 1( $U_1, p_1, V_1$ )变化到状态 2( $U_2, p_2, V_2$ ),并假定在变化过程中,体系不做非膨胀功,即体系在变化过程中,除因体积变化而做功外,不做其他任何功。

$$W = p_2 V_2 - p_1 V_1 = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p \Delta V$$

$$Q = Q_p$$

按能量守恒原则,代入式 3.4-5 得

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W = Q_p - p \Delta V$$

所以  $Q_p = \Delta U + p \Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$

令  $H = U + pV$ ,  $H$  称为焓,是由人们设定的一个热力学函数,既然  $U$  和  $p, V$  都是状态函数,由它们组合而成的  $H$  也必然是状态函数。

因为  $H_1 = U_1 + p_1 V_1, H_2 = U_2 + p_2 V_2$ , 所以

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (3.4-6)$$

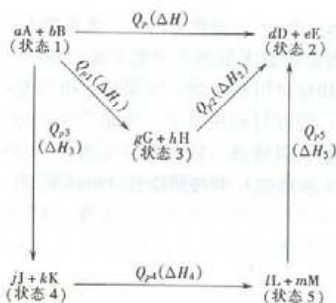
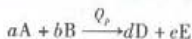
$\Delta H$  代表了体系由状态 1 变化到状态 2 时,其焓值的变化,称为体系的焓变。只要状态 1 和状态 2 确定,  $\Delta H$  的值也随之确定,并可用在状态 1 到状态 2 之间的恒压变化过程的热效应来衡量。如果指定某一反应的反应物为始态(状态 1),而指定其生成物为终态(状态 2),则  $\Delta H = H_2 - H_1$ , 就是该反应的焓变,数值上等于该反应的恒压反应热。因此,任何一个化学变化



所引起的体系焓变  $\Delta H$ , 只取决于体系变化前后的状态, 而与具体变化的途径无关。

早在 1840 年, 俄国化学家盖斯 (Hess) 根据大量实验事实总结出: 在恒压条件下, 不管化学反应是一步完成, 还是分几步完成, 其反应的热效应总是相同的, 这就是著名的盖斯定律。

根据盖斯定律, 对于化学反应:



只要反应物 (状态 1) 和产物 (状态 2) 确定, 则不管反应过程如何, 实际经过几步完成, 实测或计算得到的反应热  $Q_p$  的值总是相同的, 如图所示。

所以  $\Delta H = (H_2 - H_1) = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$= \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$Q_p = \Delta H = Q_{p1} + Q_{p2} = Q_{p3} + Q_{p4} + Q_{p5}$$

显然, 盖斯定律的结论实际上与焓变的状态函数性质是一致的。

根据盖斯定律, 可以利用已知的反应热去求算一些未知或难以直接测定的反应热。

例如:  $2C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H} 2CO(g)$  这一反应的热效应  $\Delta H$  难以直接测得。但  $2C(s) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_1} 2CO_2(g)$ , 及  $2CO(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_2} 2CO_2(g)$ , 这两个反应的热效应  $\Delta H_1, \Delta H_2$  则是已知的。故可以利用盖斯定律, 由  $\Delta H_1, \Delta H_2$  计算  $\Delta H$  值:  $\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$ , 所以  $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

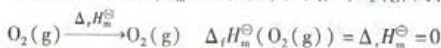
### (3) 反应的标准焓变与物质的标准生成焓

① 对于一个化学反应而言, 当参与反应的各种物质, 包括反应物和生成物, 都处于标准状态时, 化学反应的焓变即称为反应的标准焓变, 以  $\Delta_r H^\ominus$  表示。下标 “r” 表示化学反应, 上标 “ $\ominus$ ” 表示标准状态。(其他热力学函数也用同样方法标注)

任何一个化学反应的焓变不仅与反应体系所处的状态有关, 而且与反应过程中消耗的物质有关, 也就是与反应进度  $\xi$  有关。因此定义, 当化学反应进度为  $\xi = 1 \text{ mol}$  时, 化学反应的标准焓变为化学反应的标准摩尔焓变, 以  $\Delta_r H_m^\ominus$  表示, 右下标 “m” 代表相应的化学反应的进度为  $1 \text{ mol}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H^\ominus / \xi$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  的单位是  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

② 为了利用热力学规则方便地计算化学反应的焓变, 人们希望能知道参与化学反应的每种物质, 各自在指定条件下的焓值。但是焓的绝对值无法测得, 因此, 人们就设法通过比较, 测其相对值。物质的标准生成焓就是这个相对值。由稳定的单质生成单位量 (如  $1 \text{ mol}$ ) 的某种物质的反应的标准焓变, 被定义为该种物质的标准生成焓, 以  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示。左下标 f 表示生成焓, 右下标 m 表示生成物质的量为  $1 \text{ mol}$ 。  $\Delta_f H_m^\ominus$  的单位是  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

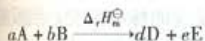
由物质的标准生成焓的定义可知, 稳定单质本身的标准生成焓必然为零 (因为始态与终态为同一个状态。故其  $\Delta_f H_m^\ominus$  必为零)。例如,  $O_2(g)$  的标准生成焓为



各种常见物质的标准生成焓, 已经实验测得, 在一般的理化手册中都可以查到, 使用起来十分方便。

### (4) 焓变的计算

对指定的反应



只要查表得到 A、B、D、E 的标准生成焓值,就可按下式计算反应标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$ :

$$\Delta_r H_m^\ominus = [d \cdot \Delta_f H_m^\ominus(D) + e \cdot \Delta_f H_m^\ominus(E)] - [a \cdot \Delta_f H_m^\ominus(A) + b \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B)] \quad (3.4.7)$$

### 3) 熵 S 与焓变 $\Delta S$

#### (1) 体系的混乱度与熵

任何体系都是由大量微观粒子组成的群体,体系内部的混乱程度或其微粒排列的有序性,是体系所处状态的一个重要特征。指定体系处于指定状态时,其混乱程度是确定的。而如果体系混乱度改变了,体系的状态也就随之发生相应的变化。这就表明,体系混乱度的变化具有状态函数的特征。

为了定量地描述体系的混乱度,人们引入了一个热力学函数——熵,用符号  $S$  表示。熵是描述、表征体系混乱度的函数,或者说熵是体系混乱度的量度。体系的混乱度越大,其熵值也越大,反之亦然。由于体系混乱度的变化具有状态函数的特性,所以熵也是一种状态函数。应该具有状态函数的一切特点。当体系由状态 1 变到状态 2 时,其熵值由  $S_1$  变到  $S_2$ ,体系的熵变  $\Delta S = S_2 - S_1$ ,仅取决于指定的始态和终态,而与变化的实际过程和经历的途径无关。

#### (2) 热力学第三定律与物质的规定熵

人们无法知道指定体系在指定状态时熵的绝对值,只能人为规定一个供比较的参考标准,进而求算熵的相对值。热力学第三定律给出了这样一个参比标准。热力学第三定律是在低温下研究凝聚体系的熵变的实验结果所推出的结论,第三定律的一个基本表述为:“不能用有限的步骤把一个物体的温度降到绝对零度”。而化学热力学中最普遍采用的表述为:“在绝对零度时任何纯物质的完整晶体的熵等于零。”这里有几个重要的限定性定语,首先指的是“纯物质”,表示物质纯净毫无杂质,这是一种在成分上的绝对“有序”。其次指的是“完整晶体”,即组成晶体的所有微粒都处于理想的晶格结点位置上,晶体内部不存在任何缺陷,这是一种在结构上的绝对“有序”。第三指的是“绝对零度”,此温度下,任何粒子的混乱运动都停止了。因此在绝对零度时任何纯物质的完整晶体应该是处于一种绝对有序的状态,也就是混乱度最低的状态,故其熵值为零。

用热力学方法,通过热力学测量,可以求得任何一种纯物质从绝对零度的完整晶体变到指定温度  $T$  这一过程的熵变:  $\Delta S(T) = S_T - S_0$ ,式中  $S_T$  为指定温度  $T$  时的熵值,  $S_0$  是绝对零度(始态)时的熵值。

因为  $S_0 = 0$ ,所以

$$S_T = \Delta S(T)$$

这就是说,用上述方法测得的熵变  $\Delta S(T)$ ,就等于被测物质在温度  $T$  时的熵值  $S_T$ ,  $S_T$  称为该物质的规定熵(以前也称作绝对熵)。

在标准状态下,1 mol 纯物质的规定熵,定义为该物质的标准摩尔规定熵,简称物质的标准熵。以  $S_m^\ominus(T)$  表示,单位是  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。常见物质在 298.15 K 时的标准熵可以从理化手册中查到。由此可进而求算一个化学反应或一个变化过程的熵变  $\Delta S$ 。但应注意任一稳定单质的规定熵与标准熵都不为零。

对于一个化学反应而言,可以把其反应物看做状态 1(始态,相应于  $S_{n1}$ ),将产物看做状态 2(终态,相应于  $S_{n2}$ ),则反应的熵变  $\Delta S = S_{n2} - S_{n1}$ 。

若反应物和产物都处于标准状态下,则反应的熵变为该反应的标准熵变。当反应的进度为 1 mol 时,反应的标准熵变即为反应的标准摩尔熵变,以  $\Delta_r S_m^\ominus$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据反应物与生成物的标准熵,可以计算反应的标准摩尔熵变。

对于反应  $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$  而言,有

$$\Delta_r S_m^\ominus(298) = [d \cdot S_m^\ominus(D) + e \cdot S_m^\ominus(E)] - [a \cdot S_m^\ominus(A) + b \cdot S_m^\ominus(B)] \quad (3.4-8)$$

#### 4) 吉布斯自由能 $G$

(1) 反应的标准摩尔吉布斯自由能变和物质的标准生成吉布斯自由能

许多实验事实表明,在自然界中各种物理、化学变化过程的发生与方向,至少受到两大因素的制约:一是体系的自发变化将使体系的能量趋于降低;二是体系的自发变化将使体系的混乱度增加。用热力学函数来表述,即体系的自发变化将向减小和增大的方向进行。基于这个事实,为了便于综合考虑上述两方面的因素,美国物理化学家吉布斯定义了一个新的热力学函数  $G$ ;  $G = H - TS$ ,称为吉布斯函数或吉布斯自由能。

由于  $H$ 、 $T$ 、 $S$  都是状态函数,因而  $G$  也是状态函数,具有状态函数的一切特征。

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 = (H - TS)_2 - (H - TS)_1 = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \Delta H - \Delta(TS) \end{aligned}$$

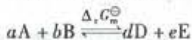
对于等温过程而言:  $T_2 = T_1 = T$ , 则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4-9)$$

式 3.4-9 称为吉布斯-亥姆霍兹公式。

当一个反应体系的所有物质都处于标准状态时,反应的吉布斯自由能变化,即为该反应的标准吉布斯自由能变。而当反应的进度为 1 mol 时,反应的标准吉布斯自由能变即定义为该反应的标准摩尔吉布斯自由能变。以  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在标准状态下,由最稳定的单质生成单位量(如 1 mol)的纯物质的反应的标准吉布斯自由能变,定义为该物质的标准生成吉布斯自由能。以  $\Delta_f G_m^\ominus(T)$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。任何一种稳定单质的  $\Delta_f G_m^\ominus(T) = 0$ ,常见物质在 298.15 K 时的标准生成吉布斯自由能值,可从一般的理化手册中查到,并可由此计算反应在 298 K 时的标准摩尔吉布斯自由能变。对反应



而言,有

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = [d \cdot \Delta_f G_m^\ominus(D) + e \cdot \Delta_f G_m^\ominus(E)] - [a \cdot \Delta_f G_m^\ominus(A) + b \cdot \Delta_f G_m^\ominus(B)] \quad (3.4-10)$$

但是必须注意,用式 3.4-10 式计算出来的只能是 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。因为同一反应,在不同温度下,有着不同的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。

(2) 任意指定温度  $T$  时,反应的标准摩尔吉布斯能变

由式 3.4-9 或 3.4-10 求算任意温度  $T$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ ,必须先求出 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$ ,然后再用吉布斯-亥姆霍兹公式 3.4-9 求算  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ :

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$  及  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  随温度  $T$  的变化不大,可用 298 K 时的值近似代替,即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \doteq \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}), \Delta_r S_m^\ominus(T) \doteq \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \doteq \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \quad (3.4-11)$$

(3)任意指定状态(非标准状态)时,反应的摩尔吉布斯自由能变

对于任何一个化学反应,在指定状态(非标准状态)时的摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(T)$ ,可由相应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 求得。

对反应 $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$ 而言有

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (3.4-12)$$

$$\text{或} \quad \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (3.4-13)$$

式中:[D]、[E]、[A]、[B]为指定状态下各物质的相对浓度; $a$ 、 $b$ 、 $e$ 、 $d$ 为各物质的反应系数; $p_D$ 、 $p_A$ 、 $p_B$ 为指定状态下,物质的相对分压; $d$ 、 $e$ 、 $a$ 、 $b$ 则为相应的反应系数。

相对浓度是某物质的实际浓度(指定浓度) $c_B$ 与标准浓度 $c^\ominus$ 之比,以符号[ ]表示,为一无量纲的数:

$$[D] = c_D / c^\ominus = c_D / 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

相对分压,是指某气体的实际分压(指定分压) $p'_D$ 与标准压力 $p^\ominus$ 之比,亦为一无量纲的数:

$$p_D = p'_D / p^\ominus = p'_D / 100 \text{ kPa}$$

如果指定状态正好是标准状态,即 $c_A = c_B = c_D = c_E = c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,或 $p'_A = p'_B = p'_D = p'_E = p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ,那么该反应就完全处在标准状态下,此时反应的摩尔吉布斯自由能变也就成了其标准摩尔吉布斯自由能变。从式3-4-10与式3-4-11可得出相同的结论:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg 1 = \Delta_r G_m^\ominus(T)$$

## 5. 化学反应方向的判别

### 1) 自发过程与化学反应的方向性

自然界中发生的变化都具有一定的方向性。例如两个温度不同的物体相互接触时,热会自发地从高温物体传向低温物体,直至两个物体温度相同而达平衡。而该过程的逆过程,即热量从低温物体传向高温物体,使冷者更冷,热者更热,显然是不会自动发生的。化学反应也存在类似情况。如:将锌粒丢入 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液中,会自动发生反应,生成 $\text{Cu}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 。而反过来,若把铜粒放入 $\text{Zn}^{2+}$ 溶液中,则并不会发生反应。热力学中把那些无需外界干涉便可自动发生的反应或变化称为自发反应或自发变化。在指定条件下,如果某一反应能自发进行,则其逆反应必不能自发进行。反之,若某反应不能自发进行,则其逆反应必能自发进行。研究化学反应的方向性,就是要判别某一反应体系在指定状态下,能否自发反应,反应应该向什么方向进行。化学热力学为我们提供了判断化学反应方向性的方便而且可靠的判据。

### 2) 判别化学反应方向性的判据

化学热力学第二定律是关于判断变化方向的规律,是热力学三个定律中最重要的一个。热力学第二定律有几种不同的表述方式,这些表述方式采用的判据不同,适用的条件不同,但实质都是相同的。

#### (1) 嫡变判据

对于孤立体系而言,其中发生的任何反应变化都必然是自发的。热力学第二定律告诉我们:在孤立体系中发生的任何变化或化学反应,总是向着嫡值增大的方向进行,即向着 $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ 的方向进行的。

对于孤立体系中可能发生的反应:



始态  $S_1$     终态  $S_2$

如能设法求出体系在始态( $S_1$ )与终态( $S_2$ )间的熵变:  $\Delta S = S_2 - S_1$ , 就可以按照热力学第二定律判别反应的方向。

若  $\Delta S > 0$ , 即  $S_2 > S_1$ , 反应可正向自发进行, 即向着熵增的方向进行, 随反应的进行, 体系的熵值由  $S_1 \rightarrow S_2$  不断增大, 当  $S_1$  增大到  $S_2$ , 即  $S_1 = S_2$ ,  $\Delta S = 0$  时, 体系就由始态变到终态了, 也就是变化过程终结了, 这就是体系的平衡状态。

当  $\Delta S < 0$ , 即  $S_2 < S_1$ , 则正向反应不能自发进行, 而其逆向反应可自发进行。因为对其逆向反应而言,  $\Delta S' = S_1 - S_2 > 0$ 。

应该注意, 利用熵变判据来判别变化的方向, 仅适用于孤立体系。而实际上, 反应体系往往不是孤立体系。在此情况下, 可以把体系和周围环境加在一起, 作为一个新的孤立体系来考虑。即要先求出某一反应或变化的始态与终态间体系的熵变  $\Delta S_{\text{体系}}$  及环境的熵变  $\Delta S_{\text{环境}}$ , 然后把二者加起来: 以  $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$  作为判据来判别反应的方向。

(2) 吉布斯自由能变与反应方向

热力学第二定律的另一表述方式是: 在等温、等压、不做非膨胀功的条件下, 自发的化学反应总是向着体系吉布斯自由能降低的方向进行。

由于一般化学反应都能符合等温、等压、不做非膨胀功的条件, 所以用反应体系的吉布斯自由能变作为判据, 可以方便地判断化学反应的方向。对于反应:



始态  $G_1$     终态  $G_2$

只要能设法求出在指定条件下, 体系在反应前后的吉布斯自由能变  $\Delta G_m = G_2 - G_1$ , 即可按热力学第二定律判别反应自发进行的方向。

若  $\Delta G_m = G_2 - G_1 < 0$ , 表示  $G_2 < G_1$ , 则正反应可自发进行, 因为按照热力学第二定律, 反应自发向着体系吉布斯自由能减小的方向进行。随反应的进行, 体系的  $G_1$  逐渐变小, 直到  $G_1$  减小到与  $G_2$  相等时,  $\Delta G_m = 0$ , 即达平衡状态, 即反应的终结。

若  $\Delta G_m = G_2 - G_1 > 0$ , 表示  $G_2 > G_1$ , 则正反应不能自发进行, 则其逆反应却可能自发进行, 因  $\Delta G'_m = G_1 - G_2 < 0$ 。

3) 反应温度对吉布斯自由能变及反应方向的影响

根据吉布斯-亥姆霍兹公式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

对  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$  的反应, 不管温度高低 (不管  $T$  取什么值, 但  $T$  恒大于零),  $\Delta G$  总小于零。这类反应不论在任何温度下, 都能自发进行。

对于  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$  的反应, 不管温度高低,  $\Delta G$  总是大于零的。这类反应不论在任何温度下都不会自发进行。

而对于  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  的反应, 或  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$  的反应, 则温度  $T$  的大小, 将决定  $\Delta G$  的符号。因而能决定反应的方向。对  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  的反应, 当温度较低,  $T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$  时,  $T|\Delta S| < |\Delta H|$ , 则  $\Delta G < 0$ , 反应能自发进行。而  $T > \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$  时,  $\Delta G > 0$ , 反应不能自发进行。当  $T_{\text{转}} = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$

时,  $\Delta G = 0$ , 体系达平衡,  $T_{\text{转}}$  称为该反应的转化温度, 是这类反应能自发进行的最高温度。

对  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$  的反应, 当  $T > \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$  时, 则  $\Delta G < 0$ , 反应能自发进行。而当  $T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$  时,  $\Delta G > 0$ , 反应不能自发进行。 $T_{\text{转}} = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$  代表该反应能自发进行的最低温度。

### 1.4.3 化学平衡

#### 1. 可逆反应与化学平衡

在同一条件下, 既能正向进行, 又能逆向进行的反应称可逆反应。

虽然从宏观看, 在指定条件下, 任一反应总是向着某一确定方向进行的, 且可用热力学判断其实际的方向。但即便如此, 该反应本质上仍然是可逆的。而且事实上在任何反应正向进行时确实同时存在逆向反应, 只不过逆反应不如正反应强, 其结果被正反应的结果所掩盖, 因而反应的净结果显示反应是向不可逆的正向进行的。随着反应的进行, 反应物不断转化为产物,  $\Delta G$  的绝对值不断减小 ( $\Delta G$  逐渐趋近于零), 推动正反应的动力逐渐减弱, 正反应的速率逐渐减小, 而逆反应的速率逐渐增大, 直到最后正反应与逆反应的速率相等  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 体系中正反应与逆反应间达到平衡,  $\Delta G = 0$ , 这就是化学平衡。任何一个自发反应的终结状态总是达到化学平衡。

#### 2. 平衡常数 $K$ 的计算

##### (1) 平衡浓度和平衡分压

体系达到平衡状态以后, 所有平衡组分的浓度或分压都不再随时间而改变, 即为该组分的平衡浓度或平衡分压。

对于指定反应  $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$  而言, 达到平衡时, 各组分的平衡浓度  $c_A, c_B, c_D, c_E$  或平衡分压  $p_A^0, p_B^0, p_D^0, p_E^0$  都是确定的值, 不再随时间而变化。故

$$\frac{(c_D/c^\ominus)^d \cdot (c_E/c^\ominus)^e}{(c_A/c^\ominus)^a \cdot (c_B/c^\ominus)^b} = K_c, \quad \frac{(p_D^0/p^\ominus)^d \cdot (p_E^0/p^\ominus)^e}{(p_A^0/p^\ominus)^a \cdot (p_B^0/p^\ominus)^b} = K_p$$

都是常数, 称为化学反应的平衡常数。用平衡浓度表示的常数  $K_c$  称浓度平衡常数, 用平衡分压表示的常数  $K_p$  称压力平衡常数。

##### (2) 平衡常数

化学反应平衡常数的大小, 表示了反应进行的难易程度, 也代表了一个反应达到平衡时产物与反应物的比例, 因而也表示了反应进行的程度。 $K$  值愈大, 就表示这个反应在指定条件下, 正向进行的倾向愈大, 进行的程度也愈彻底, 最后平衡体系中产物的比例愈高, 残留的反应物愈少。

平衡常数  $K$  是随反应温度  $T$  而变化的条件常数。当反应温度保持一定时, 指定反应的平衡常数  $K$  亦为定值, 不因反应物浓度或生成物浓度的改变而变化。范荷甫公式表示了平衡常数  $K$  与反应温度  $T$  的定量关系, 即

$$\lg K(T) = \alpha - \beta/T \quad (3.4-14)$$

式中  $\alpha, \beta$  为常数。

##### (3) 化学反应的吉布斯自由能变与标准平衡常数

化学反应的浓度平衡常数  $K_c$  或压力平衡常数  $K_p$ , 是通过实测反应体系中各个平衡组分的平衡浓度或平衡分压求得的, 属于经验常数, 精确度较差, 而且对于同一反应  $K_c$  和  $K_p$  的值

不同。而在热力学研究及计算中通用的,是由热力学函数导出的更为精确的热力学常数,简称标准常数,用  $K^\ominus(T)$  表示。

对于指定反应  $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$  而言,达到化学平衡的标志是相应的  $\Delta_r G_m = 0$ 。从前面介绍的热力学规律可知:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$\text{或} \quad \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

当反应达到平衡时,  $\Delta_r G_m(T) = 0$ , 而  $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[E]$ 、 $[D]$ , 分别等于各物质的相对平衡浓度,  $p_D$ 、 $p_E$ 、 $p_A$ 、 $p_B$  则分别等于各物质的相对平衡分压。所以

$$\frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = K^\ominus(T), \quad \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K^\ominus(T)$$

即  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + 2.303RT \lg K^\ominus(T) = 0$ , 得

$$\lg K^\ominus(T) = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{2.303RT} \quad (3.4-15)$$

由此求得的  $K^\ominus(T)$  即为反应的标准常数, 而不再分  $K_c$  与  $K_p$ 。一个指定反应, 在指定温度  $T$  下, 只有一个  $K^\ominus(T)$  值。因为对指定反应而言, 在指定温度  $T$ , 其标准摩尔吉布斯自由焓变  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  是定值,  $R$  为常数, 这从式 3.4-15 可以看出。而当  $T$  改变时  $K^\ominus(T)$  也随着变化, 所以反应的标准常数也是随温度而改变的条件常数。许多常见的反应在 298 K 时的标准常数  $K^\ominus(298 \text{ K})$  已被测定, 可从各种理化手册中查到。

对指定反应, 当  $T$  变化时,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  也会随之变化, 但可通过热力学函数推算:

$$\begin{aligned} \lg K^\ominus(T) &= \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{2.303RT} = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(T) + T\Delta_r S_m^\ominus(T)}{2.303RT} \\ &= \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})}{2.303RT} \\ &= \frac{\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})}{2.303R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})}{2.303RT} \end{aligned} \quad (3.4-16)$$

从热力学函数导出的式 3.4-16 与从经验得出的范荷甫公式 3.4-14 是完全一致的。

利用式 3.4-16, 可以由温度  $T_1$  时的常数  $K^\ominus(T_1)$ , 求算另一温度  $T_2$  时的  $K^\ominus(T_2)$ 。

【例 3.4-3】在 250 °C 和  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  下,  $\text{PCl}_5$  按下式分解:



已知其分解百分数为:  $\alpha = 80\%$ , 求该反应的  $K^\ominus(523 \text{ K})$ 。

解: 设  $\text{PCl}_5$  在起始时的量为  $n \text{ mol}$ , 则

	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
起始时物质的量/(mol)	$n$	$0$	$0$
反应中物质质量的变化/(mol)	$-n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
平衡时物质的量/(mol)	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
平衡时物质的总量/(mol)	$n(1+\alpha)$		
平衡时物质的摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$

已知总压  $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\alpha = 80\%$ 。根据分压定律  $p_n = (n_n/n)p$ 。则

$$\begin{aligned} K^\ominus(523 \text{ K}) &= \frac{[p_{\text{PCl}_3}/p^\ominus][p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus]}{[p_{\text{PCl}_5}/p^\ominus]} \\ &= \frac{\left(\frac{0.80}{1+0.80} \times \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}}\right) \left(\frac{0.80}{1+0.80} \times \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}}\right)}{\frac{1-0.80}{1+0.80} \times \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}}} \\ &= \frac{(0.80)^2/1.80}{0.20} = 1.78 \end{aligned}$$

答:该反应的  $K^\ominus(523 \text{ K}) = 1.78$ 。

【例 3.4.4】 已知反应



在  $25^\circ\text{C}$  时  $K^\ominus(298 \text{ K}) = 4.0$ 。现有  $2.0 \text{ mol}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $2.0 \text{ mol}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  于容器中混和,在  $25^\circ\text{C}$  下进行。试计算平衡时  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的量。

解:设反应的总体积为  $V \text{ dm}^3$ , 并设平衡时生成  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的量为  $x \text{ mol}$ 。



起始浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$2/V$	$2/V$	0	0
浓度变化 $/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$-x/V$	$-x/V$	$x/V$	$x/V$
平衡浓度 $c'/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$(2-x)/V$	$(2-x)/V$	$x/V$	$x/V$
平衡时相对浓度 $c'/c^\ominus$	$(2-x)/V$	$(2-x)/V$	$x/V$	$x/V$

根据化学方程式,可写出平衡常数表达式:

$$K^\ominus(298 \text{ K}) = \frac{(c'_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}/c^\ominus)(c'_{\text{H}_2\text{O}}/c^\ominus)}{(c'_{\text{CH}_3\text{COOH}}/c^\ominus)(c'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/c^\ominus)} = 4.0$$

$$\frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\left(\frac{2-x}{V}\right)\left(\frac{2-x}{V}\right)} = 4.0$$

解得  $x = 1.33$

答:平衡时可得  $1.33 \text{ mol}$  的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。

【例 3.4.5】 已知反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在  $823 \text{ K}$  时的标准平衡常数  $K^\ominus(823 \text{ K}) = 0.14$ , 若令体系中各物项的分压分别为:  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 1000 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ Pa}$ , 试判断在此条件下该反应将自发向哪个方向进行?

解:因为给定条件下  $K^\ominus(823 \text{ K})$  值不是足够大,故不能仅凭  $K^\ominus$  来判断反应的方向性。

$$\Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) = -2.303RT \lg K^\ominus$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(823 \text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) + 2.303RT \lg \frac{(p_{\text{CO}}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)}{(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)} \\ &= -2.303RT \lg K^\ominus(823 \text{ K}) + 2.303RT \lg \frac{1 \times 1}{10 \times 10} \\ &= -2.303RT [\lg(0.14) - \lg(0.01)] \end{aligned}$$



$$= -2.303 \times (8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (823 \text{ K}) \times (-0.8539 + 2)$$

$$= -18.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

答:根据热力学计算结果,在给定条件下,该反应的  $\Delta_r G_m(823 \text{ K}) < 0$ ,故该反应在此条件下应自发正向进行。

【例 3.4-6】 已知反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  在 298 K 时的标准摩尔焓变为  $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,并已知该反应在 298 K 时的标准平衡常数为  $K^\ominus(298 \text{ K}) = 6.1 \times 10^5$ ,试求该反应在 673 K 时的标准平衡常数  $K^\ominus(673 \text{ K})$  之值。

解:根据本题所给条件:

$$\lg K^\ominus(673 \text{ K}) - \lg K^\ominus(298 \text{ K}) = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})}{2.303R} \cdot \frac{(298 \text{ K} - 673 \text{ K})}{298 \text{ K} \times 673 \text{ K}}$$

$$\lg K^\ominus(673 \text{ K}) = \lg K^\ominus(298 \text{ K}) + \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})}{2.303R} \cdot \frac{(-375 \text{ K})}{298 \text{ K} \times 673 \text{ K}}$$

$$= \lg(6.1 \times 10^5) - \frac{-92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \cdot 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{-1.870}{1000} \right)$$

$$= 5.785 - 9.006 = -3.219$$

故  $K^\ominus(673 \text{ K}) = 6.03 \times 10^{-4}$

答:该反应在 673 K 时的标准平衡常数为  $6.03 \times 10^{-4}$ 。

### 3. 化学平衡的移动

一个化学反应,在一定条件下达到平衡。若条件发生变化,平衡就会被打破,反应重新向某个方向(正向或逆向)进行,然后在新的条件下重新达到平衡。这样由平衡 $\rightarrow$ 不平衡 $\rightarrow$ 平衡的过程称为平衡的移动。吕·查德理原理指出了平衡移动的规律:当体系达到平衡后,若因外部原因,使平衡条件发生了变化,将打破平衡而使平衡移动,平衡移动的方向是使平衡向减弱外因所引起的变化的方向移动。比如,在平衡体系中增加反应物的量或减少产物的量,则引起平衡向正反应方向移动,消耗掉更多的反应物而生成更多的产物。若对体系加热升温就使平衡向吸热的方向移动,以消耗更多的能量。在平衡移动过程中,只要反应温度不变,则平衡常数数值保持不变。

对于有气态物质参加的化学平衡体系来说,增加总压力,使平衡向气体分子总数减少的方向移动;降低总压力,使平衡向气体分子总数增加的方向移动。如果反应前后的气态物质的分子总数相同,例如



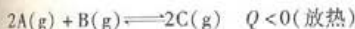
则无论增加或减小总压力,都不影响化学平衡。

温度不仅对化学反应速率产生影响,并且温度变化会使平衡常数的数值改变,从而使平衡移动。如果正反应是吸热反应,则温度升高使平衡常数增大,即平衡向正反应方向移动;如果正反应是放热反应,温度升高使平衡常数减小,即平衡向逆反应方向移动。

总结浓度、压力和温度改变对化学平衡移动的影响,可以用一条普遍规律来表示。这就是吕·查德理(Le Chatelier)原理:当体系达到平衡后,如果改变体系平衡的条件之一(如浓度、压力或温度),平衡就向减弱这个改变的方向移动。

吕·查德理原理不仅适用于化学平衡,而且也适用于所有的动态平衡(包括物理平衡)。

【例 3.4-7】 对于平衡体系



下列说法是否正确?

(1) 由于  $K_p = \frac{p_C^2}{p_A^2 p_B}$ , 随着反应进行,  $p_C$  逐渐增大,  $p_A$ 、 $p_B$  逐渐减小, 因此, 平衡常数  $K_p$  逐渐增

大。

(2) 温度升高, 使  $v_{(\text{逆})}$  增大,  $v_{(\text{正})}$  减小, 故平衡向右移动。

(3) 加入催化剂, 使  $v_{(\text{正})}$  增大, 平衡向右移动。

(4) 增加总压力使  $p_A$ 、 $p_B$  增大,  $v_{(\text{正})}$  增大, 故平衡向右移动。

(5) 加入稀有气体氩 Ar, 使总压力增加到原来的 2 倍, 平衡将向右移动。

解: (1) 不对。压力平衡常数表达式中的  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$  分别是平衡时气态物质 A、B、C 的分压, 即平衡分压。平衡分压是不随时间变化的, 不可能随反应进行  $p_C$  增大而  $p_A$ 、 $p_B$  减小。故反应过程中,  $K_p$  不变。

(2) 不对。温度升高不仅使  $v_{(\text{逆})}$  增大, 而且也使  $v_{(\text{正})}$  增大。由于该反应是放热反应,  $v_{(\text{逆})}$  比  $v_{(\text{正})}$  增加得更加多一些, 故平衡向左移动, 而非向右移动。即升高温度, 平衡向吸热反应的方向移动。

(3) 不对。催化剂使  $v_{(\text{逆})}$ 、 $v_{(\text{正})}$  都增加, 只会缩短达到平衡所需要时间, 而不会使平衡移动。

(4) 说法不妥。增加总压力, 不仅使  $p_A$ 、 $p_B$  增大, 同时也使  $p_C$  以相应的比例增大, 但因反应两边气体总量不相等, 故平衡会向气体分子总数减少的方向移动, 即平衡向右移动。故本命题对平衡移动方向的判别是正确的, 但对其原因的表述是错误的。

(5) 不对。稀有气体氩 Ar 不参与反应, 加入 Ar 气虽能增加总压力, 但并不会改变各气态物质的平衡分压, 所以平衡不发生移动。

【例 3.4-8】 在 800 °C 时, 下列反应的  $K_c = 1.0$ 。



设  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的起始浓度都是  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 求平衡时各物质的浓度和  $\text{CO}$  的转化率。

(2) 如果在已平衡的体系中再加入  $\text{H}_2\text{O}$ , 使  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度增加  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求达到新平衡时各物质的浓度和  $\text{CO}$  的转化率。

解: (1) 设容器的体积为  $V \text{ L}$ , 平衡时  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的量都为  $x \text{ mol}$ , 则



起始时物质的量/mol	1	1	0	0
反应中物质的量的变化/mol	-x	-x	x	x
平衡时物质的量/mol	1-x	1-x	x	x

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 1.0$$

$$\frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{1-x}{V}\right)} = 1.0$$

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1.0$$

$$x = 0.5$$

即  $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{CO 的转化率 } \alpha_1 = \frac{0.5 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} \times 100\% = 50\%$$

(2) 在上述已达平衡的体系中再加入  $\text{H}_2\text{O}$ , 将使平衡向生成更多产物的方向移动。设  $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为体系重新达平衡时  $\text{CO}_2$  所增加的浓度, 则



原平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$       0.5      0.5      0.5      0.5

平衡破坏时瞬间浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$       0.5      0.5 + 4      0.5      0.5

新平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$       0.5 - y      4.5 - y      0.5 + y      0.5 + y

$$K_c = \frac{(0.5 + y)(0.5 + y)}{(0.5 - y)(4.5 - y)} = 1.0$$

$$y = 0.33$$

所以, 平衡时各物质的浓度为

$$[\text{CO}] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{此时 CO 的转化率 } \alpha_2 = \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 83\%$$

答: (1) 平衡时  $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CO 的转化率  $\alpha_1 = 50\%$ 。

(2) 重新平衡时  $[\text{CO}] = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 4.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0.83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CO 的转化率  $\alpha_2 = 83\%$ 。

在上述例题中, 如果以  $[\text{CO}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  作为新平衡的起始浓度直接进行计算, 其结果是一致的。读者可自行计算比较。

上列计算表明, 增加反应物  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度, 可使更多的 CO 转化成  $\text{CO}_2$ , 使 CO 的转化率提高, 平衡向右移动。这也反映了浓度对平衡移动的影响, 即增加反应物的浓度, 平衡就向正反应方向移动。

### 3.5 有机化合物及有机高分子化合物

要求: 关于有机化合物方面, 要求了解有机化合物的特点、分类和命名及有机化合物的基本反应类型; 应着重了解有机化合物按官能团的分类、各类基本的官能团的结构与名称; 能按照给定的结构式给出化合物的正确命名或按照化合物的系统命名正确写出化合物的结构式(指普通的简单有机化合物); 了解取代反应、消去反应、加成反应、缩合反应等几类基本的有机化学反应的特点, 能根据反应式写出这几类典型反应的典型产物。

关于有机高分子化合物方面, 要求了解高分子化合物的单体、高聚物、链节、聚合度等基本概念, 了解缩合聚合与加成聚合、均聚与共聚等不同聚合类型的特点与相互区别; 了解线型非晶态高分子化合物的三种力学状态, 懂得玻璃化温度、黏流化温度的高低与高分子化合物应用

性能的关系;了解常见的高分子材料——塑料、橡胶、合成纤维的主要特点及相互区别;学会正确区分塑料与橡胶等高分子材料。

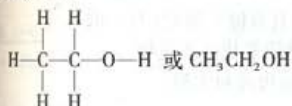
### 3.5.1 有机化合物

#### 1. 有机化合物的特点、分类和命名

##### 1) 有机化合物的特点

- ①绝大多数有机化合物的晶体是分子晶体,因此其熔点低,硬度小。
- ②有机化合物中含 C、H、O 等元素,易燃烧。
- ③有机化合物的分子多为非极性分子或极性较小的分子,根据相似相溶原理,有机化合物多半在水中溶解度小,易溶于有机溶剂,如乙醇、乙醚、苯等。
- ④有机化合物的反应较慢,常需要加热、加催化剂等办法加速反应的进行。反应中常伴随有副反应进行,因此,有机反应式中常用箭头代替等号,产物只写主要产物。
- ⑤有机化合物中常有同分异构现象,即存在化学组分相同但结构不同的同分异构体。如乙醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和甲醚  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  是同分异构体。因此,有机化合物通常用结构式或结构简式来表示。

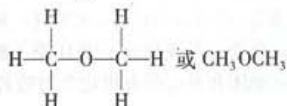
例如:乙醇



结构式

结构简式

甲醚



结构式

结构简式

##### 2) 有机化合物的分类

从不同角度对有机化合物可以有多种分类方法。

##### (1) 以相对分子质量大小分类

一般摩尔分子质量小于  $1\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  为低分子有机物;摩尔分子质量大于  $1\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  为高分子有机物。

##### (2) 按碳链骨架分类

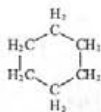
①开链化合物:又称脂肪族化合物。顾名思义,此类化合物是链状,首尾不相连的。只有 C 和 H 两种元素组成的开链化合物称为链烃。

②碳环化合物:有碳环状结构的有机化合物叫碳环化合物,根据性质不同可进一步分为以下 2 种。

①脂环族化合物:这类环烃的性质与脂肪烃相似。例如:

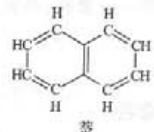
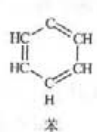


环丙烷

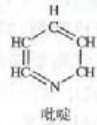
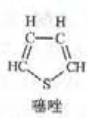
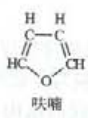


环己烷

②芳香族化合物:此类碳环化合物含有苯的结构,它们的性质与脂环化合物不同。例如:



③杂环化合物：环上的原子除了C原子外，还有O、S、N等杂原子，此类化合物性质与芳香族化合物比较相似。例如：



(3) 按官能团分类

官能团是一些原子或原子团(还包括重键)，它们是决定化合物的主要性质的基团。有机化合物中最基本化合物是烃，它们的成分最简单，只含C、H两种元素。根据烃分子中C原子与C原子间是否有重键，烃可分为烷烃(无重键)、烯烃(有双键)、炔烃(有三键)。

烃以外的有机化合物可看成烃分子中H原子被官能团取代的衍生物。

下面列出主要官能团和对应的有机化合物的名称、结构式和实例。

表 3.5-1 有机化合物的官能团和相应化合物的名称及结构式

官能团名称及结构式	化合物种类名称及结构式	化合物举例
卤素原子 —X	卤代烃 R'—X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (氯乙烷)
羟基 —OH	醇 R—OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (乙醇)
	酚 Ar—OH	(苯酚)
醚基 —O—	醚 R—O—R'	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (乙醚)
醛基	醛 R—C(=O)H	(乙醛)
酮基	酮	(丙酮)
氨基 —NH <sub>2</sub>	胺 R—NH <sub>2</sub> (伯胺)	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (甲胺)
—NH—	 (仲胺)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH (二甲胺)
	 (叔胺)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N (三甲胺)

续表

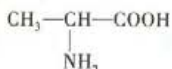
官能团名称及结构式	化合物种类名称及结构式	化合物举例
$\begin{array}{c}   \\ \text{H} \\   \\ \text{N} \end{array}$	季铵盐(碱) $\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus}-\text{R}'' \\   \\ \text{R}''' \end{array}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (氯化四甲胺)
羧基 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(季胺) 酸 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{OH} \end{array}$ (乙酸或醋酸)
酯基 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{OR}' \end{array}$	酯 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{OR}' \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (乙酸乙酯)
酰胺基 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	酰胺 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (乙酰胺)
腈基 $-\text{C}\equiv\text{N}$	腈 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{NHR}' \end{array}$ $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$ (乙酰 N-甲胺) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (丙烯腈)

\* R 代表开链烷烃, Ar 代表芳香烃基。

### 3) 有机化合物的命名

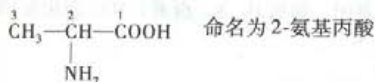
有机化合物的命名方法很多,通常用系统命名法,系统命名法的主要原则有三条。

① 首先根据化合物中主要官能团确定母体,用含该官能团的特定名称命名之。次要官能团作取代基。如:

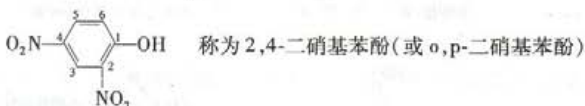
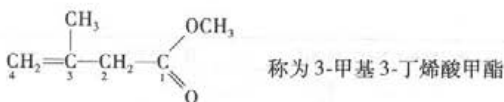


—COOH 为主要官能团,定为母体,称为酸;—NH<sub>2</sub>为取代基,称为氨基。

② 选择含主要官能团的最长的碳链为主链,当主链上 C 原子数少于或等于 10 个时, C 原子的数目用天干数字甲、乙、丙、……、壬、癸表示,当主链上碳原子数超过 10 个时,直接用数字表示。主链需要编号,编号原则是主要官能团所在碳原子的序号应最小,所以上述有机化合物主链碳原子编号为



③ 支链也作为取代基,其位置用主链上与其相连的 C 原子的序号表示。苯环上取代基的位置也用序号表示,编号顺序首先考虑主要官能团,使其序号最小。其次是取代基,使它们的序号之和最小。对于芳香族化合物而言也可以用取代基位于主要官能团的邻位、间位或对位位置表示,英文字母 o、m、p 分别代表邻、间、对位。例如:



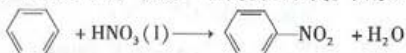
## 2. 有机化合物的主要反应

### 1) 取代反应

取代反应是指有机化合物中 H 原子被其他原子或原子团(如—X(卤素)、—NO<sub>2</sub>(硝基)、—SO<sub>3</sub>H(磺酸基)等)取代的反应。例如:



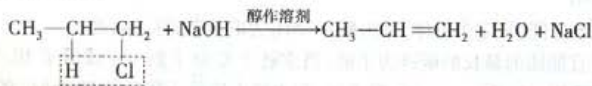
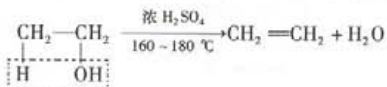
此取代反应的产物还可进一步取代,生成二取代、三取代、四取代的产物。若控制 CH<sub>4</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 的比例,可以使主要产物为一取代或四取代。卤素的取代反应亦可称为卤化反应。又如:



硝基(—NO<sub>2</sub>)的取代反应亦可称为硝化反应。

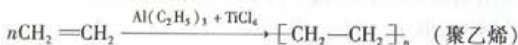
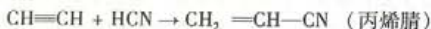
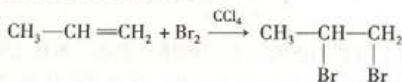
### 2) 消去反应

消去反应是指从有机化合物分子中消去一个小分子(如 HCl、H<sub>2</sub>O 等),生成双键的反应。例如:

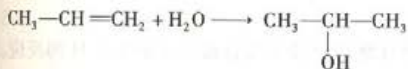


### 3) 加成反应

含有重键(双键或三键,又称不饱和键)的有机化合物易发生加成反应。即重键中的  $\pi$  键断开,形成两个新的单键,结合两个原子或基团。如加 H<sub>2</sub>、X<sub>2</sub>(卤素)、HX(卤化氢)等,以及同类分子间因加成而产生聚合。如:



结构不对称的烯烃与极性分子(如 H<sub>2</sub>O、HCl)加成时,后者分子中带有正电的部分加到双键上 H 较多的碳原子上,这称为马氏规则。例如:



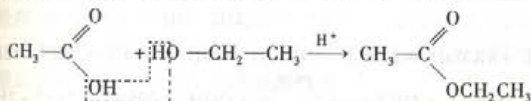
不仅是烯烃和炔烃,其他含重键的化合物,如醛、酮、腈等也可以发生加成反应。

#### 4) 缩合反应

反应物分子间相互作用,在脱去水、卤化氢等小分子的同时,其骨架的剩余部分(残基)彼此结合,生成新的有机化合物的反应叫缩合反应。这类反应很多,这里只介绍四种。

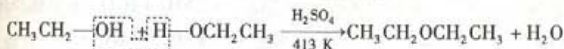
##### (1) 酯化反应

酸(有机酸、无机酸)和醇在催化剂作用下,失去水生成酯。例如:



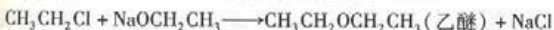
##### (2) 醚化反应

二个醇分子在浓硫酸作用下,失去水,生成醚。如:



##### (3) 置换反应

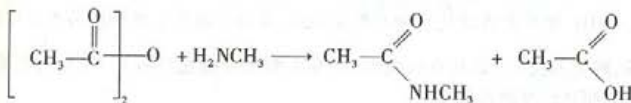
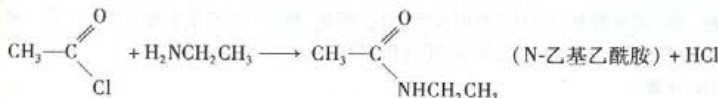
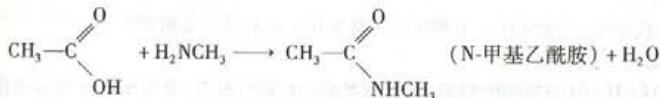
R-X 卤化物和 NaCN、NaOH 或 NaOR(醇钠)缩去 NaX,生成腈、醇和醚。如:



##### (4) 酰胺化反应

酸、酰卤 ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ )、酸酐 ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ) 与含有 H 原子的胺(如伯胺、仲胺)或氮

作用,失去一些小分子(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}-\text{X}$ 、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) 生成酰胺的反应。如:



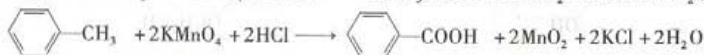
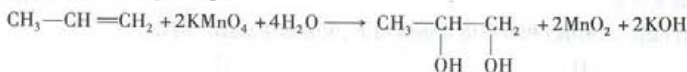


### (5) 氧化反应

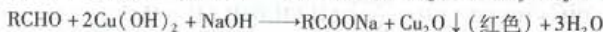
有机化学中广义的氧化反应是指化合物与 O 原子结合或分子中失去 H 的反应。这些反应都使有机化合物中 C 原子的化合价(严格地讲是氧化数)升高。这里主要介绍有机化合物在氧化剂的作用下,生成含氧(或含氧量更多)的化合物的反应。

烷烃、烯烃、炔烃、醇、醛、酮等各类化合物在不同条件下,发生氧化反应,生成不同程度的氧化产物(如醇、醛、酮、酸和  $\text{CO}_2$  等)。

如:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



注意苯环一般不易发生因氧化反应而导致开环或解体的情况。



### 3. 某些典型有机化合物的分子式、性质及用途


#### (1) 甲烷

甲烷  $\text{CH}_4$  是最简单的饱和烷烃,能发生卤化及氧化反应。主要用作能源及化工原料。

#### (2) 乙炔


乙炔  $\text{HC}=\text{CH}$  是最简单的炔烃。具有炔烃的典型性质,可发生加成、水解、取代、氧化、聚合等反应。主要用途是用作基本化工原料及高聚物单体,并可用于乙氧焰切割及气焊。

#### (3) 苯

苯  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 是最基本的芳香烃。具有芳香烃的典型性质,能发生取代、氧化反应。

主要用途是用作基本化工原料及优质溶剂。

#### (4) 甲苯


甲苯 - $\text{CH}_3$  是取代芳香烃,具有芳香烃及取代烷烃的典型性质,可在苯环及— $\text{CH}_3$

基上发生取代反应、氧化反应。主要用途为基本化工原料及工业溶剂。

#### (5) 乙醇

乙醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  是典型的醇类,具有醇类的各种典型性质,易发生脱水生成烯烃,亦可氧化为醛(酮)或羧酸甚至  $\text{CO}_2$ ,亦可发生取代、酯化、醚化,还可发生缩合反应,是一种重要的基本化工原料,也是一种良好的溶剂,还可作燃料,或作医用消毒剂。

#### (6) 苯酚

苯酚 - $\text{OH}$  兼具芳香族化合物及酚类特征,苯环上能发生典型的芳香环反应(如取代、氧化等)及酚、醇类的反应(如具有酸碱性,能发生酸化及醚化反应)。主要用作基本化工原料、聚合单体、溶剂及防腐消毒剂等。

## (7) 乙醛

乙醛  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$  是典型的一种醛,具有醛类的特性,其典型反应是可被氧化成羧酸或  $\text{CO}_2$ ,也可被还原成醇,再脱水成烯烃。乙醛是重要的化工合成原料,是合成高聚物的单体。

## (8) 乙酸

乙酸  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  俗称醋酸(亦可写作  $\text{HAc}$ )。是一种重要的有机低碳羧酸。具有有机羧酸的典型性质,可还原成醇,亦可脱水成酸酐,还可进一步氧化为  $\text{CO}_2$ 。可与醇、胺、卤素作用生成酯或酰胺、酰卤等;还可在一  $\text{CH}_3$  基上发生取代,生成卤代酸、氨基酸等并继而发生缩合和缩聚反应。可用作基本有机原料,醋酸-醋酸钠混合液是常用的缓冲溶液。醋酸还是食用调味品——醋的主要成分,也可用于环境杀菌消毒。

## (9) 乙酸乙酯

乙酸乙酯  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  是一种重要的低碳有机酯类,具有酯类的典型性质,最重要的反应有水解反应、皂化反应、取代反应及缩聚反应等。主要用途是作为有机合成原料、高聚物单体,也是良好的有机溶剂。

## (10) 乙胺

乙胺  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  是一种重要的低碳脂肪胺,具有胺类的典型性质,具有碱性及给电子性,是一种常用的有机碱类,也是优良的配体,能与多种金属离子生成配合物。乙胺可用作合成仲胺、叔胺和季胺盐的原料,可起酰胺化反应,还可起缩合反应和重氮化反应。主要用途是作为有机合成的原料、溶剂络合剂(即配体)、有机碱等。

## (11) 苯胺

苯胺  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  是一种最基本的芳香胺,能起芳香烃及胺类的一些典型反应,如苯环的取代,  $-\text{NH}_2$  基的酰胺化及重氮化反应,特别是苯胺的重氮化反应可得相应的重氮盐,进而得到偶氮苯及其衍生物。苯胺及其重氮盐和偶氮化合物是重要的有机合成原料,特别是合成染料的基本原料。

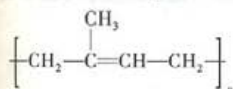
## 3.5.2 有机高分子化合物

## 1. 有机高分子化合物的基本概念

## 1) 链节、聚合度

有机高分子化合物的相对分子质量很大,一般摩尔相对分子质量大于  $1\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,有的达到几万、十几万、几十万不等。但是它们的分子的化学组成比较简单,是由一些简单的结构单元多次重复而成。这种结构单元叫作链节。链节重复的次数叫作聚合度。例如,天然橡

胶的分子是由链节  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  多次重复而成,天然橡胶分子式可写成



$n$  为聚合度。

在合成高分子化合物时,合成得到的高分子化合物的相对分子质量不可能像低分子有机化合物那样,具有完全相同的相对分子质量。高分子化合物实际是由链节相同、聚合度不同的同系物组成的混合物。实验测得的高分子化合物的聚合度是平均聚合度,相对分子质量是平均相对分子质量。

计算公式如下:

$$\bar{M} = m \times \bar{N}$$

式中: $\bar{M}$  为平均相对分子质量; $m$  为链节的相对摩尔质量; $\bar{N}$  为平均聚合度。

## 2) 高分子化合物分子的几何形状

高分子化合物的分子形状可分为三种:线形、支链形和体形。见图 3.5-1。



图 3.5-1 高分子的分子形状示意图

线形高分子化合物的长度是直径的几万倍,这些分子链很柔顺,通常是卷曲或不规则的线圈状态。

有些高分子化合物在分子主链上连接了一些较短的侧链(支链),支链的长度和数量可以不同,这就是支链形高分子化合物。

体形高分子是在线形或支链形高分子的分子链之间,以化学键联结起来(称为交联),形成空间网状结构。

高分子化合物的一些物理性质与其分子的几何形状有密切关系。线形和支链形高分子化合物一般可溶于适当溶剂,受热可以熔融,可以反复加热和冷却,具有热塑性;体形高分子化合物中,交联程度小的,受热时可以软化,但不能熔融。加入适当的溶剂可使其溶胀,但不能溶解。交联程度大的高分子化合物不溶和不熔。这类高分子化合物的成型加工,只能在其交联形成网状结构之前进行,一旦交联成为网状结构,就不能再改变形状,具有热固性。

线形、支链形高分子化合物分子链较长,它们一般不能像低分子那样排列整齐,形成晶体。大部分为非晶区,只有一些排列较齐的部分称为晶区。晶区含量很少的为非晶型高分子化合物;晶区含量较多的(约占 70% 以上)为结晶型高分子。

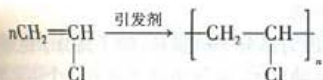
## 3) 合成高分子化合物的主要反应

合成高分子化合物的原料称为单体。合成高分子化合物的反应主要有二类:加成聚合反应(简称加聚反应)和缩合聚合反应(简称缩聚反应)。因此高分子化合物又叫高聚物。

### (1) 加成聚合反应

一般进行加成聚合反应的单体是含有重键的低分子有机化合物。加聚反应通常是游离基型(游离基是含单电子的物质。很活泼,不稳定,易发生反应。)连锁反应。它包括链的引发、链的生长和链的终止三步。

加聚反应可表示为



加聚反应在几秒内即可完成。加聚反应合成的高聚合物中链节的化学组成和原料单体的组成相同,但结构不同。

### (2) 缩合聚合反应

缩聚反应的单体必须含有二个或二个以上可发生缩合反应的官能团(或可反应的原子)。缩合反应向二维或三维方向延伸,形成高分子化合物。这类高聚合物的链节的化学组成和单体的化学组成不相同,因为反应时要失去小分子。

例如己二酸和己二醇缩合生成聚己二酸己二酯(聚酯)的反应。

### (3) 均聚和共聚

由一种单体加聚而成的高聚合物叫均聚物,这种聚合反应叫均聚。由两种或多种单体加聚而成的高聚合物叫共聚物,这种聚合反应叫共聚。

ABS是最典型的共聚物。它是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种单体的共聚物。

在共聚物中有不同的链节,根据不同链节排列情况,共聚物可分为如下四种:

无规共聚...—A—A—A—B—B—A—A—B—B—B—B—A—...

交替共聚...—A—B—A—B—A—B—A—B—...

镶嵌共聚(嵌段共聚)...—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—...

接枝共聚 ...—A—A—A—A—A—A—A—...

|                   |

B                   B

|                   |

B                   B

|                   |

B                   B

共聚类型不同,分子的微观结构不同,性能也不同。

## 2. 高分子化合物的三种力学状态

### (1) 高分子链的内旋转和柔性

在大多数高分子链中存在着许多单键,单键是 $\sigma$ 键,形成 $\sigma$ 键的原子可绕键轴旋转。高分子链中所有的 $\sigma$ 键都可以绕键轴旋转,这就是内旋转,见图3.5-2。因此,高分子链有柔性(柔顺性)。

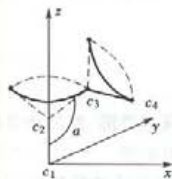


图 3.5-2 链节的旋转

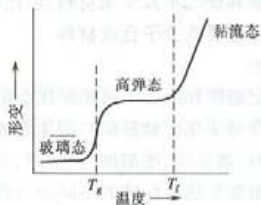


图 3.5-3 线形非晶态高分子化合物的力学状态与温度的关系

## (2) 线形非晶态高分子化合物的三种力学状态

线形非晶态高分子有多重运动单元。这是因为高分子链很长,除了高分子链是一个运动单元外,由若干个链节组成的链段也是一个个运动单元,这与小分子只有一个运动单元不同。由于这些链段的转动使线形非晶态高分子化合物具有柔性和弹性。

线形非晶态高分子化合物在不同温度下处于不同的力学状态(参见图 3.5-3),在受力时发生形变的特点不同。当温度不高时,在受到一定的应力作用时,高分子的链段只发生微小的伸缩和转动,去掉应力后链段将恢复原形。这种形变是“普弹形变”,像玻璃受力发生形变一样,这种力学状态叫玻璃态。

升高温度,当温度超过一定值  $T_g$ (玻璃化温度)时,高分子化合物的链段可以作较大程度旋转。这时,高分子化合物在应力作用下,形变率很大。若应力取消后,分子链中链段恢复原位。这种形变叫“高弹形变”,相应的力学状态即称为高弹态。

再升高温度,当温度超过  $T_f$ (黏流化温度)后,不仅高分子链中链段开始旋转,而且整个高分子链也开始发生位移,这时高分子化合物变成黏流液体。若把应力去掉,高分子链发生的形变不可逆转,这种力学状态即称为黏流态。高分子化合物的玻璃态温度区间是  $T_g \rightarrow T_f$ 。 $T_g$  叫脆化温度,此时温度较低,高分子化合物很脆,在应力作用下无承受能力。高分子化合物的高弹态温度区间是  $T_g \rightarrow T_f$ 。高分子化合物的黏流态温度区间是  $T_f \rightarrow T_d$ ,  $T_d$  是分解温度。高分子化合物的分子量很大,并且分子间相互缠绕,因此分子间作用力很大,可与化学键在同一数量级上,因此,当温度升高到一定程度下,高分子化合物尚未汽化前,它的共价键已经断裂,发生分解反应。

常温下处在玻璃态的高分子化合物称为塑料、纤维。 $T_g$  越低,  $T_g$  越高,塑料、纤维的使用温度范围越大。常温下处在高弹态的高分子化合物称为橡胶。 $T_g$  越低,  $T_f$  越高,橡胶的使用温度范围越大。常温下处于黏流态的高分子化合物称为流动性树脂。

结晶型、体形高分子化合物的力学状态与线形非晶态高分子化合物不同,它们一般无高弹态,体形高分子化合物亦无黏流态。

### 3. 高分子化合物一般共性

- ① 密度小,相对密度轻。
- ② 有可塑性,有的还有高弹性。
- ③ 是热、电的不良导体。
- ④ 化学稳定性好,耐腐蚀。
- ⑤ 溶解性服从相似相溶原则,随聚合度的提高,特别是交联程度增加,其溶解性迅速降低。
- ⑥ 强度和硬度不及金属材料,但比强度大。

### 4. 几种重要高分子合成材料

#### 1) 塑料

在一定温度和压力下可塑制成形的高分子合成材料称为塑料。

合成高分子化合物是塑料的主要成分,决定着塑料的类型和基本性能,此外还含有一些添加剂如填料、增强剂、增塑剂、稳定剂、润滑剂、色料、发泡剂、抗静电剂等。

塑料根据受热后性能的不同分为热塑性塑料和热固性塑料,前者的基料是线形或支链形高分子化合物,具有热塑性,可以反复加热成型。后者的基料是体形高分子化合物,具有热固性,只能一次加热成型,不能反复加工。塑料也可以根据用途不同分为通用塑料、工程塑料等。

## (1) 通用塑料

通用塑料是指应用范围广,产量大的塑料,主要有以下几种。

热塑性塑料:

① 聚氯乙烯(PVC)  $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$  主要用作建筑管道、化工输送管道、农用薄膜等。

② 聚苯乙烯(PS)  $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$  主要用作玩具、电器外壳、泡沫塑料及防震、隔音、隔

热保温材料。

③ 聚烯烃,如聚乙烯(PE)  $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$  主要用作各种输送软管、食品包装材料等。

## (2) 工程塑料

工程塑料指有特种性能和特殊用途的塑料,如以下几种。

① 聚甲醛(POM)  $\left[ \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$  用作汽车轴承、喷雾器喷嘴、自来水管、煤气管、阀门及泵体等。

② 聚酰胺(PA 尼龙)  $\left[ \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} \right]_n$ , 尼龙 66, 主要用作纤维, 亦作缆绳, 轴承等。

③ 聚碳酸酯(PC)  $\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$ , 可用作信号灯罩、汽车和飞机的

挡风玻璃、驾驶员头盔等。

④ 聚甲基丙烯酸甲酯  $\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \right]_n$ , 俗称有机玻璃, 用于各种光学透镜、光学仪器

及光纤等。

⑤ ABS 塑料, 由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯共聚而成。广泛用于电讯器材、汽车和飞机零部件等。

## 2) 合成橡胶

橡胶是在室温下处于高弹态的高分子材料。橡胶的主要原料是线形高聚物, 此外还需加入添加剂如硫化剂(把线形高聚物变成轻度网状结构的高聚物)、促进剂、助促进剂、填充剂、防老剂、软化剂等。

橡胶可分为通用橡胶和特种橡胶两大类。

## (1) 通用橡胶

如丁苯橡胶是由丁二烯和苯乙烯共聚的产物。

异戊橡胶由氯丁二烯均聚而成。

丁腈橡胶是丁二烯与丙烯腈的共聚物。

### (2) 特种橡胶

特种橡胶是生产量相对较少而有特殊用途的橡胶。

硅橡胶是二甲基二氯硅烷的均聚物。

氟橡胶(共聚物)是四氯乙烯与六氟丙烯等的共聚物。

### 3) 合成纤维

合成纤维是指可加工成纤维使用的合成高分子材料,一般具有以下特性:

- ①是线形高分子化合物;
- ②高分子化合物的聚集状态既要有晶区,又要有非晶区;
- ③高分子化合物的分子量分布要比较窄,即分子量大小不能相差太大;
- ④分子键之间作用力比较大,高分子链上要有极性基团,最好有可形成氢键的—OH 羟基或—NH—氨基。

常用的合成纤维有涤纶(聚酯-对苯二甲酸乙二酯)、锦纶(聚酰胺-尼龙)、腈纶(聚丙烯腈)、氯纶(聚氯乙烯)、丙纶(聚丙烯)等。

此外,重要的合成高分子材料还有合成胶粘剂、涂料、树脂等等。

## 仿真习题

### 3.1 物质结构与物质形态

3-1 量子数为  $n=3, l=1$  时,则该层原子轨道上可允许容纳的最多电子数是( )。

- (A)6 (B)2 (C)8 (D)16

3-2 若一个元素位于第三周期,则当它处于基态时,其原子的价层电子( )。

- (A)只有 s 电子和 p 电子 (B)只有 p 电子和 d 电子  
(C)有 s、p 和 d 电子 (D)有 s、p、d、f 电子

3-3 若把某原子核外电子排布式写成  $ns^2np^7$  时,它违背了( )。

- (A)泡利不相容原理 (B)能量最低原理 (C)洪特规则 (D)洪特规则特例

3-4 34 号元素最外层的电子构型为( )。

- (A) $3s^23p^4$  (B) $4s^24p^5$  (C) $4s^24p^2$  (D) $4s^24p^4$

3-5 现有 6 组量子数:

①  $n=3, l=1, m=-1$       ②  $n=3, l=0, m=0$

③  $n=2, l=2, m=-1$       ④  $n=2, l=1, m=0$

⑤  $n=2, l=0, m=-1$       ⑥  $n=2, l=3, m=2$

其中正确的是( )。

- (A)①③⑤ (B)①②④ (C)②④⑥ (D)①②③

3-6 下列氧化物不是两性氧化物的是( )。

- (A) $Al_2O_3$  (B)SnO (C)MgO (D)PbO

3-7 下列叙述正确的是( )。

- (A)元素的原子半径愈大,其电离能愈大  
(B)元素的原子半径愈大,其电子亲合能也愈大

(C) 电离能愈小的元素,其金属性也愈强

(D) 电子亲和能愈小的元素,其非金属性愈强

3-8 下列化合物中,不具有孤对电子的是( )。

(A)  $\text{H}_2\text{O}$  (B)  $\text{NH}_3$  (C)  $\text{NH}_4^+$  (D)  $\text{H}_2\text{S}$

3-9 下列物质中,只需克服色散力就能沸腾的是( )。

(A)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  (B)  $\text{Br}_2(l)$  (C)  $\text{CHCl}_3(l)$  (D)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(l)$

3-10 在  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  分子中,已知四个原子处在同一平面上,C 原子采用的杂化轨道是( )。

(A)  $\text{sp}$  (B)  $\text{sp}^2$  (C)  $\text{sp}^3$  (D) 其他形式的杂化

3-11 下列关于杂化轨道的一些说法,正确的是( )。

(A)  $\text{CH}_4$  分子中的  $\text{sp}^3$  杂化轨道是由 H 原子的 1 个 s 轨道和 C 原子的 3 个 p 轨道混合起来而形成的

(B)  $\text{sp}^3$  杂化轨道是由同一原子中的 1 个  $ns$  轨道和 3 个  $np$  轨道混合起来重新组合成的 4 个新的原子轨道

(C) 凡是中心原子采取  $\text{sp}^3$  杂化轨道成键的分子,其几何构型都是正四面体

(D) 凡  $\text{AB}_3$  型共价化合物,其中心原子 A 均采用  $\text{sp}^3$  杂化轨道成键

3-12  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间存在的作用力为( )。

(A) 色散力 (B) 色散力、诱导力  
(C) 色散力、诱导力、取向力 (D) 色散力、诱导力、取向力、氢键

### 3.2 溶液

3-13 将  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HAc}$  溶液加水稀释到原来体积的 2 倍时,其  $\text{H}^+$  离子浓度和 pH 的变化趋势为( )。

(A) 增加和减小 (B) 减少和增大  
(C) 为原来的一半和减小 (D) 为原来的一倍和减小

3-14 在  $\text{H}_2\text{S}$  的饱和溶液中,下列结论中错误的是( )。

(A) 溶液中  $\text{H}^+$  浓度主要取决于第一级电离  
(B) 溶液中  $\text{S}^{2-}$  浓度最小,基本等于其第二级电离常数  
(C) 溶液中  $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}] = K_a^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = K_a^\ominus(\text{H}_2\text{S})K_a^\ominus(\text{HS}^-)$   
(D) 溶液中  $[\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}]$

3-15 将  $1 \text{ L } 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水与  $1 \text{ L } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液混合,混合后  $\text{OH}^-$  离子浓度为( )。(  $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$  )

(A)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (B)  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
(C)  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (D)  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3-16 已知下列相同浓度的盐的 pH 值,由大到小的顺序是  $\text{KA}, \text{KB}, \text{KC}, \text{KD}$  (A、B、C、D 都为弱酸根),则各对应的酸在同温度下,解离常数最大的是( )。

(A)  $\text{HA}$  (B)  $\text{HB}$  (C)  $\text{HC}$  (D)  $\text{HD}$

3-17 pH 和体积相同的  $\text{HAc}$  溶液和  $\text{HCl}$  溶液,分别与过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液反应,在相同条件



下,放出的  $\text{CO}_2$  的体积是( )。

- (A)一样多 (B)HCl 比 HAc 多 (C)HAc 比 HCl 多 (D)无法比较

3-18  $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 与  $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中  $\text{H}^+$  浓度比较,其结果是( )。

- (A)HCl 中的  $\text{H}^+$  浓度远大于 HAc 中的  $\text{H}^+$  浓度  
(B)HCl 中的  $\text{H}^+$  浓度远小于 HAc 中的  $\text{H}^+$  浓度  
(C)两种溶液的  $\text{H}^+$  浓度接近  
(D)两者无法比较

3-19 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液中,存在电离平衡  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ ,根据平衡移动原理,下列说法不正确的是( )。

- (A)加入浓 HAc,由于增加反应物浓度,平衡向右移动,结果 HAc 解离度增大  
(B)加入少量 NaOH 溶液,平衡向右移动  
(C)加水稀释,解离度增加  
(D)加入少量 HCl, HAc 的解离度减少

3-20 在氨水中加入一些  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体,会使( )。

- (A)氨水的解离常数  $K_a$  增大 (B)氨水的解离度  $\alpha$  增大  
(C)溶液的 pH 值增大 (D)溶液的 pH 值减小

3-21 把 NaAc 晶体加到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液中将会使( )。

- (A)溶液的 pH 值降低 (B) $K_{a, \text{HAc}}$  增加  
(C)溶液的 pH 值升高 (D) $K_{a, \text{HAc}}$  减小

3-22 将  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc 混合溶液中加水稀释至原来体积的 2 倍,其  $\text{H}^+$  浓度和 pH 值变化为( )。

- (A)原来的 1/2 倍和增大 (B)原来的 1/2 倍和减少  
(C)减小和增大 (D)基本都不变

3-23  $\text{AgSCN}$  与  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积常数几乎相同( $1 \times 10^{-12}$ ),它们的溶解度  $S$  间的大小比较正确的是( )。

- (A) $S_{\text{AgSCN}} = S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  (B) $S_{\text{AgSCN}} > S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$   
(C) $S_{\text{AgSCN}} < S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  (D) $2S_{\text{AgSCN}} = S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$

3-24 已知  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶度积分别为  $1.8 \times 10^{-10}$ 、 $5.2 \times 10^{-13}$ 、 $3.4 \times 10^{-11}$ ,某溶液中含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,向该溶液逐滴加入  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  溶液时,最先和最后产生沉淀的分别是( )。

- (A)AgBr 和  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (B)AgBr 和 AgCl  
(C) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  和 AgCl (D) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  和 AgBr

3-25 在已经产生了 AgCl 沉淀的溶液中,能使沉淀溶解的方法是( )。

- (A)加入 HCl 溶液 (B)加入  $\text{AgNO}_3$  溶液  
(C)加入浓氨水 (D)加入 NaCl 溶液

3-26  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 和等体积的 NaAc 混合,欲使溶液的 pH 为 5,混合的酸和盐的浓度比应是(已知  $K_{a(\text{HAc})} = 1.76 \times 10^{-5}$ )( )。

- (A)1.76 (B)1/1.76 (C) $10^{2.5}$  (D) $10^{-2.5}$

3-27 下列各组溶液中,具有缓冲溶液性质的是( )。

- (A) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液与 0.2 mol · L<sup>-1</sup> HAc 等体积混合  
 (B) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaAc 溶液与 0.2 mol · L<sup>-1</sup> HCl 等体积混合  
 (C) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 等体积混合  
 (D) 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HAc 与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 等体积混合

3-28 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B,静止足够长时间后发现( )。

- (A) A 杯水减少, B 杯中水满后不再变化 (B) A 杯变成空杯, B 杯中水满后溢出  
 (C) B 杯水减少, A 杯水满后不再变化 (D) B 杯水减少至空杯, A 杯水满后溢出

### 3.3 氧化还原与电化学

3-29 配平方程式  $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  时, H<sub>2</sub>O 前面的化学计量数是( )。

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 6

3-30 电极反应  $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ ,  $E^\ominus = 0.521 \text{ V}$ , 推测电极反应  $2\text{Cu} - 2e \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  的  $E^\ominus$  是( )。

- (A) -0.521 V (B) 0.521 V (C) -1.042 V (D) 1.042 V

3-31 下列哪个物质使酸性高锰酸钾溶液褪色( )。

- (A) Zn<sup>2+</sup> (B) Cu<sup>2+</sup> (C) Fe<sup>2+</sup> (D) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

3-32 已知  $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ , 从标准电极电势看, MnO<sub>2</sub> 不能氧化 Cl<sup>-</sup>, 但用 MnO<sub>2</sub> 加浓盐酸, 可以生成 Cl<sub>2</sub>, 这是因为( )。

- (A) 两个  $E^\ominus$  相差不大 (B) 酸性增强,  $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$  也增加  
 (C) Cl<sup>-</sup> 浓度增加,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$  减少 (D) 以上三个因素都有

3-33 电解 CuCl<sub>2</sub> 水溶液, 以石墨作电极, 则在阳极上( )。

- (A) 析出 Cu (B) 析出 O<sub>2</sub> (C) 析出 Cl<sub>2</sub> (D) 石墨溶解

3-34 电解 1 mol · L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub> 和 1 mol · L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub> 的混合溶液, 用石墨作电极, 在阳极的产物是( )。

- (A) H<sub>2</sub> (B) O<sub>2</sub> (C) SO<sub>2</sub> (D) OH<sup>-</sup>

3-35 将反应  $5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$  设计为原电池, 电池符号为( )。

- (A) (-) Pt | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> || MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> | Pt (+)  
 (B) (-) Fe | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> || MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> | Mn (+)  
 (C) (-) Pt | MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> || Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> | Pt (+)  
 (D) (-) Pt | Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> || MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup> | Pt (+)

3-36 含有杂质的 Fe 在水中发生吸氧腐蚀, 则阴极反应是( )。

- (A)  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$  (B)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$   
 (C)  $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$  (D)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$

3-37 指出 pH 值对电极电位有影响的电对是( )。

- (A) Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (B) I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> (C) Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Hg (D) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>

3-38 已知  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus = 0.15 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.8 \text{ V}$ , 其中最强的氧化剂和

最强的还原剂是( )。

- (A) Ag 和  $Pb^{2+}$  (B) Ag 和 Pb (C)  $Ag^+$  和 Pb (D)  $Sn^{4+}$  和 Ag

3-39 以电对  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  与  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  电对组成原电池, 已知  $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\ominus} > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus}$ , 则反应产物是( )。

- (A)  $MnO_4^-$  和  $Fe^{2+}$  (B)  $MnO_4^-$  和  $Fe^{3+}$  (C)  $Mn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  (D)  $Mn^{2+}$  和  $Fe^{3+}$

3-40 对原电池  $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(c_1)||\text{Ag}(c_2)|\text{Ag}(+)$  而言, 欲使其电动势增加可采取的措施有( )。

- (A) 增大  $Zn^{2+}$  的浓度 (B) 增加  $Ag^+$  的浓度  
(C) 加大锌电极面积 (D) 增加 Ag 电极的面积

3-41 下列两电池反应①和②的标准电动势分别为  $E_1^{\ominus}$  和  $E_2^{\ominus}$ : ①  $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons HCl$ ,

②  $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ , 则  $E_1^{\ominus}$  和  $E_2^{\ominus}$  的关系是( )。

- (A)  $E_1^{\ominus} = 2E_2^{\ominus}$  (B)  $E_2^{\ominus} = -E_1^{\ominus}$  (C)  $E_2^{\ominus} = -2E_1^{\ominus}$  (D)  $E_2^{\ominus} = E_1^{\ominus}$

3-42 用金属铜作电极电解稀的  $CuSO_4$  水溶液, 开始一段时间阴阳极区溶液颜色的变化是( )。

- (A) 阳极区变深, 阴极区变浅 (B) 阳极区变浅, 阴极区变深  
(C) 阴阳极区都变深 (D) 阴阳极区都变浅

3-43 根据下列反应  $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$  构成原电池, 测得它的标准电动势  $E_{\text{电池}}^{\ominus} = 0.444 \text{ V}$ , 已知电对  $I_2/I^-$  的  $E^{\ominus}$  为  $0.534 \text{ V}$  作阳极, 则电对  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  的  $E^{\ominus}$  为( )。

- (A)  $-0.090 \text{ V}$  (B)  $0.978 \text{ V}$  (C)  $0.090 \text{ V}$  (D)  $-0.978 \text{ V}$

3-44 下列说法中错误的是( )。

- (A) 在金属表面涂刷油漆, 可以防止腐蚀  
(B) 金属在潮湿的空气中主要发生吸氧腐蚀  
(C) 牺牲阳极保护法中, 被保护金属作为腐蚀电池的阳极  
(D) 在外加电流保护法中, 被保护金属外加直流电源的负极

3-45 298 K 时, 标准态下  $Cu^{2+} + Fe \rightleftharpoons Cu + Fe^{2+}$  达到平衡时, 则此反应的  $\lg K^{\ominus}$  等于( )。(已知:  $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\ominus} = 0.34 \text{ V}$ ,  $E_{Fe^{2+}/Fe}^{\ominus} = -0.447 \text{ V}$ )

- (A)  $2 \times 0.787/0.0592$  (B)  $0.787/0.0592$   
(C)  $0.0592 \times 0.787/2$  (D)  $0.0592/0.787$

### 3.4 化学反应速率与化学平衡

3-46 在 298 K、100 kPa 条件下, 已知用氢气和氧气合成 1 mol 的水, 放出的热量为 285.83 kJ, 下列热化学方程式正确的是( )。

- (A)  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_r H^{\ominus} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(B)  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l) \quad \Delta_r H^{\ominus} = 285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C)  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad \Delta_r H^{\ominus} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(D)  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O \quad \Delta_r H^{\ominus} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3-47 已知  $\text{Zn(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO(s)}$ ,  $\Delta H^\ominus = -351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Hg(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgO(s)}$ ,  $\Delta H^\ominus = -90.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{Zn(s)} + \text{HgO(s)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{Hg(l)}$  的  $\Delta H^\ominus$  为 ( )。

- (A)  $442.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $260.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C)  $-260.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $-442.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3-48 反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  的平均反应速率可表示为  $-\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t}$ , 也可表示为 ( )。

- (A)  $\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{3\Delta t}$  (B)  $-\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}$  (C)  $-\frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{2\Delta t}$  (D)  $-\frac{3\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}$

3-49 反应  $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons \text{C(g)}$  的速率方程为  $v = kc_A^2 \cdot c_B$ , 若是密闭的反应容器增大一倍, 则其反应速率为原来的 ( )。

- (A)  $\frac{1}{6}$  倍 (B)  $\frac{1}{8}$  倍 (C) 8 倍 (D)  $\frac{1}{4}$  倍

3-50 25 °C 时, 反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若升高温度, ( )。

- (A) 正反应速率增大, 逆反应速率减小 (B) 正反应速率减小, 逆反应速率增大  
(C) 正反应速率增大, 逆反应速率增大 (D) 正反应速率减小, 逆反应速率减小

3-51 某吸热反应, 正反应的活化能是  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 逆反应的活化能是 ( )。

- (A)  $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B) 小于  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(C) 大于  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D) 无法确定

3-52 改变下列哪个条件才能使多数反应的速率常数增大 ( )。

- (A) 增加压力 (B) 加催化剂 (C) 升高温度 (D) 增加反应物浓度

3-53 不会影响反应速率常数  $k$  的因素是 ( )。

- (A) 反应温度 (B) 改变反应物浓度 (C) 反应物的活化能 (D) 加催化剂

3-54 25 °C 下,  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  在密闭容器中反应达到化学平衡时, 若加入惰性气体, 估计会出现 ( )。

- (A) 平衡右移, 氨产量增加 (B) 平衡左移, 氨产量减小  
(C) 平衡状态不变 (D) 正反应速率加快

3-55 已知反应  $2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数为  $K_1^\ominus$ , 反应  $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数为  $K_2^\ominus$ , 则反应

$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K^\ominus$  为 ( )。

- (A)  $K_1^\ominus/K_2^\ominus$  (B)  $K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$  (C)  $\sqrt{K_1^\ominus}/K_2^\ominus$  (D)  $\frac{1}{2}K_1^\ominus - K_2^\ominus$

3-56 已知反应  $2\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons 2\text{C(g)}$  的  $\Delta_r H^\ominus < 0$ , 下列叙述正确的是 ( )。

- (A) 由于  $K^\ominus = \frac{(p_C/p^\ominus)^2}{(p_A/p^\ominus)^2(p_B/p^\ominus)}$ , 随着反应的进行,  $p_C$  逐渐增大,  $p_A$ 、 $p_B$  逐渐减小, 平衡常数逐渐增大

(B) 升高温度, 使  $v_{\text{正}}$  增大,  $v_{\text{逆}}$  减小, 将导致平衡向左移动

(C)加入催化剂,同等程度加快正、逆反应的速率,加速达到平衡

(D)增加压力,使  $p_A$ 、 $p_B$  增大,  $v_{正}$  增大,而平衡左移

3-57 为增加固-液多相系统的反应速率,下列哪一项措施是无效的( )。

(A)搅拌 (B)提高液相的浓度 (C)增加固相粉碎度 (D)增加液相体积

3-58 在温度和压强不变的条件下,1 L  $\text{NO}_2$  在高温时按  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  分解,达到平衡时,体积变为 1.2 L,此时,  $\text{NO}_2$  的转化率为( )。

(A)10% (B)20% (C)40% (D)50%

### 3.5 有机化学

3-59  $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$  的正确命名是( )。

(A)4,4-二甲基-2-戊醇

(B)2,2-二甲基-4-戊醇

(C)2-羟基-4,4-二甲基-2-戊烷

(D)2,2-二甲基-4-羟基戊烷

3-60 苯与  $\text{Cl}_2$  在光催化作用下,生成氯苯的反应是( )。

(A)加成反应

(B)消去反应

(C)氧化反应

(D)取代反应

## 习题答案

3-1 (A) 3-2 (A) 3-3 (A)

3-4 (D)。解题思路:元素周期表中第 1、2、3、4 周期的元素数目分别为 2、8、8、18,照此算来,第 34 号元素应在第 4 周期的 p 区,具体是第 4 周期第 VIA 族元素。

3-5 (B) 3-6 (C) 3-7 (C) 3-8 (C)

3-9 (B)。解题思路: $\text{Br}_2$  为非极性分子; $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  皆为极性分子。

3-10 (B)。解题思路:已知甲醛分子  $\text{H}_2\text{CO}$  中四个原子处在同一平面上,C 原子只能取  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}$  杂化;考虑到  $\text{C}=\text{O}$  双键中  $\pi$  键是垂直于原子平面的,因此 C 原子应取  $\text{sp}^2$  杂化。

3-11 (B)

3-12 (D)。解题思路: $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  皆为极性分子。

3-13 (B) 3-14 (D)

3-15 (D)。解题思路:该混合液相当于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  的等浓度混合液,为缓冲溶液,可用缓冲溶液的公式  $[\text{OH}^-] = K_{b,\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}$  进行计算。

3-16 (D)。解题思路: $\text{HA} \xrightleftharpoons{K_a} \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

3-17 (C)。解题思路: $\text{HAc}$  是弱电解质,部分电离。在体积相同的溶液中,要和  $\text{HCl}$  溶液的 pH 相同,则必须  $\text{HAc}$  的原始浓度  $\gg$   $\text{HCl}$  的浓度。在与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生反应时,由于平衡移动,可使原来未电离的  $\text{HAc}$  不断电离而与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作用。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为过量时,与  $\text{HAc}$  作用放出  $\text{CO}_2$  更多。

3-18 (C)。解题思路:由于  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  的浓度为  $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,即使完全电离,产生的  $\text{H}^+$  浓度也远小于  $\text{H}_2\text{O}$  本身电离放出的  $\text{H}^+$  浓度  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3-19 (A) 3-20 (D) 3-21 (C) 3-22 (D)

3-23 (C)。解题思路:  $\text{AgSCN} \xrightleftharpoons{K_{\text{sp}}^{\ominus}} \text{Ag}^{+} + \text{SCN}^{-}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}, \text{AgSCN} = (S_{\text{AgSCN}})^2$ ;  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^{+} + \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus} = 4(S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4})^3$ 。

3-24 (A)。解题思路: 参看【例 3.2-8】。

3-25 (C) 3-26 (B) 3-27 (A)

3-28 (B)。解题思路: 糖水的蒸气压比纯水低, 在题示体系中, 纯水不断向钟罩内蒸发, 而钟罩内的水蒸气不断向糖水中液化。

3-29 (C) 3-30 (B) 3-31 (C)

3-32 (D)。解题思路: 参见【例 3.3-1】。

3-33 (C) 3-34 (B) 3-35 (A) 3-36 (B) 3-37 (D) 3-38 (C)

3-39 (D) 3-40 (B) 3-41 (B) 3-42 (A) 3-43 (C) 3-44 (C)

3-45 (A) 3-46 (A) 3-47 (C) 3-48 (B) 3-49 (B) 3-50 (C)

3-51 (B) 3-52 (C) 3-53 (B) 3-54 (C) 3-55 (C) 3-56 (C)

3-57 (D)。解题思路: 发生在固-液多相体系中的反应的速率仅取决于固-液相界面上固相和液相的浓度。

3-58 (C)

3-59 (A)。解题思路: 首先确定主要官能团是—OH 基, 这是一个醇。其次确定结构中 longest 的碳链包括五个碳原子, 化合物是戊醇。再给碳链中碳原子编序号, 使与—CH 相连的碳原子序号尽可能小。

3-60 (D)

# 4 理论力学

## 考试大纲

### 4.1 静力学

平衡;刚体;力;约束及约束力;受力图;力矩;力偶及力偶矩;力系的等效和简化;力的平移定理;平面力系的简化;主矢;主矩;平面力系的平衡条件和平衡方程式;物体系统(含平面静定桁架)的平衡;摩擦力;摩擦定律;摩擦角;摩擦自锁。

### 4.2 运动学

点的运动方程;轨迹;速度;加速度;切向加速度和法向加速度;平动和绕定轴转动;角速度;角加速度;刚体内任一点的速度和加速度。

### 4.3 动力学

牛顿定律;质点的直线振动;自由振动微分方程;固有频率;周期;振幅;衰减振动;阻尼对自由振动振幅的影响——振幅衰减曲线;受迫振动;受迫振动频率;幅频特性;共振;动力学普遍定理;动量;质心;动量定理及质心运动定理;动量及质心运动守恒;动量矩;动量矩定理;动量矩守恒;刚体定轴转动微分方程;转动惯量;回转半径;平行轴定理;功;动能;势能;动能定理及机械能守恒;达朗贝尔原理;惯性力;刚体作平动和绕定轴转动(转轴垂直于刚体的对称面)时惯性力系的简化;动静法。

## 复习指导

复习理论力学首先要掌握基本概念、基本理论和公式等。在读懂例题后再做“仿真习题”,并总结解题方法和规律。解题时首先要学会选取考察体,分析其受力,正确绘制示力图,这是解静力学和动力学问题的基础,必须掌握。静力学中有两类问题,一是力系简化后主矢量、主矩的求得,并讨论其进一步简化的结果;二是力系的平衡(也是静力学的重点),即如何选用独立的平衡方程式。在列平衡力矩方程时,平面力系是如何选取合适的矩心,空间力系是取合适的矩轴。平面力系还有两个应用问题:一是平面桁架,一般可用节点法、截面法或两法综合应用;另一是摩擦问题,应注意两点,即摩擦力方向的确定和摩擦力大小,一般有一个范围。运动学中点的运动和刚体基本运动是基础,主要是求点(或刚体内的点)的速度、加速度,

而点的合成运动和刚体平面运动是运动学中的重点和难点所在。对于合成运动,要熟练掌握一个动点、二个坐标、三种运动的概念,尤其要熟悉牵连运动和科氏加速度的计算;对于平面运动,要熟练掌握速度瞬心的概念和位置的确定,这是解平面运动问题的关键。解动力学问题要学会根据研究对象的受力分析和运动分析选取合适的定理和方法,这就要掌握各个定理(原理)的特点、包含的物理量进行解题,重点内容为动力学普遍定理、达朗伯原理和点的直线振动,尤其要能熟练运算各个定理中的基本量。后面所附的仿真习题,题型均为四选一的选择题。解题一般有两种解法:一是按题意进行一次计算就能得到正确答案;另一种是经一次计算可排除一些错误答案,然后进一步分析计算即能找到正确结果。

## 复习内容

### 4.1 静力学

要求:熟悉并理解质点系、刚体、平衡、力、静力学公理等基本概念,掌握受力分析,正确绘制受力图(示力图)。掌握力的投影、力的合成与分解、力偶及力偶的性质;能熟练计算力对点之矩、力对轴之矩、力偶矩。熟悉平面力系和空间力系简化的方法、结果和对主矢量、主矩的进一步讨论;对单个物体和物体系统平衡问题能正确建立平衡方程式求解约束反力,对较简单的空间力系平衡问题能熟练选择矩轴并用平衡方程式求解。能熟练计算平面静定桁架杆件内力(节点法、截面法)。掌握摩擦的有关概念,如滑动摩擦、摩擦角、自锁等,并能熟练计算需考虑摩擦的平面力系平衡问题。

静力学主要研究物体在力的作用下的平衡问题,即物体受力后相对于惯性坐标系处于静止或匀速直线运动状态的规律。静力学中讨论两类问题,即力系的简化和力系的平衡。

#### 4.1.1 静力学基本概念

##### 1. 刚体

刚体:形状大小都要考虑的,在任何受力情况下体内任意两点的距离保持不变的物体。在静力学中,所研究的物体都是指刚体。

##### 2. 力

力是物体之间的相互作用,这种作用使物体的运动状态或形状发生变化。在理论力学中仅讨论力的运动效应,不讨论变形效应。力对物体的作用效果取决于力的大小、方向和作用点三要素,因此力是矢量,它符合矢量运算法则。

经验表明,作用于刚体的力可沿其作用线移动而不改变其对于刚体的运动效应。力的这种性质称为力的可传性,所以力是滑动矢量。

##### 3. 静力学公理

**公理1(二力平衡公理)** 作用在同一刚体上的两个力成平衡的必要与充分条件为等量、反向、共线。

**公理2(加减平衡力系公理)** 在任一力系中加上或减去一个平衡力系,不改变原力系对刚体的运动效应。

**公理3(力的平行四边形法则)** 作用于同一质点或刚体上同一点的两个力,可以按平行四边形法则合成。



**公理 4 (作用与反作用定律)** 两物体间相互作用力同时存在,且等量、反向、共线,分别作用在这两个物体上。

**公理 5 (刚化原理)** 如变形体在已知力系作用下处于平衡状态,则将此变形体转换成刚体,其平衡状态不变。可见,刚体静力学的平衡条件对变形体成平衡是必要的,但不一定充分。

#### 4. 三力平衡定理

刚体受不平行的三个力作用而处于平衡时,则此三力的作用线必共面且汇交于一点。

#### 5. 约束与约束反力

阻碍物体自由运动的限制条件称为约束。约束是以物体相互接触的方式构成的。约束对于物体的作用称为约束反力或约束力,简称反力。约束力的方向总是与约束所能阻止的物体运动方向相反。表 4.1-1 列出了工程中常见的几种约束类型、简图及其对应约束反力的表示法。其中前 7 种多见于平面问题中,后 4 种则多见于空间问题中。

表 4.1-1 工程中常见约束类型、简图及其对应约束反力的表示

约束类型	简图	约束反力	未知量数
1. 柔索			沿柔索中心线,并为拉力,有一个未知量
2. 光滑接触			沿接触面在该点的公法线,并为压力,有一个未知量
3. 链杆			沿连杆中心线,指向不定,有一个未知量
4. 圆柱铰链			过销钉中心,方向不定,可分解成两力,有两个未知量
5. 铰链支座			过销钉中心,方向不定,可分解成两力,有两个未知量
6. 辊轴支座			过销钉中心,垂直支承面,指向不定,有一个未知量
7. 固定端支座			在约束平面内既不能移动,也不能转动,有三个未知量
8. 普通轴承			y 向可微小移动,有两个未知量
9. 止推轴承			三个方向都不容许移动,有三个未知量

续表

约束类型	简图	约束反力	未知量数
10. 球形铰链			三个方向都不容许移动, 有三个未知量
11. 空间固定端 支座			三个轴向都不容许移动和转动, 有6个未知量

## 6. 受力图

受力图是分析研究对象全部受力情况的简图。其步骤: 首先取脱离体, 其次画上全部主动力和约束反力。对于方向不能确定的约束反力如铰链约束, 有时可利用平衡条件来判断。

画受力图时, 应注意复铰(两个以上物体用圆柱销相连接)、作用于铰处的集中力和作用于相邻两刚体上的线分布力等情况的处理方法。

【例 4.1-1】 试作图 4.1-1(a) 所示刚架构件  $AE$ 、 $EBF$ 、 $FCG$ 、 $GD$  的受力图。刚架的自重不计。

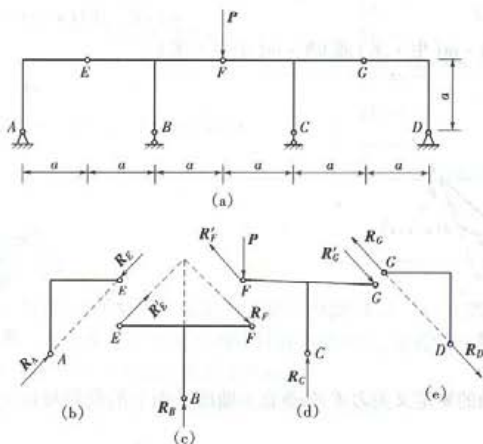


图 4.1-1

解:  $AE$  的受力图如图 4.1-1(b) 所示,  $EBF$  的受力图如图 4.1-1(c) 所示,  $FCG$  的受力图如图 4.1-1(d) 所示,  $GD$  的受力图如图 4.1-1(e) 所示。

若需画整体的受力图, 由于  $R_E = -R'_E$ 、 $R_F = -R'_F$ 、 $R_C = -R'_C$ , 根据加减平衡力系公理, 这三对平衡力系可去除。因而除主动力  $P$  外, 只须画上  $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$ 、 $R_D$ 。

## 4.1.2 力的分解、力的投影、力对点的矩与力对轴的矩

### 1. 力沿直角坐标轴分解和在直角坐标轴上的投影

$$F = F_x + F_y + F_z = Xi + Yj + Zk$$

式中:  $i, j, k$  分别为沿  $x, y, z$  轴的单位矢量;  $X, Y, Z$  为力  $F$  在  $x, y, z$  轴上的投影, 且分别为

$$X = F \cos \alpha = F_{xy} \cos \phi = F \sin \theta \cos \phi$$

$$Y = F \cos \beta = F_{xy} \sin \phi = F \sin \theta \sin \phi$$

$$Z = F \cos \gamma$$

式中:  $\alpha, \beta, \gamma$  为力  $F$  与各轴正向间的夹角;  $F_{xy}$  则为力  $F$  在  $Oxy$  平面上的投影, 如图 4.1-2 所示。

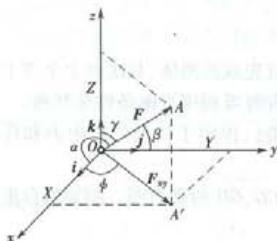


图 4.1-2

### 2. 力对点的矩(简称力矩)

在平面问题中, 力  $F$  对矩心  $O$  的矩是个代数量, 即

$$M_o(F) = \pm Fa$$

式中  $a$  为矩心  $O$  点至力  $F$  作用线的距离, 称为力臂。通常规定力使物体绕矩心转动的方向即力矩的转向为逆时针方向, 上式取正号, 反之则取负号。

在空间问题中, 力对点之矩是个定位矢(图 4.1-3), 其表达式为

$$M_o(F) = M_o = r \times F \\ = (yZ - zY)i + (zX - xZ)j + (xY - yX)k$$

力矩的单位为  $N \cdot m$  (牛·米) 或  $kN \cdot m$  (千牛·米)。

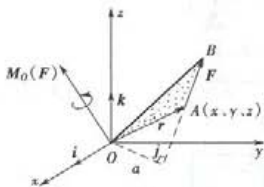


图 4.1-3

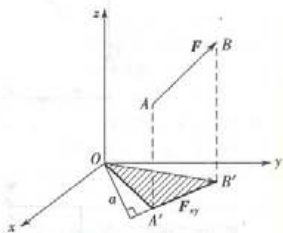


图 4.1-4

### 3. 力对轴的矩

力  $F$  对任一  $z$  轴的矩定义为力  $F$  在垂直  $z$  轴的平面上的投影对该平面与  $z$  轴交点  $O$  的矩, 即

$$M_z(F) = M_o(F_{xy}) = \pm F_{xy} \cdot a = \pm 2 \Delta OA'B'$$

其大小等于二倍三角形  $OA'B'$  的面积, 正负号用右手螺旋法则确定。显然, 当力  $F$  与矩轴  $z$  共面(包括平行与相交)时, 力对该轴之矩等于零。其单位与力矩的单位相同。

从图 4.1-4 中可见,  $\Delta OA'B'$  的面积等于  $\Delta OAB$  面积在  $OA'B'$  平面(即  $Oxy$  面)上的投影。由此可见, 力  $F$  对  $z$  轴的矩  $M_z$  等于力  $F$  对  $z$  轴上任一点  $O$  的矩  $M_o$  在  $z$  轴上的投影, 或力  $F$  对点  $O$  的矩  $M_o$  在经过  $O$  点的任一轴上的投影等于力  $F$  对该轴的矩。这就是力对点的矩与对通过该点的轴的矩之间的关系。即

$$M_x(F) = [M_o(F)]_x = yZ - zY$$

$$M_y(F) = [M_o(F)]_y = zX - xZ$$

$$M_z(F) = [M_o(F)]_z = xY - yX$$

#### 4.1.3 汇交力系的合成与平衡

诸力作用线交于一点的力系称为汇交力系。根据力的平行四边形法则,可知汇交力系合成结果有两种可能:其一,是一个合力  $R$ ,合力矢为

$$R = \sum F_i$$

合力作用线通过汇交力系的汇交点;其二,合力  $R$  等于零,即

$$R = 0 \quad \text{或} \quad \sum F_i = 0$$

这是汇交力系平衡的必要与充分条件。

求解汇交力系的合成与平衡问题各有两种方法,即几何法与解析法,如表 4.1-2 所示。对于空间汇交力系,由于作图不方便,一般都采用解析法。

表 4.1-2 求解汇交力系的两种方法

		合力 $R$	平衡条件 $R=0$
几何法		$R$ 的大小和方位由力多边形的封闭边决定,指向是首力的始端至末力的终端	原力系构成的力多边形自行封闭
解析法	平面	$R = (\sum X_i)i + (\sum Y_i)j$	$\sum X_i = 0$ $\sum Y_i = 0$ 有两个独立方程,可解两个未知量
	空间	$R = (\sum X_i)i + (\sum Y_i)j + (\sum Z_i)k$	$\sum X_i = 0$ $\sum Y_i = 0$ $\sum Z_i = 0$ 有三个独立方程,可解三个未知量

#### 4.1.4 力偶理论

##### 1. 力偶与力偶矩

设等量、反向、不共线的两平行力组成的力系称为力偶  $(F, F')$ 。力偶没有合力,即不能用一个力代替,也不能与一个力平衡。力偶对物体只有转动效应,没有移动效应。力偶在任一轴上的投影为零。力偶只能与另一力偶等效或相平衡。

力偶的转动效应决定于力偶矩,它的计算如表 4.1-3 所述。

表 4.1-3 力偶矩的计算

平面情况	空间情况
$m = \pm Fd$	$m$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{大小: } m = Fd \\ \text{方位: 垂直于力偶作用平面, 指向由右手法则确定} \end{array} \right.$
逆时针转向取正; 反之取负	
是一代数量	是一自由矢量

表中,  $F$  为组成力偶的力的大小,  $d$  为力偶中两力作用线间的垂直距离, 并称为力偶臂。

力偶矩的单位为  $\text{N} \cdot \text{m}$  (牛·米) 或  $\text{kN} \cdot \text{m}$  (千牛·米)。

应当注意,力偶矩矢与矩心位置无关,这一点与力对点之矩是不同的。

综上所述,两个力偶的等效条件是该两力偶矩矢相等。由此等效条件可以得出下列两个推论。

推论 1: 只要保持力偶矩矢不变,力偶可在其作用面内任意移转,或从刚体的一个平面移到另一个平行平面内,而不改变其对刚体的转动效应。

推论 2: 在保持力偶矩大小和转向不变的条件下,可以任意改变力偶的力的大小和力偶臂的长短,而不改变它对刚体的转动效应。

## 2. 力偶系的合成与平衡

力偶系合成结果有两种可能,即为一个合力偶或为平衡。具体计算时,通常采用解析法,如表 4.1-4 所述。

表 4.1-4 力偶的合成与平衡的解析法

		平面力偶系	空间力偶系
合成结果	合力偶	$M = \sum m_i$	$M = \sum m_i = \sum m_{ix}i + \sum m_{iy}j + \sum m_{iz}k$
	平衡	$M = 0$	$M = 0$
平衡方程		$\sum m_i = 0$	$\sum m_{ix} = 0$
		可求解一个未知量	$\sum m_{iy} = 0$
			$\sum m_{iz} = 0$
			可求解三个未知量

表中,  $m_{ix}$ 、 $m_{iy}$ 、 $m_{iz}$  分别为力偶矩矢  $m_i$  在相应坐标轴上的投影。

可以证明,力偶中两个力  $F$  和  $F'$ , 对任一  $x$  轴之矩的和等于该力偶矩矢  $m$  在同一根轴上的投影,即

$$m_x(F) + m_x(F') = m_x = m \cos \alpha$$

【例 4.1-2】梁  $ABC$  上作用一集中荷载  $P$ , 荷载与尺寸如图 4.1-5(a) 所示, 已知  $P = 600 \text{ N}$ , 梁重不计, 试求支座  $A$ 、 $B$  的约束反力。

解: 用两种方法求解。

方法一 采用力偶平衡条件求解。取梁  $ABC$  为研究对象。其受力图如图 4.1-5(b) 所示, 从图中可知约束反力  $X_A$  与力  $P$  若能得一合力必是水平的。显然, 此合力不可能与  $Y_A$  和  $R_B$  所合成的铅垂力相平衡。所以, 只有分别组成两对力偶, 而且构成平衡的平面力偶系。于是, 由平面力偶系的平衡方程

$$\sum m_i = 0, \quad -4P - 8R_B = 0,$$

$$\text{得} \quad R_B = -\frac{4P}{8} = -\frac{4 \times 600}{8} = -300 \text{ N}$$

$R_B$  为负值, 表明  $R_B$  的实际指向与图示相反。

由力偶定义即可写出铰链支座  $A$  的约束反力为

$$X_A = P = 600 \text{ N}$$

$$Y_A = R_B = -300 \text{ N}$$

$Y_A$  的实际指向与假设相反。

方法二 采用平面汇交力系平衡的几何条件求解。由于梁  $ABC$  只在  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三处受力,由三力平衡条件,画其受力图如图 4.1-5(c) 所示。并根据受力图作封闭的力三角形  $abc$  (图 4.1-5(d)),由图示的几何关系解得

$$R_A = \frac{P}{\cos \alpha} = \frac{600}{2/\sqrt{5}} = 671 \text{ N}$$

$$R_B = P \tan \alpha = 600 \times \frac{1}{2} = 300 \text{ N}$$

注意:力  $R_A$  是  $X_A$  与  $Y_A$  的合力,两种方法求得结果相同。

【例 4.1.3】 图 4.1-6(a) 所示三铰刚架受偶矩为  $m$  的力偶作用。试求铰链支座  $A$ 、 $B$  处反力。

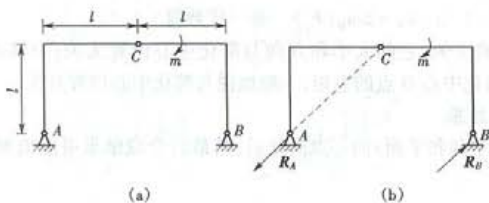


图 4.1-6

解:取整体为对象,  $AC$  是二力构件,因此  $R_A$  沿  $AC$ 。又根据力偶的性质,  $R_B$  与  $R_A$  必构成力偶,与主动力偶矩平衡。  $\sum m_i = 0, R_A \cdot \sqrt{2}l - m = 0$ , 所以  $R_A = R_B = \frac{\sqrt{2}}{2}m$ 。

#### 4.1.5 一般力系的简化与平衡

##### 1. 力的平移定理

设物体的某一平面上有一作用于  $A$  点的力  $F$ , 现要将  $F$  平行地搬移至指定点  $O$ 。如图 4.1-7 所示。则可在  $O$  点作用一对平衡力 ( $F', F''$ ), 其中  $F' = F, F'' = -F$ , 显见  $F$  和  $F''$  构成了力偶 ( $F, F''$ ), 其力偶矩  $m = Fd$ , 等于原力  $F$  对  $O$  点的力矩。这样, 作用于  $O$  点的力  $F'$  和力偶矩  $m$  与原作用于  $A$  点的力  $F$  等效。于是得到如下定理: 一个力可从原来的作用位置平行移动到另一指定点, 但须在该力与该指定点所组成的平面内附加一个力偶, 其力偶矩等于原力对指定点的矩。即  $m = m_O(F)$  这就是力的平移定理。如果把图 4.1-7 由后图向前看, 即共面的一个力  $F'$  与一矩为  $m$  的力偶可合成为一个合力  $F$ ,  $F$  的大小、方向与原力  $F'$  相等, 其间的距离  $d = |m|/F$ 。

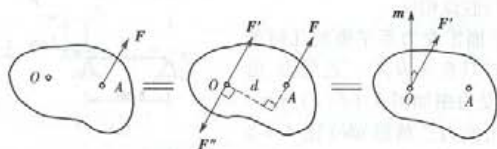


图 4.1-7

## 2. 任意力系的简化

### (1) 简化的一般结果

设有一任意力系  $F_1, F_2, \dots, F_n$ , 分别作用于  $A_1, A_2, \dots, A_n$ 。现应用力的平移定理将各力向简化中心  $O$  点平移, 于是原力系与一个通过  $O$  点的汇交力系和一个附加力偶系等效。这样就可以得任意力系简化的一般结果为

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{一个力} \quad R' = \sum F_i \quad \text{作用线通过 } O \text{ 点} \\ \text{一个力偶} \left\{ \begin{array}{l} \text{空间: } M_o = \sum m_o(F_i) \quad \text{是一矢量} \\ \text{平面: } M_o = \sum m_o(F_i) \quad \text{是一代数量} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

力矢  $R'$  称为原力系的主矢, 它的大小和方向与简化中心位置无关; 力偶矩矢  $M_o$  (或力偶矩  $M_o$ ) 称为原力系对简化中心  $O$  点的主矩, 一般地说与简化中心位置有关。

### (2) 合成的最后结果

任意力系(包括空间和平面)向一点简化后, 其最后合成结果可能出现表 4.1-5 所列出的几种情况。

表 4.1-5 任意力系的合成

主矢	主矩	最后结果	说明	
$R' = 0$	$M_o = 0$	平衡	此为任意力系平衡的必要和充分条件	
	$M_o \neq 0$	合力偶	此时主矩与简化中心的位置无关	
$R' \neq 0$	$M_o = 0$	合力	合力作用线过简化中心	
	$M_o \neq 0$		$R' \perp M_o$	合力作用线离简化中心的距离 $d = \left  \frac{M_o}{R'} \right $
	$M_o \neq 0$	$R' \parallel M_o$	力螺旋	力螺旋中心轴通过简化中心
		$R'$ 与 $M_o$ 成 $\alpha$ 角		力螺旋中心轴离简化中心的距离 $d = \left  \frac{M_o \sin \alpha}{R'} \right $

表中, 中心轴是指组成力螺旋的力的作用线。

因平面任意力系是空间任意力系的特殊情况, 其向  $O$  点简化的主矩可视为垂直于力系作用平面的一个主矩矢, 因此上表 4.1-5 (除力螺旋外) 所述亦可适用于平面任意力系。

当任意力系合成为一合力  $R$  时, 则有

$$m_o(R) = \sum m_o(F_i)$$

$$m_z(R) = \sum m_z(F_i)$$

即合力对任一点(或任一轴如 $z$ 轴)之矩,等于力系中各力对同一点(或同一轴)之矩的矢量和(或代数和),并称之为合力矩定理。对于平面力系,合力矩定理可表示为

$$m_o(\mathbf{R}) = \sum m_o(\mathbf{F}_i)$$

在计算力对坐标轴之矩时,应用合力矩定理,常可使计算简化。这时,可先将原力沿坐标轴分解为三个分力,然后计算各分力对坐标轴之矩。

由于平行力系是任意力系的特殊情况,故任意力系的合成结果也适用于平行力系。

### (3) 平行分布的线荷载的合成

沿物体中心线分布的平行力,称为平行分布线荷载,简称线荷载。沿单位长度分布的线荷载称为线荷载集度,以 $q$ 表示。其单位为 $\text{N/m}$ (牛/米)或 $\text{kN/m}$ (千牛/米)。

同向线荷载合成结果为一合力 $\mathbf{R}$ ,该合力的大小和作用线位置可通过求积分的方法和合力矩定理求得。

均匀分布和线性分布的线荷载的合成结果如图 4.1-8 所示。

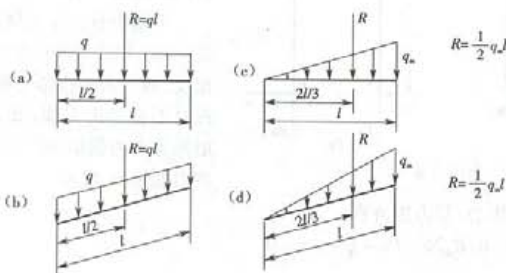


图 4.1-8

## 3. 力系的平衡条件与平衡方程

任意力系平衡的必要和充分条件是:力系的主矢与力系对任一点的主矩都等于零,即

$$\mathbf{R}' = 0, \sum \mathbf{m}_o(\mathbf{F}_i) = 0$$

据此得出表 4.1-6 所列出的各组平衡方程。但当指出,在空间任意力系和空间平行力系的平衡方程组中,其投影方程亦可用对轴的力矩方程来替代。当然,该力矩方程必须是独立的平衡方程,即可用它来求解未知量的平衡方程。

表 4.1-6 力系的平衡方程

力系名称		平衡方程	独立方程的数目
平面力系	任意力系	$\sum X_i = 0 \quad \sum Y_i = 0 \quad \sum m_o(\mathbf{F}_i) = 0$ 或 $\sum X_i = 0 \quad \sum m_A(\mathbf{F}_i) = 0 \quad \sum m_B(\mathbf{F}_i) = 0$ $\times$ 轴不垂直 $AB$ 连线 或 $\sum m_A(\mathbf{F}_i) = 0 \quad \sum m_B(\mathbf{F}_i) = 0 \quad \sum m_C(\mathbf{F}_i) = 0$ $A, B, C$ 三点不共线	3
	平行力系	$\sum Y_i = 0 \quad \sum m_o(\mathbf{F}_i) = 0$ $y$ 轴不垂直 $F_i$ 或 $\sum m_A(\mathbf{F}_i) = 0 \quad \sum m_B(\mathbf{F}_i) = 0$ $A, B$ 两点连线不与各力作用线平行	2



力系名称		平衡方程	独立方程的数目
空间力系	平行力系	$\Sigma Z_i = 0, \Sigma m_x(F_i) = 0, \Sigma m_y(F_i) = 0$ $z$ 轴不垂直 $F_i$	3
	任意力系	$\Sigma X_i = 0, \Sigma Y_i = 0, \Sigma Z_i = 0$ $\Sigma m_x(F_i) = 0, \Sigma m_y(F_i) = 0, \Sigma m_z(F_i) = 0$	6

【例 4.1-4】 有一刚架,所受荷载及支承情况如图 4.1-9(a)所示,试求支座 A 及 B 处的反力。

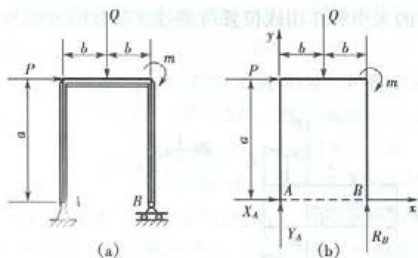


图 4.1-9

首先以 A 点为矩心,写力矩方程

$$\Sigma M_A(F_i) = 0; R_B 2b - Pa - Qb - m = 0$$

由此得

$$R_B = \frac{Pa + Qb + m}{2b}$$

然后以水平方向为 x 轴,铅直方向为 y 轴,写投影方程

$$\Sigma X_i = 0; X_A + P = 0$$

$$\Sigma Y_i = 0; Y_A + R_B - Q = 0$$

于是得

$$X_A = -P, Y_A = \frac{Qb - Pa - m}{2b}$$

由  $\Sigma M_B(F_i) = 0$  也可直接求出  $Y_A$ , 作为校核。

【例 4.1-5】 梁 AC 用三根连杆支承,并受荷载如图 4.1-10(a)所示。已知  $P_1 = 20 \text{ kN}$ ,  $P_2 = 40 \text{ kN}$ , 试求每根连杆所受的力,图中长度单位是 m。

解:考虑梁的平衡,作示力图如图 4.1-10(b)。假定连杆作用于梁的力如图所示,其相反方向的力就是连杆所受的力。

从示力图可以看出,如果首先用投影方程,则不论怎样选取投影轴,平衡方程中至少将包含两个未知数。为了使平衡方程中的未知数最少,便于求解,首先取  $R_B$  与  $R_C$  的交点  $O_1$  为矩心,由  $\Sigma M_{O_1}(F_i) = 0$  可直接求得  $R_A$ ;再取  $R_A$  与  $R_B$  的交点  $O_2$  为矩心,由  $\Sigma M_{O_2}(F_i) = 0$  可直接求得  $R_C$ 。最后由  $\Sigma X_i = 0$  或  $\Sigma Y_i = 0$  求  $R_B$ 。

在写力矩方程时,要善于应用力矩定理,将一个力分解成为两个分力,分别求其对于所选

矩心的矩,以简化计算。

现在根据上面的分析进行计算。由  $\Sigma M_{O_1}(F_i) = 0$  有

$$P_1 \times 6 + P_2 \cos 30^\circ \times 2 + P_2 \sin 30^\circ \times 4 - R_A \sin 45^\circ \times 8 - R_A \cos 45^\circ \times 4 = 0$$

将  $P_1$ 、 $P_2$  之值代入,解得

$$R_A = 31.8 \text{ kN}$$

由  $\Sigma M_{O_2}(F_i) = 0$  有

$$R_C \times 6 - P_2 \cos 30^\circ \times 4 - P_2 \sin 30^\circ \times 2 = 0$$

解得  $R_C = 29.8 \text{ kN}$

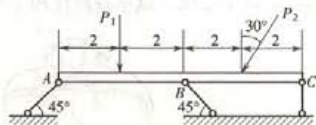
最后由  $\Sigma X_i = 0$  有

$$R_A \cos 45^\circ - R_B \cos 45^\circ - P_2 \sin 30^\circ = 0$$

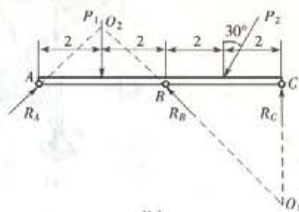
解得  $R_B = 3.5 \text{ kN}$

写出  $\Sigma Y_i = 0$  可作为校核之用。或者,求出  $R_A$  之后,由  $\Sigma X_i = 0$  求出  $R_B$ ;再由  $\Sigma Y_i = 0$  求  $R_C$ 。

对于每一具体问题,究竟宜用力矩方程抑或投影方程求解,应根据具体条件进行分析,总以简便为原则。



(a)



(b)

图 4.1-10

**【例 4.1-6】** 某厂房支承屋架和吊车梁的柱子(图 4.1-11)

下端固定,柱顶承受屋架传来的力  $P_1$ ,牛腿上承受吊车梁传来的铅直力  $P_2$  及水平制动力  $T$ 。如以柱脚中心为坐标原点  $O$ ,铅直轴为  $z$  轴, $x$  轴及  $y$  轴分别平行于柱脚的两边,如图所示,则力  $P_1$  及  $P_2$  均在  $yz$  平面内,与  $z$  轴距离分别为  $e_1 = 0.1 \text{ m}$ ,  $e_2 = 0.34 \text{ m}$ ,制动力  $T$  平行于  $x$  轴。已知  $P_1 = 120 \text{ kN}$ ,  $P_2 = 300 \text{ kN}$ ,  $T = 25 \text{ kN}$ ,  $h = 6 \text{ m}$ 。柱所受重力  $Q$  可认为沿  $z$  轴作用,且  $Q = 40 \text{ kN}$ 。试求基础对柱作用的约束力及力偶矩。

**解:** 因柱埋得较深,基础可看做空间固定端支座。将基础对柱的约束力分解为沿三个坐标轴的分力  $X$ 、 $Y$  及  $Z$ ,约束力偶矩则用  $m_x$ 、 $m_y$ 、 $m_z$  表示。写出六个平衡方程:

$$\Sigma X_i = 0: \quad X - T = 0$$

$$\Sigma Y_i = 0: \quad Y = 0$$

$$\Sigma Z_i = 0: \quad Z - P_1 - P_2 - Q = 0$$

$$\Sigma M_x(F_i) = 0: \quad m_x + P_1 e_1 - P_2 e_2 = 0$$

$$\Sigma M_y(F_i) = 0: \quad m_y - Th = 0$$

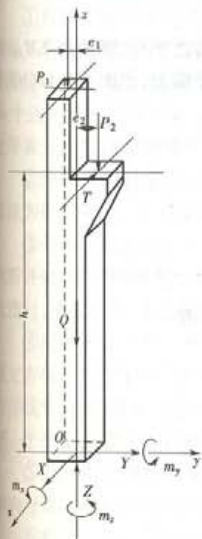
$$\Sigma M_z(F_i) = 0: \quad m_z + Te_2 = 0$$

将各已知值代入,解得

$$X = 25 \text{ kN}, Y = 0, Z = 460 \text{ kN}$$

$$m_x = 90 \text{ kN} \cdot \text{m}, m_y = 150 \text{ kN} \cdot \text{m}, m_z = -8.5 \text{ kN} \cdot \text{m}$$

图 4.1-11



**【例 4.1-7】** 某冷却塔用三根铅直杆和三根斜杆支撑,如图 4.1-12(a)。 $\triangle ABC$  为等边三角形,边长等于  $a$ ;各铅直杆长度也等于  $a$ ;冷却塔重  $P$ ;风压力为  $Q$ ,其作用线平行于  $AC$  边并

通过冷却塔中心线。试求各杆作用于冷却塔的力,假设各杆均可看做连杆。

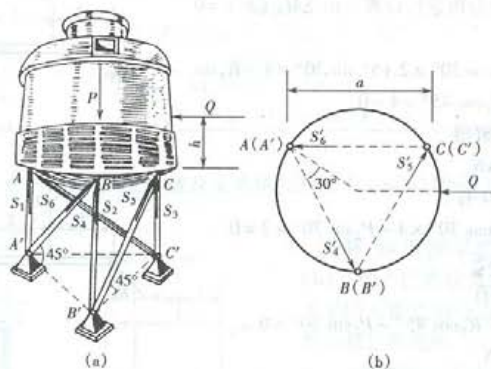


图 4.1-12

解:六根连杆作用于冷却塔的力分别以  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$  及  $S_6$  表示,并假设都是压力,如图 4.1-12(a) 所示。

从示力图可以看出,如采用直角坐标系求解本题,将不可避免地需要求解一些联立方程。现在采用下述方法求解,计算将简单得多。

首先取  $AA'$  为矩轴,则除  $S_5$  外,其余各未知力,或与之相交,或与之平行,因而由  $\Sigma M_{AA'} = 0$  可直接求出  $S_5$ 。为了求出各力对于  $AA'$  的矩,将所有各力投影到水平面上,如图 4.1-12(b),其中  $S'_4 = S_4 \cos 45^\circ, S'_5 = S_5 \cos 45^\circ, S'_6 = S_6 \cos 45^\circ$ 。于是

$$\Sigma M_{AA'}(F_i) = 0: S'_5 a \sin 60^\circ - Q \frac{a}{2} \tan 30^\circ = 0$$

$$\text{即} \quad S_5 \cos 45^\circ \sin 60^\circ - \frac{Q}{2} \tan 30^\circ = 0$$

$$\text{解得} \quad S_5 = \frac{\sqrt{2}}{3} Q$$

相似地,取  $BB', CC'$  为矩轴,由  $\Sigma M_{BB'}(F_i) = 0$  及  $\Sigma M_{CC'}(F_i) = 0$  有

$$S'_6 a \sin 60^\circ + Q \left( a \sin 60^\circ - \frac{a}{2} \tan 30^\circ \right) = 0$$

$$S'_4 a \sin 60^\circ - Q \frac{a}{2} \tan 30^\circ = 0$$

将  $S'_6 = S_6 \cos 45^\circ$  及  $S'_4 = S_4 \cos 45^\circ$  代入,解得

$$S_6 = -\frac{2\sqrt{2}}{3} Q, S_4 = \frac{\sqrt{2}}{3} Q$$

再分别以  $AB, BC, CA$  为矩轴,写出力矩方程:

$$\Sigma M_{AB}(F_i) = 0: S_3 a \sin 60^\circ + S_5 \sin 45^\circ a \sin 60^\circ + Q \cos 30^\circ h - P \frac{a}{2} \tan 30^\circ = 0$$

$$\Sigma M_{BC}(F_i) = 0: S_1 a \sin 60^\circ + S_2 \sin 45^\circ a \sin 60^\circ - Q \cos 30^\circ h - P \frac{a}{2} \tan 30^\circ = 0$$

$$\Sigma M_{C_A}(F_i) = 0; S_2 a \sin 60^\circ + S_4 \sin 45^\circ a \sin 60^\circ - P \frac{a}{2} \tan 30^\circ = 0$$

将上面求得的  $S_4$ 、 $S_3$  及  $S_6$  之值代入, 解得

$$S_1 = \frac{P}{3} + \left(\frac{2}{3} + \frac{h}{a}\right)Q, S_2 = \frac{1}{3}(P - Q), S_3 = \frac{P}{3} - \left(\frac{1}{3} + \frac{h}{a}\right)Q$$

以铅直轴为  $z$  轴, 写出  $\Sigma Z_i = 0$ , 可以校核以上的计算无误。

#### 4.1.6 物体系统的平衡

##### 1. 静定与静不定问题

若未知量的数目等于独立平衡方程的数目, 则应用刚体静力学的理论, 就可以求得全部未知量, 这样的问题称为静定问题, 如图 4.1-13(a)。若未知量的数目超过独立平衡方程的数目, 则单

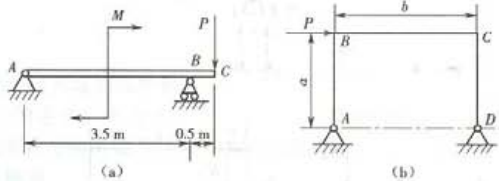


图 4.1-13

应用刚体静力学的理论就不能求出全部未知量, 这样的问题称为静不定问题, 如图 4.1-13(b)。

##### 2. 物体系统平衡问题的解法和步骤

①判断物体系统是否属于静定系统。物体系统是否静定, 仅取决于系统内各物体所具有的独立平衡方程的个数以及系统未知量的总数, 而不能由系统中某个研究对象来判断系统是否静定。若由  $n$  个物体组成的静定系统, 且在平面任意力系作用下平衡, 则该系统总共可列出  $3n$  个独立平衡方程以解出  $3n$  个未知量。当然, 若系统中某些物体受其他力系作用时, 则其独立平衡方程数以及所能求出的未知量数均将相应变化。

②选取研究对象的先后次序的原则是便于求解。根据已知条件和待求量, 可以选取整个系统为研究对象, 也可以是其中的某些部分或某一物体为研究对象。

③分析研究对象的受力情况并画出受力图。在受力图上只画外力而不画内力。在各物体拆开处, 物体间的相互作用力必须符合作用与反作用定律。画物体系统中某研究对象的受力图时, 不能将作用在系统中其他部分上的力传递、移动和合成。

④列出平衡方程。平衡方程要根据物体所作用的力系类型列出, 不能多列。为了避免解联立方程, 应适当地选取投影轴和矩轴(或矩心)。投影轴应尽量选取与力系中多数未知力的作用线垂直; 而矩轴应使其与更多的未知力共面(矩心应选在多数未知力的交点上)。力求做到一个平衡方程中只包含一个未知量。

⑤由平衡方程解出未知量。若求得的约束反力或反力偶为负值。说明力的指向或力偶的转向与受力图中假设相反。若用它代入另一方程求解其他未知量时, 应连同其负号一起代入。

⑥利用不独立平衡方程进行校核。

**【例 4.1-8】** 梁上起重机起吊重物  $P = 10 \text{ kN}$ , 起重机电重  $Q = 50 \text{ kN}$ , 其作用线位于铅垂线  $EC$  上, 如图 4.1-14 所示。不计梁重, 求  $D$  处及  $B, A$  处的支座反力。

解: 取起重机考察

$$\Sigma M_E(F_i) = 0; N_2 \times 2 - P \times 5 - Q \times 1 = 0,$$

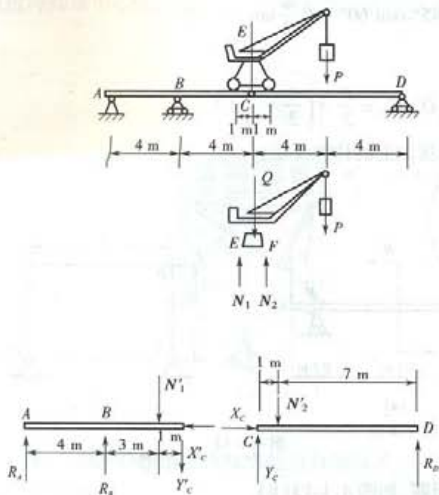


图 4.1-14

【例 4.1-9】 联合梁由  $AC$ 、 $BC$  两部分组成,  $A$  端插入墙内,  $B$  端搁在辊轴支座上,  $C$  处用铰连接如图 4.1-15 所示, 受  $P$ 、 $m$  作用。已知  $P=4\text{ kN}$ ,  $m=6\text{ kN}\cdot\text{m}$ , 求  $A$ 、 $B$  两处的反力。

解: 考察  $BC$

$$\sum M_C(F_i) = 0; R_B \times 4 - m = 0,$$

$$R_B = 1.5\text{ kN}$$

取整体考察

$$\sum M_A(F_i) = 0; R_B \times 8 + m_A - m - P \times 4 = 0,$$

$$m_A = 10\text{ kN}\cdot\text{m}$$

$$\sum X_i = 0; X_A = 0$$

$$\sum Y_i = 0; R_B + Y_A - P = 0,$$

$$Y_A = 2.5\text{ kN}$$

【例 4.1-10】 刚架  $ABC$  和梁  $CD$ , 支承与荷载如图 4.1-16 所示。已知  $P=5\text{ kN}$ ,  $q=200\text{ N/m}$ ,  $q_0=300\text{ N/m}$ , 求支座  $A$ 、 $B$  的反力。

解: 取  $CD$  考察

$$\sum M_C(F_i) = 0; P \times 1 - R_D \times 2 = 0,$$

$$R_D = 2.5\text{ kN}$$

取整体考察

$$\sum X_i = 0; X_A + \frac{1}{2}q_0 \times 2 = 0,$$

$$N_2 = 50\text{ kN}$$

$$\sum Y_i = 0; N_1 + N_2 - P - Q = 0,$$

$$N_1 = 10\text{ kN}$$

取  $CD$  考察

$$\sum M_C(F_i) = 0; -50 \times 1 + R_D \times 8 = 0,$$

$$R_D = 6.25\text{ kN}$$

$$\sum Y_i = 0; 6.25 - 50 + Y_C = 0,$$

$$Y_C = 43.75\text{ kN}$$

$$\sum X_i = 0; X_C = 0$$

取  $AC$  考察, 受一平行力系作用

$$\sum M_A(F_i) = 0; R_B \times 4 - N'_1 \times 7$$

$$- Y'_C \times 8 = 0,$$

$$R_B = 105\text{ kN}$$

$$\sum Y_i = 0; R_A + R_B - N'_1 - Y'_C = 0,$$

$$R_A = -51.3\text{ kN}$$

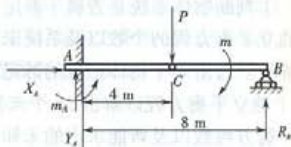


图 4.1-15

$$X_A = -\frac{1}{2}q_0 \times 2 = -0.3 \text{ kN}$$

$$\begin{aligned} \sum M_A(F_i) = 0: & q \times 2.5 \times 1.25 + \frac{1}{2}q_0 \times 2 \times \frac{1}{3} \times 2 \\ & + P \times 3.5 - R_D \times 4.5 - R_B \times 2 = 0, \\ & R_B = 3.54 \text{ kN} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum Y_i = 0: & R_D + R_B + Y_A - P - q \times 2.5 = 0, \\ & Y_A = -0.54 \text{ kN} \end{aligned}$$

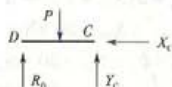
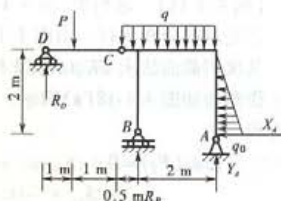


图 4.1-16

#### 4.1.7 平面桁架

##### 1. 定义

由若干直杆在两端用铰链彼此连接而成的几何形状不变的结构称为桁架。杆件与杆件的连接点称为节点。

所有杆件的轴线在同一平面内的桁架称平面桁架,否则称为空间桁架。

##### 2. 对于桁架的分析计算作如下假设

- ①各杆件都用光滑铰链连接。
- ②各杆件都是直杆。
- ③杆件所受的外荷载都作用在节点上。对于平面桁架各力作用线都在桁架平面内。
- ④各杆件的自重或略去不计,或平均分配到杆件两端的节点上。

根据以上假设,桁架中各杆件都是二力杆,只受到轴向力作用,受拉或者受压。

表 4.1-7 平面桁架内力计算方法

	节点法	截面法
对象	取节点为研究对象	将桁架沿某个面(不限于平面)截出一部分取为研究对象
平衡方程	应用平面汇交力系平衡方程	应用平面力系平衡方程

##### 3. 平面桁架内力的计算方法

分析桁架的目的就在于确定各杆件的内力,通常有两种计算内力的方法,如表 4.1-7 所述。当需要计算桁架中全部杆件的内力时,可采用节点法;若仅计算桁架中某几根杆件的内力,一般以截面法较为方便,但有时也可综合应用节点法和截面法。在计算中,习惯将各杆件的内力假设为拉力。若所得结果为正值,说明杆件是拉杆,反之则为压杆。

为简化计算,一般先要判别桁架中的零杆(内力为零的杆件),对于图 4.1-17 所示的三种情况,零杆可以直接判断出来。

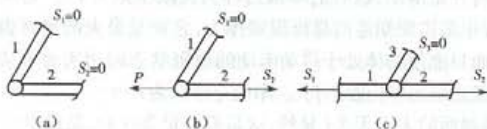


图 4.1-17

【例 4.1-11】 求桁架(图 4.1-18(a))中杆  $AC$ 、 $CD$ 、 $DE$  和  $EG$  的内力。

首先观察分析零杆。由图 4.1-18(a)可知,杆  $HE$ 、 $FC$  和  $FG$  为零杆。

其次用截面法求  $GE$ 、 $CD$ 、 $CA$  杆的内力。

作截面如图 4.1-18(a)所示。取上半部为研究对象,画受力图如图 4.1-18(b)所示。列平衡方程

$$\begin{aligned} \sum m_G(F_i) = 0; & -S_{GE} \cos \alpha \cdot 3 - S_{GE} \sin \alpha \cdot 4 - 80 \times 3 + 40 \times 4 = 0, \\ & S_{GE} = -16.7 \text{ kN (受压)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum X_i = 0; & S_{CD} + S_{GE} \sin \alpha - 40 = 0, \\ & S_{CD} = 50 \text{ kN} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum Y_i = 0; & -S_{CA} - 80 - S_{GE} \cos \alpha = 0 \\ & S_{CA} = -66.7 \text{ kN (受压)} \end{aligned}$$

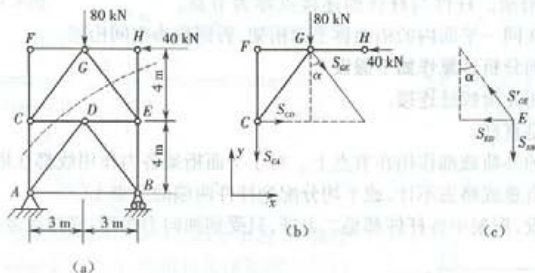


图 4.1-18

再次,用节点法求  $DE$  杆的内力。取节点  $E$  为研究对象,其受力图如图 4.1-18(c)所示。

$$\sum X_i = 0; -S_{ED} - S'_{GE} \sin \alpha = 0,$$

$$\text{解得} \quad S_{ED} = -S'_{GE} \sin \alpha = 10 \text{ kN}$$

#### 4.1.8 摩擦

##### 1. 摩擦现象 摩擦力

当两物体接触处沿着接触点的公切面有相对滑动或有相对滑动趋势时,彼此作用着阻碍相对滑动的力,即滑动摩擦力,简称摩擦力。由于摩擦力总是阻碍两物体相对滑动,所以摩擦力方向必与物体相对滑动方向或相对滑动趋势的方向相反。当物体间有相对滑动趋势而还未滑动时,接触面处存在静摩擦力,它的大小可由平衡条件决定,并随主动力而变化。当主动力增大到某值时,物体将开始滑动,这时的摩擦力称为极限摩擦力  $F_1$ 。物体滑动后的摩擦力则称为动摩擦力。工程中最需要知道的是极限摩擦力,它就是最大的静摩擦力。这个力是不能用平衡条件求得的,而只能使物体处于将动未动的极限状态时用实验方法求得。对于干摩擦而言,大量的实验已经总结出“库伦定律”。库伦定律认为:

- ①摩擦力与两接触面的大小无关(显然,这是有一定条件的,是近似的);
- ②摩擦力与接触面的粗糙度、温度、湿度等情况有关;
- ③极限摩擦力与正压力成正比。

用数学公式将极限摩擦力表示为

$$F_L = fN$$

式中:  $N$  为正压力, 即法向反力;  $f$  为(静)摩擦系数, 是一无因次的常数。

若两接触物体已经产生相对滑动, 此时接触面中存在动摩擦力  $F' = f'N$ , 式中动摩擦系数  $f'$  与相对滑动的速度有关, 一般  $f' < f$ , 但常近似地取  $f' = f$ , 即  $F' = F_L$ 。

在图 4.1-19 中, 地面对物块作用法向反力  $N$  和摩擦力  $F$ , 称合力  $R = N + F$  为合反力或全约束反力; 当摩擦力达到极限摩擦力  $F_L$  时, 称角  $\varphi_m$  为(静)摩擦角。显然

$$\tan \varphi_m = F_L / N = fN / N = f$$

即摩擦角的正切等于摩擦系数。接触物体一定, 摩擦系数就一定, 摩擦角也就确定了。对不同方向的接触面分别求出各个摩擦角, 从而分别求出各个合反力  $R$ , 就可作出一个锥面, 称为摩擦锥。如果接触物体各向同性, 则摩擦锥是一个圆锥, 其顶角为  $2\varphi_m$ 。如果物块所受主动力的合力  $Q$  在摩擦锥内, 则其所受摩擦力  $F \leq F_L = fN$ , 即物块能保持平衡, 反之, 若物块所受主动力的合力  $Q$  在摩擦锥外, 则物块要滑动。而合力  $Q$  在摩擦锥内, 不管  $Q$  力有多大, 按刚体假定, 物块只要不被压碎, 就不会滑动。这种现象就称为“自锁”。

在图 4.1-20 中, 斜面上放一物块, 它受重力  $W$ , 当斜面倾角增大至  $\alpha$  时, 斜面对物块的约束力为法向反力  $N$ , 摩擦力达到极限值  $F_L$ , 全约束反力为  $R$ 。若  $R$  与  $W$  共线, 此时  $W$  就在摩擦锥的表面上, 这时斜面倾角  $\alpha$  与摩擦角  $\varphi_m$  相等, 称  $\alpha$  为休止角, 物块处于极限状态, 因为  $\alpha$  角再增大一点, 物块就要下滑。利用这样的斜面装置常用来测定摩擦系数。

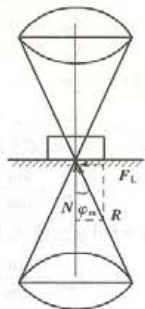


图 4.1-19

## 2. 有摩擦的平衡问题

对于需要考虑摩擦的平衡问题, 在加上摩擦力之后, 解题的步骤和方法就和没有摩擦的平衡问题一样。只是由于静摩擦力的大小可在零与极限值  $F_L$  之间变化, 即  $0 \leq F \leq F_L$ , 因而, 相应地物体平衡位置或所受的力也有一个范围, 通常都是对物体将动未动的临界状态进行分析, 以避免解不等式。

还须注意, 极限摩擦力(或动摩擦力)的方向总是与相对滑动趋势的方向(或相对滑动的方向)相反, 不可任意假设。但是, 未达极限值的静摩擦力因为是由平衡条件决定的, 也可如一般约束力那样假设其方向, 而由最终结果的正负号来确定假设的方向与实际是否一致。

**【例 4.1-12】** 重  $Q$  的物块放在倾角  $\alpha$  大于摩擦角  $\varphi_m$  的斜面上(图 4.1-21(a)), 另加一水平力  $P$  使物块保持静止。求  $P$  的最小值和最大值。设摩擦系数为  $f$ 。

**解:** 因  $\alpha > \varphi_m$ , 如  $P$  太小, 则物块将下滑; 如  $P$  过大, 又将使物块上滑, 所以, 需要分两种情况讨论。

先求恰能维持物块不致下滑所需的  $P$  的最小值  $P_{\min}$ 。这时物块有下滑的趋势, 所以摩擦力向上, 如图 4.1-21(b)。

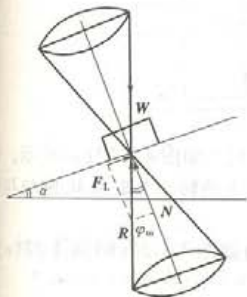


图 4.1-20



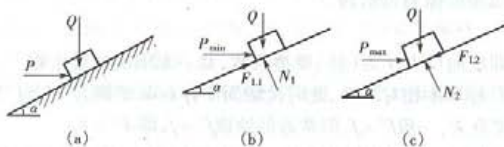


图 4.1-21

写出平衡方程:

$$P_{\min} \cos \alpha + F_{11} - Q \sin \alpha = 0 \quad (1)$$

$$N_1 - P_{\min} \sin \alpha - Q \cos \alpha = 0 \quad (2)$$

由式(2)有

$$N_1 = P_{\min} \sin \alpha + Q \cos \alpha \quad (3)$$

将  $F_{11} = fN_1$  及式(3)代入式(1), 得

$$P_{\min} = \frac{\sin \alpha - f \cos \alpha}{\cos \alpha + f \sin \alpha} Q$$

又  $f = \tan \varphi_m$ , 代入上式, 得

$$P_{\min} = \frac{\sin \alpha - \tan \varphi_m \cos \alpha}{\cos \alpha + \tan \varphi_m \sin \alpha} Q = Q \tan (\alpha - \varphi_m) \quad (4)$$

其次, 求不致使物块向上滑动的  $P$  的最大值  $P_{\max}$ 。这时摩擦力向下, 如图 4.1-21(c)。写出平衡方程

$$P_{\max} \cos \alpha - F_{12} - Q \sin \alpha = 0 \quad (5)$$

$$N_2 - P_{\max} \sin \alpha - Q \cos \alpha = 0 \quad (6)$$

由式(6)解出  $N_2$ , 并将  $F_{12} = fN_2$  代入式(5), 即得

$$P_{\max} = \frac{\sin \alpha + \tan \varphi_m \cos \alpha}{\cos \alpha - \tan \varphi_m \sin \alpha} Q = Q \tan (\alpha + \varphi_m)$$

从上面分析计算可见, 为了使物块保持静止应加的水平力  $P$  为

$$Q \tan (\alpha - \varphi_m) \leq P \leq Q \tan (\alpha + \varphi_m)$$

**【例 4.1-13】** 皮带传动装置采用摩擦制动器制动, 各部分尺寸如图 4.1-22(a) 所示。带轮 II 与摩擦轮 III 固结在一起并套在同一轴上。已知作用在轮 I 上的转动动力矩为  $M$ , 闸块与摩擦轮 III 之间的摩擦系数为  $f$ , 求恰足以制动的力  $P$ 。

**解:** 分别取轮 I、轮 II 和轮 III 及杆 AB 来考虑, 各部分受力如图 4.1-22(b)、4.1-22(c)、4.1-22(d) 所示。

由图 4.1-22(b) 写出平衡方程  $\sum M_{O_1} = 0$ , 即

$$M - T_1 r_1 + T_2 r_1 = 0$$

由此得

$$T_1 - T_2 = \frac{M}{r_1} \quad (1)$$

再由图 4.1-22(c), 写出平衡方程  $\sum M_O(F_i) = 0$ , 即

$$T_1' R - T_2' R - Fr = 0$$

由此得  $T_1' - T_2' = \frac{Fr}{R}$  (2)

因为皮带轮恰能被制动,所以摩擦力  $F$  达极限值,即  $F = fN$ 。又  $T_1 = T'_1$ ,  $T_2 = T'_2$ ,于是由式(1)、(2)可得

$$N = \frac{MR}{fr_1 r_2} \quad (3)$$

最后,由图 4.1-22(d),写出平衡方程  $\sum M_A(F_i) = 0$ ,即

$$Pl - N'a - F'b = 0$$

由于  $N' = N$ ,  $F' = F = fN$ ,将式(3)中的  $N$  值代入即得

$$P = \frac{(a + bf)R}{fr_1 l} M$$

【例 4.1-14】 设有二段柱子,中间插入一楔子(尖劈)如图 4.1-23 所示,试求  $\alpha$  角应满足“自锁”的条件。

解:把楔子作为考察对象,作示力图。根据平衡条件应有

$$\theta_1 \leq \varphi_{m1}$$

$$\theta_2 \leq \varphi_{m2}$$

平衡时有  $R_1 = -R_2$

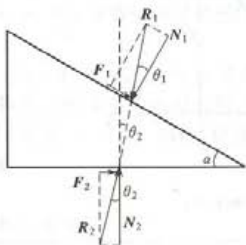
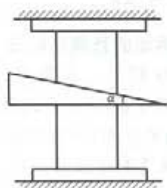


图 4.1-23

假设摩擦角  $\varphi_{m1} = \varphi_{m2} = \varphi_m$ ,则

$$\alpha = \theta_1 + \theta_2 \leq 2\varphi_m \quad (\text{或 } \alpha \leq \varphi_{m1} + \varphi_{m2})$$

此即“自锁”条件。

## 4.2 运动学

要求:熟悉并理解点的运动方程、轨迹、速度和加速度的矢量法、直角坐标法和自然坐标法三种表示法。能熟练地应用合成运动方法计算动点的速度和加速度。掌握当牵连运动为定轴转动时动点的科氏加速度的概念和基本运算。掌握刚体作平动、定轴转动和平面运动的特征,能熟练计算刚体运动的角速度、角加速度和体内任一点的速度和加速度。

运动学是从几何学观点来研究物体的机械运动,即仅研究物体在空间的位置如何随时间

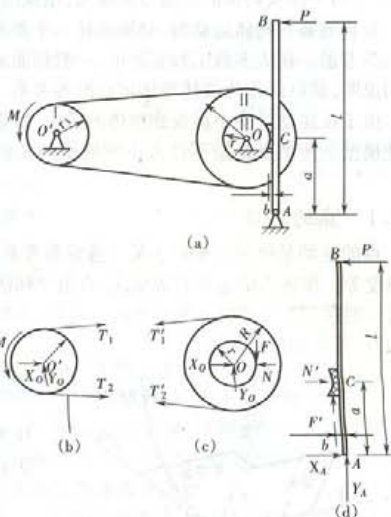


图 4.1-22

而变化,而不涉及物体的运动与所受力、质量等之间的关系。

在研究某一物体运动时,必须选择一个参考体。在参考体上固结的坐标系称为参考坐标系或参考系。在大多数工程实际中,一般将固结于地球上的坐标系作为参考系。以后,如不加特别说明,就以此作为描述物体运动的参考系。

由于在运动学中不涉及到物体的质量,所以根据研究问题的性质将物体简化为点和刚体两种模型。所谓点是指不计大小和质量几何点。而刚体是由无数个点组成的不变形的物体。

### 4.2.1 点的运动

点的运动是研究点相对于某一选定参考系的运动规律,包括点的运动方程、轨迹、速度和加速度等。描述点的运动有矢量法、直角坐标法和自然法等。矢量法常用于理论推导,具体计算时一般采用直角坐标法和自然法。通常,点的运动轨迹已知时,采用自然法;点的运动轨迹未知时,采用直角坐标法。

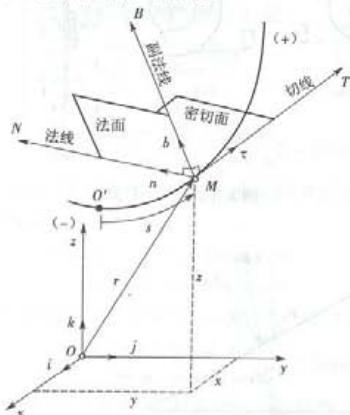


图 4.2-1

#### 1. 点的运动的矢量法

设动点  $M$  在空间作曲线运动,任选某固定点  $O$  为参考点(图 4.2-1),由定点  $O$  向动点  $M$  引一矢径  $r$ ,则动点的运动方程、速度和加速度为

$$r = r(t)$$

$$v = \frac{dr}{dt} = \dot{r}$$

$$a = \frac{dv}{dt} = \dot{v}$$

#### 2. 点的运动的直角坐标法

过定点  $O$  建立一直角坐标系  $Oxyz$ 。设动点  $M$  在瞬时  $t$  的坐标为  $x, y, z$ , 其矢径为  $r$  (图 4.2-1), 则以直角坐标表示的动点的运动方程、速度和加速度如表 4.2-1 所示。

表 4.2-1 直角坐标法表示

运动方程	速度	加速度
$r = xi + yj + zk$	$v = v_x i + v_y j + v_z k$	$a = a_x i + a_y j + a_z k$
$x = f_1(t)$	$v_x = \frac{dx}{dt} = \dot{x}$	$a_x = \frac{dv_x}{dt} = \dot{\dot{x}}$
$y = f_2(t)$	$v_y = \frac{dy}{dt} = \dot{y}$	$a_y = \frac{dv_y}{dt} = \dot{\dot{y}}$
$z = f_3(t)$	$v_z = \frac{dz}{dt} = \dot{z}$	$a_z = \frac{dv_z}{dt} = \dot{\dot{z}}$

表中的运动方程实际上就是以  $t$  为参数的轨迹参数方程。如果从这些方程中消去  $t$ , 则动点的轨迹方程可用下列两式表示

$$\begin{cases} F_1(x, y) = 0 \\ F_2(y, z) = 0 \end{cases}$$



此两方程分别表示两个柱形曲面,它们的交线就是动点的轨迹。

若点作平面曲线运动时,取其轨迹所在平面为  $Oxy$ ,则恒有  $z=0$ ;相应地,若点作直线运动时,取其轨迹为  $x$  轴,则恒有  $y=z=0$ 。因此表 4.2-1 所列公式完全适用于这两种点的运动。

### 3. 点的运动的自然法

在动点运动的轨迹上任取一定点  $O'$  作为原点,并规定量取弧长  $s$  的正方向(图 4.2-1),将此弧长的代数值称为弧坐标。同时在动点  $M$  处引入自然轴系,这样,以自然法表示的动点的运动方程、速度和加速度如表 4.2-2 所示。

表 4.2-2 中公式表明,动点的速度方向是沿着动点轨迹的切线方向。若  $ds/dt > 0$ ,则速度指向切线的正向;反之,速度指向切线的负向。动点的加速度  $a$  处于  $\tau$  和  $n$  组成的密切面内。其中,法向加速度  $a_n$  表明速度方向随时间的变化率,其方向沿着动点的主法线,且指向轨迹曲线的曲率中心。切向加速度  $a_\tau$  表明速度的大小随时间的变化率,其方向沿着动点在轨迹上的切线方向。若  $dv/dt > 0$ ,则  $a_\tau$  指向  $\tau$  的正向;若  $dv/dt < 0$ ,则指向  $\tau$  的负向。当  $a_\tau$  与  $v$  同号时,动点作加速曲线运动;反之则为减速曲线运动。

表 4.2-2 自然法表示

运动方程	速度	加速度
$s = f(t)$	$v = \dot{s}\tau$	$a = a_\tau\tau + a_n n + a_b b$
	$v = \frac{ds}{dt} = \dot{s}$	$a_\tau = \frac{dv}{dt} = \dot{v}$
		$a_n = \frac{v^2}{\rho}$
		$a_b = 0$

### 4. 匀速和匀变速曲线运动

速度  $v = \text{常量}$  的曲线运动,称为匀速曲线运动;切向加速度  $a_\tau = \text{常量}$  的曲线运动,称为匀变速曲线运动。

设  $t=0$  时,动点的初速度和初弧坐标分别为  $v_0$  和  $s_0$ ,则  $s, v, a_\tau, a_n$  和  $t$  等各运动量之间的关系式如表 4.2-3 所示。

当动点沿  $x$  轴作匀速直线运动或匀变速直线运动时,表 4.2-3 所示的关系式仍可适用,只需在这些式中分别用  $a, x_0, x$  代替  $a_\tau, s_0, s$ 。显然,对直线运动而言,动点

表 4.2-3

匀速曲线运动	匀变速曲线运动
$a_\tau = 0$	$a_\tau = \text{常量}$
$a_n = \frac{v^2}{\rho}$	$a_n = \frac{v^2}{\rho}$
$v = \text{常量}$	$v = v_0 + a_\tau t$
$s = s_0 + vt$	$s = s_0 + v_0 t + \frac{1}{2} a_\tau t^2$
	$v^2 - v_0^2 = 2a_\tau (s - s_0)$

的曲率半径  $\rho = \infty$ ,故恒有  $a_n = 0$ 。

### 5. 点的运动学问题的常见类型

#### (1) 已知点的运动方程求点的速度、加速度和轨迹等

这类问题的关键是如何正确建立点的运动方程。为此,首先要选择适当的坐标系,并把动点置于一般位置。为了避免符号上的差错,一般将动点放在直角坐标的第一象限或弧坐标的正向。其次,根据约束的几何条件(包括不变的绳长、机构装配的几何关系等),并运用几何学的知识建立动点的运动方程。最后,对动点的运动方程作求导运算,即可得点的速度、加速度,并利用有关公式可解得曲率半径和其他未知量。

#### (2) 已知动点的加速度求动点的速度和运动方程等

这类问题的基本运算方法是积分,其积分常数由运动的初始条件(即  $t = t_0$  时,动点的位置和速度)确定。

为便于进行定积分运算,有时要适当地进行变量置换。即把  $a$  用适当的导数形式来表示,使微分方程仅包含两个变量,并可分别分离在微分方程等式的两边,逐次积分,即可得动点的速度和运动方程。现以动点沿  $x$  轴的直线运动为例,将加速度方程的变量分离方法列于表 4.2-4 中。

表 4.2-4 直线运动加速度方程的变量分离

加速度方程	加速度导数式	分离变量后的微分方程	速度方程
$a = a(t)$	$a = \frac{dv}{dt}$	$dv = a(t) dt$	$v = v(t)$
$a = a(x)$	$a = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{dx}{dt} = v \frac{dv}{dx}$	$v dv = a(x) dx$	$v = v(x)$
$a = a(\dot{x})$	$a = \frac{dv}{dt}$	$\frac{dv}{a(\dot{x})} = dt$	$v = v(t)$
	$a = \frac{v dv}{dx}$	$\frac{v dv}{a(\dot{x})} = dx$	$v = v(x)$

由表 4.2-4 可知,将速度写成  $\dot{x} = dx/dt$ ,并代入速度方程,再积分一次就可得到相应的运动方程  $x = f(t)$ 。

### (3) 各种描述方法相结合的综合问题

对于这类问题,要求能灵活而熟练地运用各种描述方法所给出的关系式。

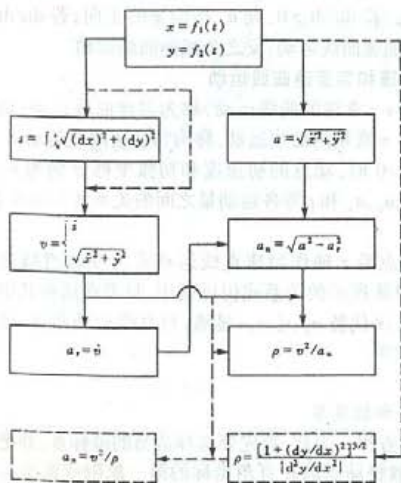


图 4.2-2

将上式对时间求一阶导数,得

$$2x\dot{x} + 2y\dot{y} = 0$$

$$\text{即 } \dot{x} = -\frac{y}{x}\dot{y}$$

因  $\tan \theta = \frac{y}{x}$ ,  $\dot{y} = v$ , 则  $\theta = 30^\circ$  时, 滑块 B 的速度

$$v_B = \dot{x} = -v \tan \theta = -v \tan 30^\circ = -\frac{\sqrt{3}}{3}v$$

负号表示  $v_B$  的方向沿着  $x$  轴的负向。

如已知直角坐标法描述的点的运动方程(包括轨迹方程),求点沿轨迹的运动方程、切向加速度、法向加速度和曲率半径  $\rho$  等。现以点的平面曲线运动为例,图示这一问题的求解途径(图 4.2-2)。图中虚、实线分别图示了某些物理量的两种求解方法。

在实际问题中,点的运动学问题的类型颇多,读者应根据具体情况灵活应用上述各表所示的各种关系式进行解算。

**【例 4.2-1】** 活塞杆 AC 以匀速  $v$  向上运动,通过长为  $l$  的连杆 AB 带动滑块 B 沿水平直槽运动,试求  $\theta = 30^\circ$  时,滑块 B 的速度。

**解:**为使动点 B 置于坐标系的第一象限内,选固定点 O 为原点,建立坐标系 Oxy 如图 4.2-3 所示。根据图示几何关系,有

$$x^2 + y^2 = l^2$$

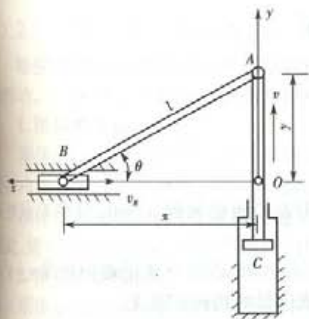


图 4.2-3

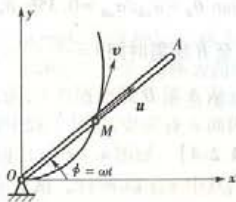


图 4.2-4

【例 4.2-2】如图 4.2-4 所示,管子  $OA$  绕  $O$  轴旋转,  $\phi = \omega t$ , 而  $\omega = \text{常量}$ , 管内有一颗弹子  $M$  沿管轴线以匀速率  $u$  运动,  $t=0$  时,  $M$  与  $O$  点重合。试求  $M$  的速度和加速度。

解:  $M$  作平面曲线运动, 取坐标系  $Oxy$ ,  $M$  点的坐标为  $x = ut \cos \omega t$ ,  $y = ut \sin \omega t$ 。此即  $M$  点的运动方程式。  $M$  点的速度在坐标轴上的投影分别为

$$v_x = \dot{x} = u \cos \omega t - \omega t u \sin \omega t$$

$$v_y = \dot{y} = u \sin \omega t + \omega t u \cos \omega t$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = u \sqrt{1 + \omega^2 t^2}$$

$$\cos(\mathbf{v}, \mathbf{i}) = v_x/v = (\cos \omega t - \omega t \sin \omega t) / \sqrt{1 + \omega^2 t^2}$$

$$\cos(\mathbf{v}, \mathbf{j}) = v_y/v = (\sin \omega t + \omega t \cos \omega t) / \sqrt{1 + \omega^2 t^2}$$

$M$  点的加速度在坐标轴上的投影分别为

$$a_x = \ddot{x} = -\omega u \sin \omega t - \omega u \sin \omega t - \omega^2 u t \cos \omega t$$

$$a_y = \ddot{y} = \omega u \cos \omega t + \omega u \cos \omega t - \omega^2 u t \sin \omega t$$

$$a = \sqrt{a_x^2 + a_y^2} = \sqrt{(2\omega u)^2 + u^2 t^2 \omega^4} = \omega u \sqrt{4 + \omega^2 t^2}$$

$$\cos(\mathbf{a}, \mathbf{i}) = a_x/a = -(2 \sin \omega t + \omega t \cos \omega t) / \sqrt{4 + \omega^2 t^2}$$

$$\cos(\mathbf{a}, \mathbf{j}) = a_y/a = (2 \cos \omega t - \omega t \sin \omega t) / \sqrt{4 + \omega^2 t^2}$$

【例 4.2-3】列车由  $A$  向  $B$  作匀变速曲线运动, 已知到达  $A$ 、 $B$  两点时的速度为  $v_A = 18 \text{ km/h}$  和  $v_B = 54 \text{ km/h}$ , 曲率半径分别为  $\rho_A = 600 \text{ m}$ ,  $\rho_B = 800 \text{ m}$ , 路程  $\widehat{AB} = 1000 \text{ m}$  (图 4.2-5), 求列车在  $A$ 、 $B$  两点时的加速度和由  $A$  至  $B$  所需时间  $t$ 。

解: 由题意知  $a_t = \text{常量}$ , 则由表 4.2-3 所示公式可得

$$a_t = \frac{v_B^2 - v_A^2}{2(S_B - S_A)} = \frac{15^2 - 5^2}{2 \times 1000} = 0.1 \text{ m/s}^2$$

$$a_{nA} = v_A^2/\rho_A = 5^2/600 = 0.042 \text{ m/s}^2$$

$$a_{nB} = v_B^2/\rho_B = 15^2/800 = 0.281 \text{ m/s}^2$$

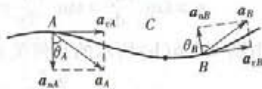


图 4.2-5

$$a_A = \sqrt{a_{rA}^2 + a_{nA}^2} = \sqrt{0.1^2 + 0.042^2} = 0.108 \text{ m/s}^2$$

$$\tan \theta_A = a_{rA}/a_{nA} = 2.38, \theta_A = 67^\circ 24'$$

$$a_B = \sqrt{a_{rB}^2 + a_{nB}^2} = \sqrt{0.1^2 + 0.281^2} = 0.298 \text{ m/s}^2$$

$$\tan \theta_B = a_{rB}/a_{nB} = 0.356, \theta_B = 19^\circ 30'$$

$$\text{由 } A \text{ 至 } B \text{ 所需时间 } t = \frac{v_B - v_A}{a_x} = \frac{15 - 5}{0.1} = 100 \text{ s.}$$

讨论:从  $A$  至  $B$  需经拐点  $C$ , 而  $\rho_C = \infty$ , 则  $a_{nC} = 0$ , 但在  $C$  点的两侧  $a_n \neq 0$ , 即在  $C$  点处  $a_n$  有突变, 因而  $a$  有突变, 这是工程中需注意的。

【例 4.2-4】如图 4.2-6(a), 铅直导杆以匀速  $v_0$  向右运动, 动销子  $M$  沿着抛物线  $x = y^2/3$  的槽运动, 其中  $x, y$  以  $m$  计。试求  $y = 2m$  处销子  $M$  在该位置的切向加速度。

解:以销子  $M$  为动点, 由题意知,  $\dot{x} = v_0, \ddot{x} = 0$ , 又因动点的加速度  $a$  必须指向轨迹曲线的内凹一边, 故可判定  $a$  的方向是沿着  $y$  轴并指向朝下。显然由图示  $a = a_r + a_n$  的矢量关系(图 4.2-6(b)), 就可通过  $a$  来解出  $a_r$ 。为此, 先将动点  $M$  的轨迹方程对  $t$  求一阶导数, 并代入  $\dot{x} = v_0$ , 经整理得

$$\dot{y} = \frac{3\dot{x}}{2y} = \frac{3v_0}{2y}$$

上式再对  $t$  求一阶导数, 并代入  $y = 2m$ , 可得动点  $M$  在该处的加速度为

$$a = \ddot{y} = -\frac{3v_0\dot{y}}{2y^2} = -\frac{9v_0^2}{4y^3} = -\frac{9v_0^2}{4 \times 2^3} = -\frac{9v_0^2}{32}$$

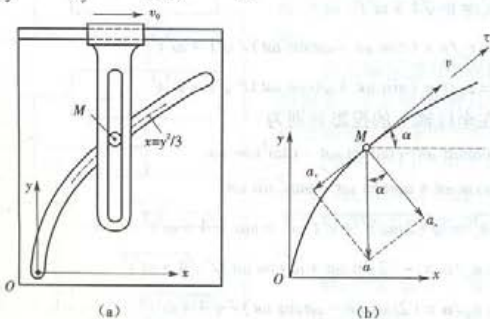


图 4.2-6

负号表明  $a$  指向与  $y$  轴正向相反。此结果与以上分析是一致的。

根据动点  $M$  的轨迹方程, 可求得  $y = 2m$  处,  $\tau$  与  $x$  轴正向间的夹角  $\alpha$  为

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{dy}{dx} = \tan^{-1} \frac{3}{2y} = \tan^{-1} \frac{3}{2 \times 2} = 36.87^\circ$$

则由图 4.2-6(b) 所示的几何关系, 得

$$a_r = |a| \sin \alpha = \frac{9v_0^2}{32} \sin 36.87^\circ = 0.1688 v_0^2 \text{ m/s}^2$$

指向如图所示。

当然, 亦可由  $a_r = \frac{dv}{dt}$  关系求解, 请读者自行思考。

## 4.2.2 刚体的平行移动与定轴转动

根据刚体的运动特征来判别刚体的运动形式。本节先讨论刚体的基本运动——平动和定轴转动。它们是讨论复杂运动的基础。

## 1. 刚体的平动

刚体运动时若体内任一直线始终保持与其初始位置平行,刚体的这种运动称为平动。如果体内各点的轨迹是直线,则称为直线平动;如果体内各点的轨迹是曲线,则称为曲线平动。

刚体作平动时,体内各点的轨迹形状相同,在每一瞬时,各点具有相同的速度和加速度。因此,整个刚体的运动,完全可由体内任一点的运动来确定。

## 2. 刚体的定轴转动

刚体运动时,体内(或其延展部分)有一直线始终保持不动,称这种运动为刚体的定轴转动。保持不动的那条直线称为转轴或转动轴。表 4.2-5 列出了转动刚体的运动学公式。

表 4.2-5 刚体定轴转动的公式

	变速转动	匀变速转动	匀速转动
转动方程	$\varphi = f(t)$	$\varphi = \varphi_0 + \omega_0 t + \frac{1}{2} \epsilon t^2$ 或 $\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{2} (\omega_0 + \omega) t$	$\varphi = \varphi_0 + \omega t$
角速度	$\omega = \omega k$ $\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi}$	$\omega = \omega_0 + \epsilon t$ 或 $\omega^2 = \omega_0^2 + 2\epsilon(\varphi - \varphi_0)$	$\omega = \text{常数}$
角加速度	$\epsilon = \epsilon k$ $\epsilon = \frac{d^2\varphi}{dt^2} = \frac{d\omega}{dt}$ $= \dot{\omega} = \omega \frac{d\omega}{d\varphi}$	$\epsilon = \text{常数}$	$\epsilon = 0$

表中,角  $\varphi$  称为刚体的转角,单位为 rad(弧度)。转角  $\varphi$  和角速度  $\omega$  均是一个代数量,可根据右手法则确定其正负号(图 4.2-7(a))。角速度  $\omega$  的大小表示了转动的快慢,其正负号表明了刚体转动的转向。角速度的单位为 rad/s(弧度/秒)。工程上常用转速  $n$  来表示转动快慢,其单位为 r/min(转/分)。角速度与转速的关系为

$$\omega = \frac{2\pi n}{60} = \frac{\pi n}{30}$$

角加速度  $\epsilon$  也是代数量,其正向与转角  $\varphi$  的正向一致。代数量的正负号表示了  $\epsilon$  的转向。显然,当  $\epsilon$  与  $\omega$  同号时,刚体作加速转动;当  $\epsilon$  与  $\omega$  异号时,刚体作减速转动。角加速度的单位为 rad/s<sup>2</sup>(弧度/秒<sup>2</sup>)。

应当指出,角速度和角加速度可以用沿着转轴的一个滑动矢量来表示,角速度矢  $\omega$  和角加速度矢  $\epsilon$  的指向,可根据它们代数量的正负号按

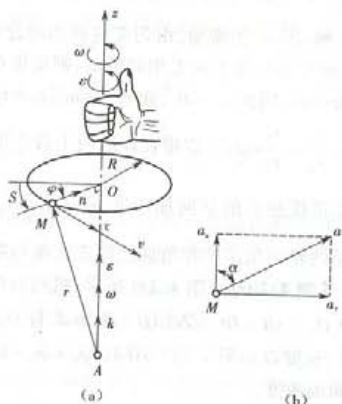


图 4.2-7



右手法则确定(图 4.2-7(a))。

### 3. 转动刚体上各点的速度和加速度

转动刚体与其体上任一点  $M$  的运动学关系如表 4.2-6 所示。

表 4.2-6 转动刚体任一点的运动关系

运动方程	速度	加速度
$S = R\varphi$	$\mathbf{v} = v\boldsymbol{\tau}$ $v = R\omega$ $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$	$\mathbf{a} = a_t\boldsymbol{\tau} + a_n\mathbf{n}$ $a_t = R\alpha$ $a_n = R\sqrt{\varepsilon^2 + \omega^2}$ $a_n = R\omega^2, \tan \alpha = \frac{ \varepsilon }{\omega^2}$ 或 $\mathbf{a} = \mathbf{a}_t + \mathbf{a}_n$ $= \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{r} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}$

表中,  $\alpha$  为加速度矢  $\mathbf{a}$  与转动半径  $OM$  之间的夹角(图 4.2-7(b))。由表中各式可知,在每一瞬时,转动刚体内任一点的速度和加速度的大小都与转动半径  $R$  成正比,且各点的加速度与转动半径成相同的夹角。

### 4. 刚体基本运动的问题类型

(1) 研究平动刚体的运动规律

因平动刚体的运动学问题可归结为点的运动学问题来研究,故一般取传递运动的接触点或连接点作为分析对象。

应当注意,刚体作曲线平动时,各点有各自的曲率中心和自然轴系,这一点在图示平动刚体各点的运动元素时,要多加注意。

(2) 研究转动刚体及其体上一点的运动规律

① 求  $\omega$  和  $\varepsilon$  或转动刚体上某一点的  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{a}$ 。这类问题,若已知转动方程,则可通过求得相应的  $\omega$  和  $\varepsilon$ ,从而求出刚体上某点的  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{a}$ ;或已知转动刚体上某点的运动方程,用上述类似方法可求得刚体上其他点的  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{a}$  及刚体的  $\omega$  和  $\varepsilon$ 。

② 求转动方程或刚体上一点的运动方程。这类问题一般可通过对已知的  $\varepsilon$  方程或刚体上一点的  $\mathbf{a}$  方程,进行积分运算得以解决。但尚须已知运动的初始条件,即  $t=0$  时,转角  $\varphi_0$  和角速度  $\omega_0$  或弧坐标  $s_0$  和初速度  $v_0$ 。

**【例 4.2-5】** 图 4.2-8 所示皮带传动机构,主动轮  $O_1$  的半径为  $r_1$ ,角加速度  $\varepsilon_1$  为常量,初角速度  $\omega_{10}=0$ ;从动轮  $O_2$  的半径为  $r_2$ 。求任意瞬时  $t$  两轮的角速度  $\omega_1, \omega_2$  和从动轮的角加速度  $\varepsilon_2$ 。

**解:** 因  $\varepsilon_1$  为常量,由匀变速转动的公式得  $\omega_1 = \omega_{10} + \varepsilon_1 t = \varepsilon_1 t$ ,设皮带与轮子间无相对滑动,则皮带在两轮间的连线段可看做平动,因此  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$ ,而  $v_1 = r_1\omega_1, v_2 = r_2\omega_2$ ,由  $v_1 = v_2$ ,得  $\omega_2 = \omega_1 \frac{r_1}{r_2} = \frac{r_1}{r_2} \varepsilon_1 t$ ;又皮带在连线段上各点的加速度等于轮子上

与皮带接触点的切向加速度,即  $r_1\varepsilon_1 = r_2\varepsilon_2$ ,于是  $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \frac{r_1}{r_2}$ 。

可见两轮的角速度和角加速度之比都与半径成反比。 $\omega_2$  和  $\varepsilon_2$  的转向如图 4.2-8 所示。

**【例 4.2-6】** 图 4.2-9 所示,机构由杆  $O_1A, O_2B$  和矩形板  $ABCD$  组成。已知  $O_1A = O_2B = r, O_1O_2 = AB = DC = 2r, AD = BC = d$ ,杆  $O_1A$  以  $\varepsilon = 2t \text{ rad/s}^2$  的角加速度绕  $O_1$  轴转动,其中  $t$  以 s 计,长度以 m 计。设  $t=0$  时,  $\varphi_0 = \dot{\varphi}_0 = 0$ ,求当  $\varphi = 90^\circ$  时,矩形板顶点  $D$  和上边缘中点  $E$  的速度和加速度。

**解:** 首先求杆  $O_1A$  的角速度  $\omega$ 。因杆  $O_1A$  作变速转动,  $t=0$  时  $\varphi_0 = \dot{\varphi}_0 = 0$ ,故有

$$\int_0^\varphi d\omega = \int_0^t \varepsilon dt$$

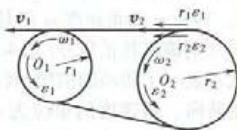


图 4.2-8

$$\int_0^{\varphi} d\varphi = \int_0^t \omega dt$$

解得  $\omega = \int_0^t 2t dt = t^2$

$$\varphi = \int_0^t t^2 dt = \frac{t^3}{3}$$

由此可知,当  $\varphi$  转过  $\frac{\pi}{2}$  rad 时,经历的时间应

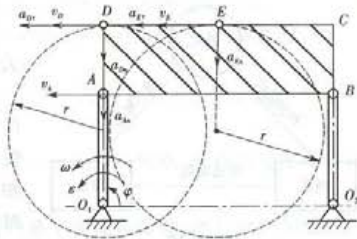


图 4.2-9

$$t = \sqrt[3]{3\varphi} = \sqrt[3]{3 \times \frac{\pi}{2}} = \sqrt[3]{1.5\pi} \text{ s}$$

该瞬时杆  $O_1A$  的角速度

$$\omega = t^2 = \sqrt[3]{(1.5\pi)^2} \text{ rad/s}$$

其次计算点  $D$  和  $E$  的速度和加速度。因矩形板作曲线平动,其体上各点都有各自的曲率中心,在同一瞬时,各点的曲率半径是互相平行的,如图 4.2-9 所示的  $D$  和  $E$  点的运动轨迹,故有

$$v_D = v_E = v_A = r\omega = r \sqrt[3]{(1.5\pi)^2} = 2.811r \text{ m/s}$$

方向如图 4.2-9 所示。

$$a_{Dn} = a_{En} = a_{An} = r\varepsilon = r \times 2t = 2r \sqrt[3]{1.5\pi} = 3.353r \text{ m/s}^2$$

$$a_{Dt} = a_{Et} = a_{At} = r\omega^2 = r \sqrt[3]{(1.5\pi)^4} = 7.901r \text{ m/s}^2$$

方向如图 4.2-9 所示。

### 4.2.3 点的合成运动

点的合成运动这部分内容,主要是应用运动的合成与分解的概念,研究同一动点相对于两个不同参考系的运动之间的关系。从而建立了点的速度合成定理和加速度合成定理。

#### 1. 静系 动系

固结于某一参考体上的坐标系  $Oxyz$  称为静坐标系,简称静系。通常如不加说明,则以固结于地球表面上的坐标系作为静系。

固结于相对静系运动的参考体上的坐标系  $O'x'y'z'$  称为动坐标系,简称动系。

#### 2. 三种运动 三种速度 三种加速度

动点相对于静系的运动称为绝对运动。在绝对运动中的轨迹、速度和加速度称为动点的绝对轨迹、绝对速度和绝对加速度,并以  $\mathbf{v}_a$  和  $\mathbf{a}_a$  分别表示该速度和加速度。

动点相对于动系的运动称为相对运动。在相对运动中的轨迹、速度和加速度称为动点的相对轨迹、相对速度和相对加速度,并以  $\mathbf{v}_r$  和  $\mathbf{a}_r$  分别表示该速度和加速度。

动系相对静系的运动称为牵连运动。在某一瞬时,动系上与动点相重合的一点称为动点在此瞬时的牵连点。牵连点的速度和加速度称为动点在该瞬时的牵连速度和牵连加速度,并分别以  $\mathbf{v}_e$  和  $\mathbf{a}_e$  表示之。

上述三种运动的关系如图 4.2-10 所示,即动点的绝对运动可视为相对运动与牵连运动的合成运动。反之,动点的绝对运动也可分解为牵连运动和相对运动。



图 4.2-10

### 3. 点的速度合成定理

可以证明,动点的三种速度  $v_a$ 、 $v_e$ 、 $v_r$  之间有如下关系式:

$$v_a = v_e + v_r$$

即动点的绝对速度等于它的牵连速度和相对速度的矢量和,这就是点的速度合成定理。根据此定理可知,  $v_a$ 、 $v_e$ 、 $v_r$  构成一速度平行四边形,其对角线为绝对速度  $v_a$ 。

由于每个速度矢量包含大小和方向二个量,因此上式总共含有六个量,当已知其中任意四个量时,便可求出其余两个未知量。

应当指出,由于存在相对运动,所以不同瞬时,动系上与动点相重合的那一点即牵连点,在动系上的位置也随之而变化。

### 4. 点的加速度合成定理

动点的加速度合成与牵连运动的性质有关,当牵连运动为平动或转动时,动点的加速度合成定理如下。

牵连运动为平动:  $a_a = a_e + a_r$

牵连运动为转动:  $a_a = a_e + a_r + a_k$

式中  $a_k$  称为科氏加速度。它是由于牵连运动与相对运动相互影响而产生的。 $a_k$  的矢量表达式为

$$a_k = 2\omega \times v_r$$

其中  $\omega$  为动系的角速度矢。设  $\omega$  与  $v_r$  间的夹角为  $\theta$  (图 4.2-11), 则  $a_k$  的大小为

$$a_k = 2\omega v_r \sin \theta$$

$a_k$  的指向由  $\omega$  和  $v_r$  的矢积确定。

对于平面机构,因  $a_a$ 、 $a_e$ 、 $a_r$  和  $a_k$  等各加速度矢都位于同一平面中,所以运用加速度合成定理只能求解大小或方向共两个未知量。由于  $a_a$  或  $a_e$  或  $a_r$  都可能存在切向与法向两个加速度分量,因此在求解中,常应用合矢量投影定理进行具体计算。

### 5. 应用速度或加速度合成定理解题的一般步骤和方法

(1) 分析机构的运动情况,根据题意适当地选取动点、动系和静系

它们的选取方法,一般可以从两个方面来考虑:其一,动系相对静系有运动,动点相对动系也有运动;其二,除题意特别指明动系或动点外,尽可能使选取的动点对动系有明显而简单的相对运动轨迹。在一般机构中,通常可选取传递运动的接触点为动点,与其邻接的刚体为动系。

(2) 分析绝对运动、相对运动和牵连运动

绝对运动和相对运动都是指动点的运动。在相对运动的分析中,可设想观察者站在动系上,观察到的动点运动即为它的相对运动。而牵连运动是指动系的运动,也就是固结着动系的刚体相对静系的绝对运动。

(3) 根据题意,分析动点的各种速度或加速度,并图示速度或加速度矢量图

动点的  $v_a$ 、 $a_a$  和  $v_r$ 、 $a_r$  一般可以根据其绝对运动和相对运动进行分析。而在分析  $v_r$  和  $a_r$

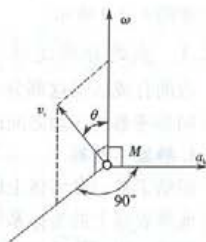


图 4.2-11

时,关键在于明确该瞬时牵连点的位置,然后根据动系运动性质分析牵连点的速度和加速度,亦即动点的牵连速度  $v_e$  和牵连加速度  $a_e$ ;或可以认为动点暂不作相对运动,而把它固结在动系上,则动点随动系运动的速度和加速度即为  $v_e, a_e$ 。

另外,在动点的各加速度分量中,当牵连运动为转动时,应含有科氏加速度  $a_k$ 。

(4) 根据速度和加速度合成定理求解

① 根据运动方程  $v_a = v_e + v_r$  求解未知量时,一般可应用半图解法,即作出速度平行四边形,然后根据图示的几何关系求得待求量。

② 应用加速度合成定理时,首先要区分牵连运动是平动还是转动,然后列出相应的矢量式,即  $a_a = a_e + a_r$  或  $a_a = a_e + a_r + a_k$ ,因在最一般情况下,加速度合成定理可写为

$$a_{ar} + a_{an} = a_{er} + a_{en} + a_{rr} + a_{rn} + a_k$$

所以,通常应用合矢量投影定理进行具体计算。不过,应当防止类似于  $\Sigma a_i = 0$  或“已知矢量投影 = 未知矢量投影”等这类错误出现。

**【例 4.2-7】** 曲柄  $OA$  长为  $r$ ,以匀角速度  $\omega$  绕轴  $O$  逆时针方向转动,从而通过曲柄的  $A$  端推动滑杆  $BC$  沿铅直方向上升,如图 4.2-12(a) 所示。求当  $\theta = 60^\circ$  时,滑杆  $BC$  的速度和加速度。

解:取  $OA$  上的  $A$  点为动点,滑杆  $BC$  为动系。动点  $A$  的绝对运动是圆周运动;相对运动是水平直线运动;牵连运动是滑杆  $BC$  的平动。动点  $A$  的速度和加速度矢量图如图 4.2-12(b) 所示。

由图 4.2-12 所示的速度和加速度平行四边形,得滑杆  $BC$  的速度  $v$  和加速度  $a$  的大小为

$$v = v_e = v_a \cos \theta = r\omega \cos 60^\circ = \frac{1}{2} r\omega$$

$$a = a_e = a_{an} \sin \theta = r\omega^2 \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} r\omega^2$$

方向如图 4.2-12 所示。

本题若取滑杆上的  $A_1$  点为动点,  $OA$  杆为动系。则  $A_1$  点的相对轨迹显然不是一条水平直线。我们可以这样思考,设杆  $OA$  不转动,仅  $BC$  杆运动,则  $A_1$  点相对杆  $OA$  作铅垂直线运动;反之,若杆  $BC$  不动,仅  $OA$  杆转动,则  $A_1$  要相对杆  $OA$  作顺时针向的圆周运动。实际上,杆  $OA$  与  $BC$  同时在运动,故  $A_1$  点相对杆  $OA$  的相对运动应是铅垂直线运动和圆周运动的合成运动,即相对轨迹为一平面曲线,故在加速度计算中,除多一项  $a_k$  外,还因相对轨迹未知,造成了  $a_r$  的计算困难。这就表明,若以不恒定运动过程中的接触点  $A$  为动点,则将给求解带来不便。

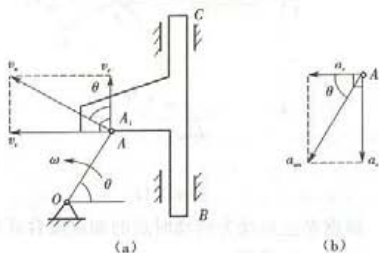


图 4.2-12

**【例 4.2-8】** 直角曲杆  $OBC$  绕  $O$  轴以匀角速度  $\omega$  转动,  $OB = r$ , 小环  $M$  套在杆  $BC$  和固定杆  $OA$  上(图 4.2-13), 试求图示位置  $\phi = \omega t$  时  $M$  的绝对加速度  $a_a$ 。

解:动点  $M$ , 动坐标系固结在  $OBC$  上, 静坐标系固结地面即  $OA$  上。则  $M$  的绝对运动为沿

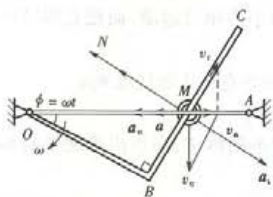


图 4.2-13

杆  $OA$  的直线运动,  $M$  的相对运动为沿杆  $BC$  的直线运动, 由于牵连速度  $v_e = \frac{r}{\cos \phi} \omega$ , 方向垂直  $OM$  并顺  $\omega$  转向。于是由点的速度合成公式可得  $v_e$ 、 $v_r$  的大小和方向, 其中  $v_e = \frac{v_r}{\cos \phi} = r\omega / \cos^2 \phi$ 。由于牵连运动作定轴转动, 且  $\omega = \text{常量}$ , 即  $\varepsilon = 0$ , 则  $a_{er} = 0$ ,  $a_e = a_{er} = \frac{r}{\cos \phi} \omega^2$ , 方向由  $M$  指向  $O$  点;  $a_k = 2v_r \omega = 2r\omega^2 / \cos^2 \phi$ , 方向由  $v_r$  方向顺  $\omega$  转  $90^\circ$ , 如图 4.2-13 所示。设  $a$  方向由  $M$  点向  $O$ , 把点的加速度合成公式投影到  $N$  轴上, 得  $a \cos \phi = a_e \cos \phi - a_k$ ;  $a = a_e - a_k / \cos \phi = r\omega^2 / \cos \phi - 2r\omega^2 / \cos^3 \phi$ 。

【例 4.2-9】由图 4.2-14 所示的平面机构中, 杆  $AB$  以匀速  $u$  沿水平方向运动, 并通过滑块  $B$  推动杆  $OC$  转动。试求  $\alpha = 60^\circ$  时, 滑块  $B$  相对杆  $OC$  的加速度和杆  $OC$  的角加速度。

解: 取滑块  $B$  为动点, 杆  $OC$  为动系。动点的绝对运动是水平直线运动, 相对运动是沿杆  $OC$  的直线运动, 牵连运动是杆  $OC$  绕轴  $O$  的转动。动点  $B$  的速度分析如图 4.2-14 所示。由图示的几何关系, 得

$$v_r = v_e \cos \alpha = u \cos \alpha \quad (1)$$

$$v_e = v_r \sin \alpha = u \sin \alpha \quad (2)$$

因  $OB = b / \sin \alpha$ , 则  $\alpha = 60^\circ$  时, 杆  $OC$  的角速度为

$$\omega = \frac{v_e}{OB} = \frac{u \sin^2 \alpha}{b} = \frac{3u}{4b} \quad (3)$$

转向顺着  $v_e$  的指向。

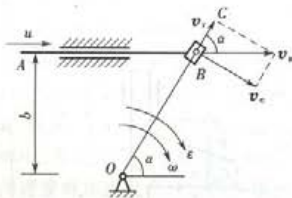


图 4.2-14

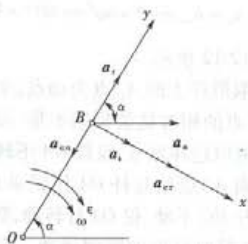


图 4.2-15

根据牵连运动为转动时点的加速度合成定理, 可作出动点  $B$  的加速度矢量如图 4.2-15 所示。因  $a_a = 0$ , 故得

$$a_{er} + a_{en} + a_r + a_k = 0$$

$$\text{式中 } a_k = 2\omega v_r = 2 \times \frac{3u}{4b} u \cos 60^\circ = \frac{3u^2}{4b}$$

将上述矢量式分别向  $x$  轴和  $y$  轴投影, 得

$$a_{er} + a_k = 0$$

$$a_r - a_{en} = 0$$

由此可解得杆  $OC$  的角加速度  $\varepsilon$  和  $a$ , 分别为

$$\varepsilon = \frac{a_m}{OB} = -\frac{a_k}{OB} = -\frac{3u^2/4b}{b/\sin 60^\circ} = -\frac{3\sqrt{3}u^2}{8b^2}$$

$$a_t = a_m = OB \cdot \omega^2 = \frac{b}{\sin 60^\circ} \left(\frac{3u}{4b}\right)^2 = \frac{3\sqrt{3}u^2}{8b}$$

应该注意图中标示的  $\varepsilon$  转向要与  $a_m$  的指向保持一致, 故  $\varepsilon$  得负值, 表示与图示的  $\varepsilon$  转向相反, 即为逆时针方向转向。

#### 4.2.4 刚体的平面运动

##### 1. 运动方程 平面运动作为平动与转动的合成

刚体运动时, 若体内各点分别保持在与某一固定平面相平行的平面内运动, 即体内各点到该固定平面的距离保持不变, 称刚体的这种运动为平面平行运动, 简称平面运动。

根据刚体平面运动的运动特征, 刚体平面运动可简化为平面图形在其平面内的运动。设刚体  $T$  作平面运动, 体内各点运动时都保持在与固定平面  $M$  相平行的平面内运动。取一平行于平面  $M$  的平面  $N$ , 与刚体相交, 截得一平面图形  $S$  (图 4.2-16)。当刚体运动时, 平面图形  $S$  将始终保持在平面  $N$  内, 而刚体内与  $S$  垂直的任一条直线  $A'A''$  则作平动。于是, 只要知道  $A'$ 、 $A''$  与  $S$  的交点  $A$  的运动, 便可知  $A'A''$  直线上所有各点的运动。从而只要知道平面图形  $S$  内各点的运动, 就可以知道整个刚体的运动。由此可见, 刚体的平面运动可以简化为平面图形在其所在的平面内的运动来研究。

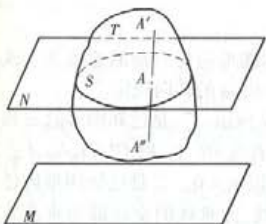


图 4.2-16

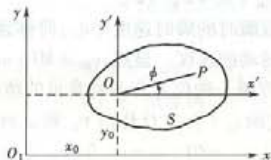


图 4.2-17

为了描述平面图形  $S$  在固定平面  $N$  内的运动, 在该平面内取静坐标系  $O_1xy$ , 在图形  $S$  上任取一点  $O$ , 称为基点, 并任取一段直线  $OP$  (图 4.2-17)。由于  $S$  内各点相对于  $OP$  的位置是一定的, 只要确定了  $OP$  的位置,  $S$  的位置也就确定了。而  $OP$  的位置可用  $O$  点的坐标  $x_0, y_0$  及  $OP$  与  $x$  轴的夹角  $\phi$  来确定。当  $S$  运动时,  $x_0, y_0, \phi$  都随时间而变, 都是时间  $t$  的单值连续函数, 可表示为

$$x_0 = f_1(t), y_0 = f_2(t), \phi = f_3(t)$$

这个方程组是平面图形  $S$  的运动方程, 也是刚体平面运动的运动方程。我们将不直接求解方程组, 而是利用合成运动的方法来分析平面运动。

若取  $O_1xy$  为静系, 平面图形上任一点  $O$  为基点, 并在  $O$  点上固结一随其作平动的动系  $Ox'y'$  (图 4.2-17)。则图形  $S$  的相对运动为绕基点  $O$  的转动; 图形的绝对运动就是平面运动; 而牵连运动为动系随同基点  $O$  的平动。由此可见, 平面图形  $S$  的运动可以分解为随基点的平动和绕基点的转动。为了方便, 在下面叙述中, 一般将不再图示动系和静系。

应当注意,平面运动随同基点的平动规律与基点的选择有关,而绕基点的转动规律与基点的选择无关。因此,在论及角速度和角加速度时,无需指明它们是对哪个基点而言的,并可统称为图形的角速度和角加速度。又因动系作平动,故在动系中观察到图形的角速度与角加速度就是图形相对静系的绝对角速度和绝对角加速度。

## 2. 平面图形内各点的速度 速度瞬心

前已指出,要解平面图形  $S$  内任一点  $M$  的速度不是用建立运动方程式求速度的方法,而是采用合成运动的方法。假设已知图形内某点  $O$  的速度  $v_o$  及图形的角速度  $\omega$ ,则由速度合成定理得图形内任一点  $M$  的速度为

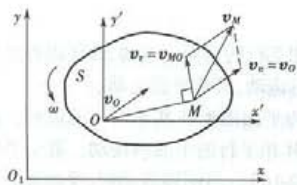


图 4.2-18

$$v_M = v_o + v_r = v_o + v_{MO}$$

即平面图形内任一点的速度等于基点的速度和该点绕基点转动的速度的矢量和(图 4.2-18)。这个方法称为基点法,表明了图形内任意两点速度之间的关系。式中共有大小、方向(或方位)六个量,若知道其中四个量,则其余二个量可求。若把该式投影至该两点的连线,则得

$$(v_M)_{OM} = (v_o)_{OM}$$

即表示平面图形内任意两点的速度在该两点连线上的投影相等。这个方法称为投影法。在某些问题中采用此法十分方便。

如果在某一瞬时,平面图形内有一点  $I$  的速度为零,则由基点法可得图形内任一点  $M$  的速度为

$$v_M = v_I + v_{MI} = v_{MI}$$

称  $I$  点为该瞬时的瞬时速度中心,简称速度瞬心。表示图形内任一点的速度等于该点绕速度瞬心  $I$  点转动的速度。显然,  $v_{MI} = MI \cdot \omega$ ,  $v_{MI} \perp MI$ , 指向由  $\omega$  的转向决定。

求速度瞬心的位置有两种常见的情况,如图 4.2-19 所示。一是已知图形的  $\omega$  和一点速度  $v_o$ , 则速度瞬心  $I$  在过  $O$  作由  $v_o$  顺  $\omega$  转向转  $90^\circ$  的半直线  $OL$  上, 取  $OI = v_o/\omega$ ,  $I$  点就是速度瞬心。因为  $v_{IO} = OI \cdot \omega = v_o$ , 但  $v_{IO}$  与  $v_o$  方向相反, 所以  $v_I = 0$ 。二是已知图形内任两点  $A$ 、 $B$  速度的方位, 则过  $A$ 、 $B$  两点分别作  $v_A$ 、 $v_B$  方位线的垂线, 此垂线的交点即为所求的速度瞬心  $I$ 。若还知任一点速度的方向, 如已知  $v_A$ , 则求得  $I$  后可求图形  $S$  的  $\omega$  是逆时针方向的, 于是  $v_B$  的方向也可定了。还有几种特殊情况: 如果已知图形内任两点速度大小不等, 方向相同且垂直于两点连线, 则根据速度大小与到速度瞬心距离成正比的关系容易找出  $I$  点并进而求出  $\omega$  的转向; 若两点速度反向且垂直两点连线, 则同样可找出  $I$  点位置并求得  $\omega$  的转向; 又若两点速度  $v_A = v_B$ , 此时速度瞬心在无穷远处,  $\omega = v_A/\infty = v_B/\infty = 0$ , 即图形作瞬时平动(请注意与刚体作平动的区别), 此时各点加速度不等, 角加速度不为零。

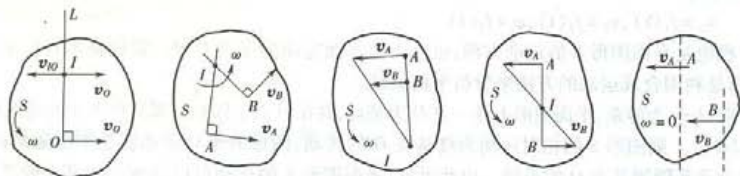


图 4.2-19

【例 4.2-10】 图 4.2-20 示平面机构由杆  $AB$ 、 $BC$ 、 $DE$ 、 $EF$  组成, 已知  $AB = 20 \text{ cm}$ ,  $BC = DE = EF = 30 \text{ cm}$ ,  $CE = CD$ ,  $\omega = 4\pi \text{ rad/s}$ , 求图示位置  $F$  点的速度  $v_F$  和杆  $ED$  的角速度  $\omega_{ED}$ 。

解:  $v_B = AB \cdot \omega = 80\pi \text{ cm/s}$ , 由投影法  $(v_C)_{CB} = (v_B)_{CB}$ , 得  $v_C = v_B \cos 45^\circ = 40\sqrt{2}\pi \text{ cm/s}$ ; 也可找到  $BC$  杆的速度瞬心  $I_{BC}$ , 则  $v_C = v_B \cdot \frac{CI_{BC}}{BI_{BC}} = 40\sqrt{2}\pi \text{ cm/s}$ , 并由  $v_B$  方向可定  $\omega_{BC}$  的转向, 从而确定  $v_C$  的方向。  $v_E = 2v_C = 80\sqrt{2}\pi \text{ cm/s}$ , 方向同  $v_C$ 。 于是  $\omega_{ED} = v_E/ED = v_C/CD = \frac{8}{3}\sqrt{2}\pi \text{ rad/s}$ , 转向由  $v_E$  方向定, 如图 4.

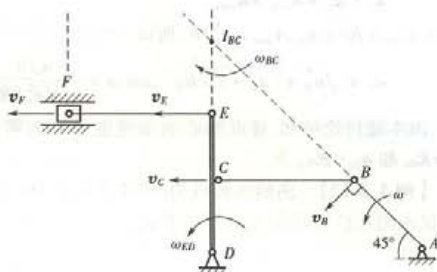


图 4.2-20

2-20 所示。又作平面运动的杆  $EF$ , 由

于速度瞬心在无穷远, 即杆  $EF$  作瞬时平动, 所以  $v_F = v_E = 80\sqrt{2}\pi \text{ cm/s}$ ,  $v_F$  方向同  $v_E$ 。

### 3. 平面图形内各点的加速度

假设已知平面图形某一点  $O$  的加速度  $a_O$  及该瞬时图形的角速度  $\omega$  和角加速度  $\varepsilon$ , 求图形内任一点  $M$  的加速度  $a_M$ 。由于动坐标作平动, 即牵连运动是平动, 则由加速度合成定理得 (见图 4.2-21)

$$a_M = a_O + a_{MOr} + a_{MO\theta}$$

式中:  $a_{MOr} = OM \cdot \varepsilon$ , 垂直  $OM$ , 指向由  $\varepsilon$  转向决定;  $a_{MO\theta} = OM \cdot \omega^2$ , 由  $M$  点指向  $O$  点。上式是一个平面矢量方程, 故可用以求解式中两个未知量。

假若图形内找到一点  $A$ , 其加速度  $a_A = 0$ , 则任意点  $M$  的加速度  $a_M = a_{MA} = a_{MAr} + a_{MA\theta}$ 。称此点  $A$  为加速度瞬心。加速度瞬心的求法这里不作介绍。但须注意, 速度瞬心的加速度不为零, 不是加速度瞬心。

【例 4.2-11】 轮  $O$  在直线轨道上作纯滚动, 轮子半径  $R$ , 轮心的  $v_O$ 、 $a_O$  已知, 求速度瞬心  $I$  点和轮缘上  $A$  点的加速度 (图 4.2-22)。

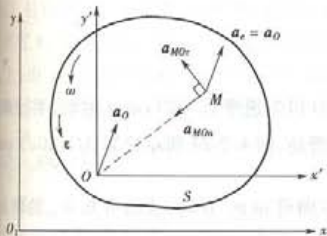


图 4.2-21

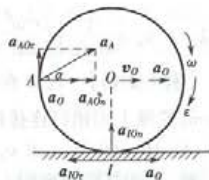


图 4.2-22

解: 轮  $O$  作纯滚动,  $I$  点是速度瞬心, 则  $\omega = v_O/R$ , 而  $\varepsilon = dv_O/dt = \frac{1}{R} \frac{dv_O}{dt} = a_O/R$ , 由

$$a_I = a_O + a_{IOr} + a_{IO\theta}$$



式中:  $a_{AOr} = R\varepsilon = a_O$ ,  $a_{AOn} = R\omega^2 = v_O^2/R$ , 所以

$$a_A = a_{AOn}$$

$$a_A = a_O + a_{AOr} + a_{AOn}$$

式中:  $a_{AOr} = R\varepsilon = a_O$ ,  $a_{AOn} = v_O^2/R$ , 所以

$$a_A = \sqrt{a_O^2 + (a_O + v_O^2/R)^2}, \tan \alpha = \frac{a_O}{a_O + v_O^2/R}$$

由本题讨论可知, 速度瞬心的加速度并不为零; 当轮沿固定面作纯滚动时, 恒有关系式  $v_O = R\omega$  和  $a_O = R\varepsilon_O$ 。

【例 4.2-12】 曲柄连杆机构(图 4.2-23),  $OA = r$ ,  $AB = l$  及角  $\varphi, \psi$ , 设曲柄转动的  $\omega = \text{常量}$ , 试求图示位置滑块  $B$  的加速度  $a_B$ 。

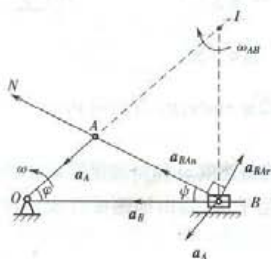


图 4.2-23

解: 连杆  $AB$  作平面运动, 取  $A$  为基点, 则

$$a_B = a_A + a_{BAr} + a_{BA_n}$$

式中:  $a_A = r\omega^2$ , 方向由  $A$  向  $O$  (因  $\varepsilon = 0$ , 所以  $a_{Ar} = 0$ );  $a_{BAr} = l\varepsilon_{AB}$  未知, 方位垂直  $AB$ ;  $a_{BA_n} = l\left(\frac{v_A}{l}\right)^2 = l\frac{r^2\omega^2}{lA^2}$ , 方向由  $B$  向  $A$ ; 设  $a_B$  水平向左。

把上式投影至沿  $BA$  的  $N$  轴上, 则

$$a_B \cos \psi = l\frac{r^2\omega^2}{lA^2} + r\omega^2 \cos(\varphi + \psi)$$

$$\text{所以 } a_B = \frac{1}{\cos \psi} \left[ l\frac{r^2\omega^2}{lA^2} + r\omega^2 \cos(\varphi + \psi) \right]$$

【例 4.2-13】 轮  $O$  在直线轨道上作纯滚动, 轮心  $O$  以匀速率  $v_O = 20 \text{ cm/s}$  运动, 半径  $R = 20 \text{ cm}$ , 轮缘上用销钉连接杆  $AB$ , 滑块  $B$  可沿水平直线滑动, 图 4.2-24 所示位置  $AI = 20\sqrt{3} \text{ cm}$ ,  $AB \perp AI$ ,  $AB = 60 \text{ cm}$ 。求  $v_B$  和  $a_B$ 。

解: 轮和杆的速度瞬心分别为  $I$  点和  $I'$  点, 由  $v_O$  方向可知  $v_A$  方向, 从而可知  $\omega_{AB}$  的转向, 和  $v_B$  水平向右。

$$v_B = v_A \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{v_O}{R} \cdot AI \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = v_O \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = 2v_O = 40 \text{ cm/s}$$

由题意知  $a_O = 0$ ,  $\varepsilon_O = \frac{a_O}{R} = 0$ , 所以  $a_A = a_{AOn}$ , 则

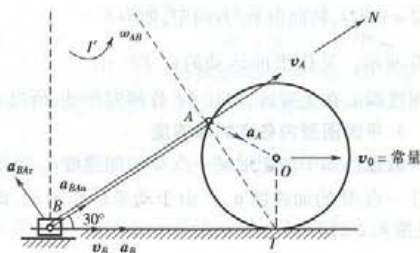


图 4.2-24

$$a_B = a_A + a_{BA\tau} + a_{BA_n} = a_{AO_n} + a_{BA\tau} + a_{BA_n}$$

式中:  $a_A = a_{AO_n} = v_O^2/R$ ,  $a_{BA_n} = BA \cdot \omega_{AB}^2$ , 只有  $a_B$  和  $a_{BA\tau}$  的大小未知, 故把上式投影至垂直  $a_{BA_n}$  的沿  $BA$  的  $N$  轴上:

$$a_B \cos 30^\circ = v_O^2/R \cdot \cos 60^\circ + 0 + BA \cdot (v_B/2AB)^2$$

$$\text{所以 } a_B = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \left(\frac{20^2}{20}\right) \times \frac{1}{2} + \frac{2}{\sqrt{3}} \times 60 \times \left(\frac{40}{2 \times 60}\right)^2 = 19.23 \text{ cm/s}^2$$

【例 4.2-14】 平面机构由杆  $OA$ 、 $AB$ 、 $CD$ 、 $DO'$  和轮  $E$  组成, 如图 4.2-25(a) 所示。当杆  $OA$  以角速度  $\omega$  绕  $O$  轴转动时, 带动各杆在平面内运动, 也使轮  $E$  在直线轨道上作纯滚动。试图示该机构内作平面运动构件的速度瞬心, 并画出  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$  各点速度的方向。

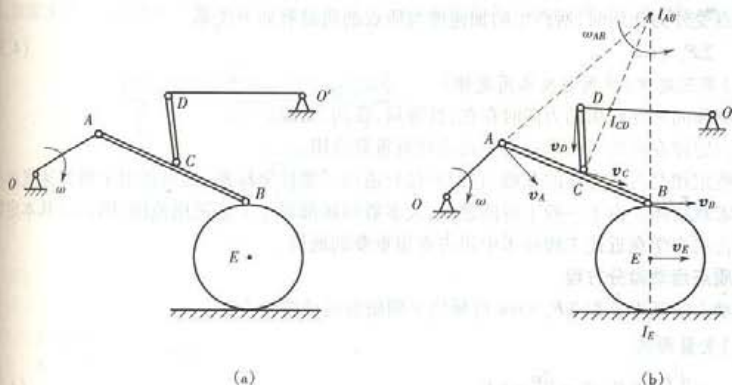


图 4.2-25

解: 杆  $OA$ 、 $DO'$  分别绕  $O$  轴和  $O'$  轴作定轴转动, 杆  $AB$ 、 $CD$  和轮  $E$  都作平面运动。因轮  $E$  作纯滚动, 则轮与轨道接触点  $I_E$  即为轮的速度瞬心; 因已知杆  $OA$  转动角速度  $\omega$ , 所以  $A$  点速度  $v_A$  垂直  $OA$  顺  $\omega$  转向, 如图 4.2-25(b) 所示;  $OA$  和  $I_E B$  相交于  $I_{AB}$  点, 此点即为杆  $AB$  的速度瞬心, 且由  $v_A$  方向可知杆  $AB$  的角速度  $\omega_{AB}$  转向为逆时针方向, 所以  $v_B$  垂直  $BI_{AB}$  向右; 同时  $C$  点速度  $v_C$  垂直  $CI_{AB}$  向右;  $D$  点速度方向垂直  $DO'$ , 则杆  $CD$  的速度瞬心在  $CI_{AB}$  与  $DO'$  的交点  $I_{CD}$  上; 由  $v_C$  方向可知杆  $CD$  的角速度  $\omega_{CD}$  转向为逆时针方向, 所以  $v_D$  垂直  $DO'$  向下; 由  $v_B$  知轮顺时针方向转, 所以  $v_E$  水平向右。

### 4.3 动力学

要求: 熟悉并理解动力学基本定律、质点运动微分方程及其两类问题。能熟练计算与运动相关的物理量, 如动量、动量矩、动能等和与力相关的物理量, 如力的冲量、力矩、力的功等。掌握转动惯量、回转半径、转动惯量平行轴定理等概念。能熟练应用动量定理、质心运动定理、动量矩定理、动能定理、达朗伯原理求解较简单的质点系动力学问题。掌握单自由度线性系统自由振动微分方程的建立, 并能计算系统的固有频率、周期、振幅等物理量。了解阻尼对自由振动的影响。掌握受线性干扰力作用下系统的受迫振动规律, 尤其要理解幅频特性曲线中阻尼、

频率比对其振幅的影响,以及共振与临界转速的物理概念。

动力学是研究物体所受的力、运动和力学性能之间的关系,从而建立物体机械运动的普遍规律。

#### 4.3.1 动力学基本定律和质点运动微分方程

##### 1. 动力学基本定律 惯性坐标系

动力学基本定律,通称牛顿三定律。

##### (1) 第一定律(惯性定律)

任何物体如不受外力作用,将保持静止或匀速直线运动。

##### (2) 第二定律(力与加速度的关系定律)

质点受外力作用时,所产生的加速度与质点的质量有如下关系

$$\Sigma F_i = ma \quad (4.3-1)$$

##### (3) 第三定律(作用与反作用定律)

两物体间相互作用的力同时存在,且等量、反向、共线。

第三定律在研究质点系动力学理论时有重要应用。

这些定律是古典力学的基础,它们不仅只适用于惯性坐标系,且只适用于研究速度远小于光速的宏观物体。由于一般工程问题中,大多数问题都属于上述适用范围,因此以基本定律为基础的古典力学在近代工程技术中仍占有很重要的地位。

##### 2. 质点运动微分方程

从动力学基本方程  $\Sigma F_i = ma$  可导出下列质点运动微分方程。

##### (1) 矢量形式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \Sigma \mathbf{F}_i \text{ 或 } m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \Sigma \mathbf{F}_i \quad (4.3-2)$$

##### (2) 直角坐标形式

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \Sigma X_i; m \frac{d^2 y}{dt^2} = \Sigma Y_i; m \frac{d^2 z}{dt^2} = \Sigma Z_i \quad (4.3-3)$$

##### (3) 自然坐标形式

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} = \Sigma F_n; m \frac{v^2}{\rho} = \Sigma F_{\tau}; 0 = \Sigma F_{\tau} \quad (4.3-4)$$

一般地说,推导公式多用矢量形式,后两种形式多用于解具体问题。

质点运动微分方程求解以下两类问题。

① 设已知质点的运动规律,求质点所受的力。用微分法一般不难求得解答。

② 设已知作用于质点的力,求质点的运动规律。这归结为求解运动微分方程。一般地说,作用于质点的力可能是时间、质点的位置坐标、速度的函数;只有当函数关系较简单时,才能求得微分方程的精确解,如果函数关系复杂,则求解将相当困难,有时只能求出近似解。同时,求解微分方程时将出现积分常数,这些积分常数,须根据质点运动的初条件即初速度和初位置坐标来决定。所以,对这类问题,除了作用于质点的力(包括主动力、约束力)以外,还须知道质点运动的初条件,才能完全确定质点的运动。

【例 4.3-1】 图 4.3-1(a) 所示桥式起重机上的小车,吊着重为  $P = 100 \text{ kN}$  的物体沿水平

桥架以速度  $v_0 = 1 \text{ m/s}$  作匀速直线移动。重物的重心到悬挂点的距离为  $l = 5 \text{ m}$ 。当小车突然停车时,重物因惯性而继续运动,此后则绕悬挂点摆动。试求钢丝绳的最大拉力。

解:取重物为研究对象,并将重物视为质点。设小车突然停车后的任意瞬时  $t$ ,钢丝绳与铅垂线的夹角为  $\varphi$  ( $\varphi$  角由图示铅垂线  $x$  的正向逆时针转向取为正)。作用在重物上的力有:重物的重力  $P$  和钢丝绳的拉力  $T$ ,受力图如图 4.3-1(b) 所示。取自然轴系的  $\tau, n$  轴的正向如图 4.3-1(b) 所示 ( $\tau$  轴指向  $\varphi$  增加的一方)。由式 4.3-4 可得

$$\frac{P}{g} \frac{dv}{dt} = -P \sin \varphi \quad (1)$$

$$\frac{P}{g} \frac{v^2}{l} = T - P \cos \varphi \quad (2)$$

显然,如能求出  $v$  (这是第二类问题),则代入式(2)即可求得  $T$ 。为此,将式(1)改写成为

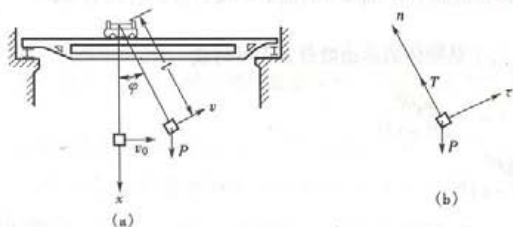


图 4.3-1

$$\frac{P}{g} v \frac{d\varphi}{dt} = -P \sin \varphi$$

由运动学知  $\frac{d\varphi}{dt} = \frac{v}{l}$ , 代入上式得

$$\frac{P}{g} \frac{v}{l} \frac{dv}{d\varphi} = -P \sin \varphi$$

$$\text{或} \quad \frac{v}{gl} dv = -\sin \varphi d\varphi$$

在初瞬时(即小车突然停车的瞬时),重物的速度为  $v_0$ ,钢丝绳与铅垂线的夹角为零,即  $t=0$  时  $v=v_0, \varphi=0$ ;而在任一瞬时  $t$  时,重物的速度为  $v$ ,钢丝绳与铅垂线的夹角为  $\varphi$ 。作定积分得

$$\int_{v_0}^v \frac{v dv}{gl} = - \int_0^\varphi \sin \varphi d\varphi$$

$$v^2 = v_0^2 - 2gl(1 - \cos \varphi) \quad (3)$$

式(3)就是重物的速度变化规律。当  $\varphi$  增大,  $v$  随之减小;当  $\varphi=0$  时,  $v^2 = v_0^2$ ,  $v$  值为最大。

由式(2)得

$$T = P \cos \varphi + \frac{P v^2}{g l} \quad (4)$$

因为当  $\varphi=0$  时,  $v$  具有最大值  $v_0$ ,  $\cos \varphi = 1$  也为最大值,故此时  $T$  具有最大值

$$T_{\text{最大}} = P + \frac{P v_0^2}{g l} \quad (5)$$

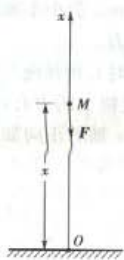


图 4.3-2

将  $v_0 = 1 \text{ m/s}$ ,  $l = 5 \text{ m}$ ,  $P = 100 \text{ kN}$  代入式(5), 可得

$$T_{\max} = 102 \text{ kN}$$

【例 4.3-2】 在地面以初速  $v_0$  铅直向上射出一物体(图 4.3-2)。设地球引力与物体到地心的距离之平方成反比。求物体可能达到的最大高度。空气阻力不计。

解: 以地面上发射物体处为坐标原点,  $x$  轴铅直向上。物体射出后, 在运动过程中的任一位置, 仅受到地球引力  $F$ , 而

$$F = \frac{GM_e \cdot m}{(R+x)^2} \quad (1)$$

式中:  $G$  是引力常数;  $M_e$  是地球的质量;  $m$  是射出物体的质量;  $x$  是物体到地面的距离。当物体在地面上时, 即  $x = 0$ , 而  $F = mg$ , 代入式(1)有  $mg = \frac{GM_e \cdot m}{R^2}$ ; 因而  $GM_e =$

$gR^2$ ,  $F = mg \frac{R^2}{(R+x)^2}$ , 于是物体的运动微分方程可写成

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -F = -\frac{mgR^2}{(R+x)^2}$$

即 
$$\frac{dv}{dt} = -\frac{gR^2}{(R+x)^2}$$

式中有三个变量  $t, v, x$ , 需进行如下变换, 以便积分。为此, 将  $\frac{dv}{dt}$  改写成  $\frac{dv}{dx} \frac{dx}{dt} = v \frac{dv}{dx}$ , 故有

$$v dv = -gR^2 \frac{dx}{(R+x)^2}$$

$v$  从  $v_0$  到  $v$ ,  $x$  从 0 到  $x$ , 积分得

$$\frac{v^2}{2} - \frac{v_0^2}{2} = gR^2 \left[ \frac{1}{R+x} \right]_0^x, \text{ 即 } \frac{v^2}{2} - \frac{v_0^2}{2} = -\frac{gRx}{R+x}$$

当物体到达最高点时,  $x = x_{\max}$ ,  $v = 0$ , 于是有

$$\frac{v_0^2}{2} = \frac{gRx_{\max}}{R+x_{\max}}$$

解得 
$$x_{\max} = \frac{v_0^2 R}{2gR - v_0^2} \quad (2)$$

讨论: 要使射出的物体脱离地球引力的影响, 发射速度  $v_0$  应多大? 从式(1)可见, 要使物体不受地球引力作用, 可令  $x = \infty$ , 而由式(2)则必须  $2gR - v_0^2 = 0$ , 即

$$v_0 = \sqrt{2gR} = \sqrt{2 \times \frac{9.8}{1000} \times 6370} = 11.2 \text{ km/s}$$

这一速度称为第二宇宙速度。物体脱离地球后受到太阳引力而成为人造行星环绕太阳运动。

#### 4.3.2 动量定理

现在开始讨论解答动力学问题的第二种方法——动力学普遍定理。

动力学普遍定理以简明的数学公式表明两种量之间的关系, 即运动特征相关的量(动量、动量矩、动能等)和力相关的量(冲量、力矩、功等)之间的关系。在一定条件下用以解答问题。

十分简捷。从形式上看,这些定理是从运动微分方程推导得来的,应用时避免了一些重复的数学推演,实际上这些定理是作为独立的基本定律而存在的。普遍定理中的那些量有着深刻的物理意义,了解并使用这些定理,会对物体的机械运动有更深入的认识。

动力学普遍定理包括动量定理(及其另一形式——质心运动定理)、动量矩定理和动能定理。我们将分别讨论,并以质点系的定理为主。首先讨论动量定理。

### 1. 基本概念

#### (1) 动量

机械运动之间相互传递是用动量来量度的。

①质点动量: $K = m\mathbf{v}$ ,显然,动量是矢量,是瞬时量。

②质点系动量: $K = \sum m_i \mathbf{v}_i = M\mathbf{v}_c$ ,为各质点动量的矢量和,也等于各质点质量之和乘以质心的速度。

#### (2) 质心

质心是表征质点系质量分布的一个概念,是用下式表示的空间一个点 $r_c$ 。 $r_c = \sum m_i r_i / \sum m_i$ 。式中 $m_i$ 、 $r_i$ 分别为质点系内第 $i$ 质点的质量和矢径。质心的速度等于 $\mathbf{v}_c = \sum m_i \mathbf{v}_i / \sum m_i$ 。

#### (3) 冲量

冲量是力在一段时间内对物体的运动所产生的累积效应的物理量。常力冲量 $S = Ft$ ;变力冲量 $S = \int_{t_1}^{t_2} F dt$ 。冲量与动量的量纲相同,单位都用 $N \cdot s$ (牛·秒)。

#### (4) 内力与外力

质点系内各质点之间的作用力为内力,内力是成对的。质点系外物体对系内各质点的作用力为外力。质点系的内力主矢量为零: $\sum F_i^i = 0$ ;质点系的内力对任一点的主矩为零: $\sum M_{O_i}^i = 0$ ,质点系内力对任一轴 $z$ 之矩的代数和为零: $\sum M_z^i = 0$ 。

### 2. 动量定理和质心运动定理

动量定理和质心运动定理,如表 4.3-1 所示。

表 4.3-1

定理		表达式	矢量形式	直角坐标形式	自然坐标形式
		微分形式	$\frac{dK}{dt} = \sum F_i^e = R^e$		$\frac{dK_x}{dt} = \sum X_i^e$ $\frac{dK_y}{dt} = \sum Y_i^e$ $\frac{dK_z}{dt} = \sum Z_i^e$
质点系 动量定理	积分形式	$K_2 - K_1 = \sum S_i^e = S^e$		$K_{2x} - K_{1x} = \sum S_{ix}^e$ $K_{2y} - K_{1y} = \sum S_{iy}^e$ $K_{2z} - K_{1z} = \sum S_{iz}^e$	
	守恒	$\sum F_i^e = 0, K = \text{常矢量}$		$\sum X_i^e = 0, K_x = \text{常数}$	

定理	表达式	矢量形式	直角坐标形式	自然坐标形式
质心运动定理	一般表达式	$M\mathbf{a}_C = \Sigma \mathbf{F}_i^e = \mathbf{R}^e$ 或 $M \frac{d^2 \mathbf{r}_C}{dt^2} = \Sigma \mathbf{F}_i^e = \mathbf{R}^e$	$Ma_{Cx} = R_x^e$ $Ma_{Cy} = R_y^e$ $Ma_{Cz} = R_z^e$	$Ma_{Cx} = R_x^e$ $Ma_{Cy} = R_y^e$ $0 = R_z^e$
	守恒	$\mathbf{R}^e = 0, \mathbf{a}_C = 0,$ $\mathbf{v}_C = \text{常矢量}$	$R_x^e = 0, a_{Cx} = 0$ $v_{Cx} = \text{常数}$ $v_{Cz} = 0, x_{Cz} = \text{常数}$	

表 4.3-1 的式中,  $\Sigma \mathbf{F}_i^e = \mathbf{R}^e$  为作用在质点系上的所有外力的矢量和, 即外力系的主矢;  $\Sigma \mathbf{S}_i^e = \mathbf{S}^e$  为此外力系在时间  $(t_2 - t_1)$  内的冲量的矢量和;  $K_2$  和  $K_1$  分别为  $t_2, t_1$  时刻的动量;  $\mathbf{a}_C$  和  $\mathbf{v}_C$  分别为质心的加速度和速度; 脚标  $x, y, z$  和  $\tau, n, b$  分别表示相应物理量在直角坐标轴和自然轴上的投影。

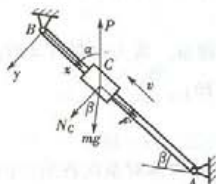


图 4.3-3

【例 4.3-3】滑块 C 的质量  $m = 19.6 \text{ kg}$ , 在力  $P = 866 \text{ N}$  的作用下沿倾角为  $\beta = 30^\circ$  的导杆 AB 运动。已知力  $P$  与导杆 AB 之间的夹角  $\alpha = 45^\circ$ , 滑块与导杆间的动摩擦系数  $f' = 0.2$ , 初瞬时滑块处于静止。试求滑块的速度增大到  $v = 2 \text{ m/s}$  所需的时间。

解: (1) 对象

取滑块 C 为研究对象。

(2) 受力分析

滑块 C 上受重力  $mg$ 、导杆对滑块 C 的法向反力  $N_c$ 、摩擦力  $F$  及拉力  $P$  等四个力的作用。

(3) 运动分析

滑块 C 只能沿导杆 AB 作直线运动。选取直角坐标  $Bxy$  如图 4.3-3 所示。

(4) 应用动量定理的直角坐标形式

设经历  $t$  时间, 则有

$$mv_{2x} - mv_{1x} = \Sigma S_{ix}^e$$

$$mv_{2y} - mv_{1y} = \Sigma S_{iy}^e$$

$$\text{即} \quad -mv - 0 = (-P \cos \alpha + mg \sin \beta + F) \cdot t \quad (1)$$

$$0 - 0 = (-P \sin \alpha + N_c + mg \cos \beta) \cdot t \quad (2)$$

由式(2), 得

$$N_c = P \sin \alpha - mg \cos \beta$$

从而动摩擦力

$$F = f' N_c = f' (P \sin \alpha - mg \cos \beta)$$

代入式(1), 求得滑块的速度从零增到  $v = 2 \text{ m/s}$  所需的时间

$$t = \frac{mv}{P \cos \alpha - mg \sin \beta - f' (P \sin \alpha - mg \cos \beta)}$$

$$= \frac{19.6 \times 2}{866 \times \frac{\sqrt{2}}{2} - 19.6 \times 9.8 \times \frac{1}{2} - 0.2 \left( 866 \times \frac{\sqrt{2}}{2} - 19.6 \times 9.8 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \right)} = 0.094 \text{ s}$$

【例 4.3-4】 小车 A 重  $Q$ ，下悬一摆如图 4.3-4 所示。摆按规律  $\varphi = \varphi_0 \sin kt$  摆动。设摆锤 B 重为  $P$ ，摆长为  $l$ ，摆杆重量及各处摩擦均忽略不计。若运动开始时系统的质心速度等于零，试求小车的运动方程。

解：以小车和摆锤所组成的质点系为研究对象。作用于该质点系上的外力有重力  $P$ 、 $Q$  和轨道的铅垂反力  $N$ 。选取坐标  $Oxy$  如图所示， $y$  轴通过系统的质心  $C$ 。由于作用于该质点系上的所有外力在  $x$  方向上的投影的代数和等于零，因此质点系的质心的运动沿  $x$  方向守恒，即  $v_{Cx} = \text{常量}$ 。又因系统原来是静止的，所以  $v_{Cx} = \frac{dx_C}{dt} = 0$ ， $x_C = \text{常量}$ ，因此质点系的质心的水平位置应保持不变，由于  $y$  轴通过质心，故  $x_C = 0$ 。当摆锤至任意位置时，质点系质心坐标为

$$x_C = \frac{Px_B + Qx_A}{P + Q} = 0 \quad (1)$$

$$\text{即 } Px_B + Qx_A = 0 \quad (2)$$

由图示坐标关系得

$$l \sin \varphi = x_A - x_B \quad (3)$$

$$\text{或 } x_B = x_A - l \sin \varphi \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)得

$$x_A = \frac{Pl}{P + Q} \sin \varphi = \frac{Pl}{P + Q} \sin(\varphi_0 \sin kt) \quad (4)$$

式(4)即为小车的运动方程。

### 3. 解题注意事项

① 由于动量定理与质心运动定理均由牛顿定律导出，故定理中的动量(速度、加速度等)必须是相对惯性参考系的。

② 受力图中只需画出外力，不图示内力，并根据系统所受的外力来判别系统的动量或质心的运动是否守恒。

③ 计算多刚体系统的动量时，可用关系式

$$K = M\mathbf{v}_C = \sum m_i \mathbf{v}_{iC}$$

式中： $\mathbf{v}_C$  为系统质心的速度； $\mathbf{v}_{iC}$  为  $i$  刚体的质心速度。具体计算用它的投影式。

④ 应用质心运动定理时，可用关系式

$$M\mathbf{a}_C = \sum m_i \mathbf{a}_{iC}$$

求解系统质心的加速度，也可以质心矢径  $\mathbf{r}_C = \frac{\sum m_i \mathbf{r}_i}{M}$  求两阶导数得到。一般，当多刚体系统的各质心加速度容易求得时用前者较方便。

### 4.3.3 动量矩定理

实际经验表明，有些质点、质点系(包括刚体)的运动，尤其是转动问题，用动量来度量机

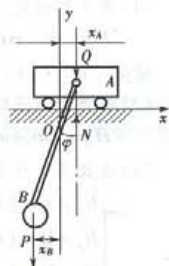


图 4.3-4



械运动量是不合适的,动量定理也不能解决问题,而必须用动量矩来表征它的运动量,并用动量矩对时间的改变率与作用在物体上外力系主矩之间的关系来解决。

### 1. 基本概念

(1) 质点对固定点  $O$  的动量矩

$$H_O = m_O(m\mathbf{v}) = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$$

量纲:  $[m] \cdot [L]^2 \cdot [T]^{-1}$ , 单位: 千克·米<sup>2</sup>/秒, 即  $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ 。

(2) 质点系对固定点  $O$  的动量矩

$$H_O = \sum m_i(m_i \mathbf{v}_i) = \sum \mathbf{r}_i \times m_i \mathbf{v}_i$$

(3) 质点系对过固定点  $O$  的正交坐标轴的动量矩

$$\begin{cases} H_x = \sum m_i(m_i v_{iy}) \\ H_y = \sum m_i(m_i v_{ix}) \\ H_z = \sum m_i(m_i v_{iz}) \end{cases}$$

(4) 定轴转动刚体对转动轴  $z$  的动量矩

$$H_z = J_z \cdot \omega$$

式中  $J_z$  为刚体对转动轴的转动惯量。

### 2. 转动惯量

(1) 普遍公式

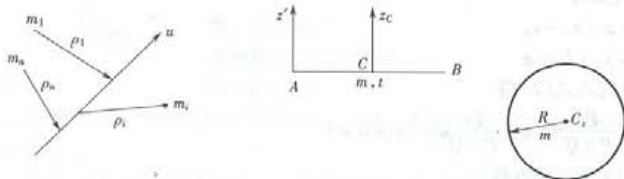


图 4.3.5

定义: 质点系对  $u$  轴的转动惯量  $J_u$  等于各质点的质量与质点到  $u$  轴距离的平方乘积之和, 即  $J_u = \sum m_i \rho_i^2$ 。

例如, 等截面均质细杆, 长  $AB = l$ , 质量为  $m$ , 其对过质心  $C$  与杆垂直的轴的转动惯量为  $J_c$ 。  

$$= \int_{-l/2}^{l/2} x^2 \cdot \gamma dx = \frac{1}{12} \gamma l^3 = \frac{m}{12} l^2$$
; 其对过  $A$  端的垂直杆  $AB$  的轴的转动惯量为  $J'_A = \int_0^l x^2 \gamma dx = \frac{1}{3} \gamma l^3 = \frac{1}{3} m l^2$ 。

又如等厚均质薄圆板, 半径  $R$ , 质量  $m$ , 其对过质心  $C$  与板面垂直轴的转动惯量为  $J_c = \int_0^R \gamma 2\pi \rho \cdot d\rho \cdot \rho^2 = \frac{\pi}{2} \gamma R^4 = \frac{1}{2} m R^2$ 。

可见转动惯量是一个描述质点系质量分布的物理量。对刚体而言, 转动惯量是刚体转动时惯性的量度。

物体对  $u$  轴的转动惯量还可表为整个物体的质量  $m$  与某长度  $\rho$  的平方之乘积, 即

$$J_u = m \rho^2, \text{ 或 } \rho = \sqrt{J_u/m}$$

称  $\rho$  为该物体对  $u$  轴的回转半径, 或称惯性半径。

均质物体的转动惯量及回转半径可在工程手册中查到。对于形状复杂或非均质物体, 不使用计算法求它的转动惯量, 则此时可用实验法求得。

### (2) 转动惯量的平行轴定理

物体对两平行轴的转动惯量有如下关系:

$$J_z = J_C + mh^2$$

表示物体对某  $z'$  轴的转动惯量等于物体对通过其质心并与  $z'$  轴平行的  $Cz$  轴的转动惯量加上物体的质量与两轴间距离平方之乘积。显然, 诸平行轴中以对过质心的轴的转动惯量为最小。

### 3. 质点系动量矩定理

质点系动量矩定理, 有对固定点、固定轴的, 还有对动点质心的。如表 4.3-2 所示。

表 4.3-2

矩心或矩轴	矢量形式	投影形式
定点 $O$	$\frac{dH_O}{dt} = \sum m_i (F_i^T) = M_O^T$	$\frac{dH_x}{dt} = \sum m_i (F_i^T)$ $\frac{dH_y}{dt} = \sum m_i (F_i^T)$ $\frac{dH_z}{dt} = \sum m_i (F_i^T)$
	若 $M_O^T = 0$ 则 $H_O = \text{常矢量}$ } 称动量矩守恒定理	若 $\sum m_i (F_i^T) = 0$ 则 $H_x = \text{常量}$
质心 $C$	$\frac{dH_C}{dt} = M_C^T$	略
转轴 $z$		$J_z \dot{\phi} = M_z^T$ 或 $J_z \ddot{\phi} = M_z^T$ 称刚体定轴转动微分方程

表 4.3-2 中  $H_C$  是在相对随质心平动坐标系的运动中, 质点系对质心的动量矩; 这是因为随质心作平动中, 质点系对质心的动量矩为零, 故  $H_C$  可用  $H_{C_0}$  来反映。

如果是刚体, 对固定轴的就称刚体定轴转动微分方程。刚体相对质心的动量矩定理与质心运动定理相结合, 就称为刚体平面运动微分方程, 该方程可以解决刚体作平面运动的动力学问题。平面运动微分方程为

$$\begin{cases} M \ddot{x}_C = \sum X_i \\ M \ddot{y}_C = \sum Y_i \\ J_C \ddot{\phi} = \sum M_C(F_i^T) \end{cases}$$

式中  $J_C$  是刚体对过质心  $C$  且与运动平面垂直的  $z_C$  轴的转动惯量。

**【例 4.3-5】** 一飞轮由直流电机带动, 已知电机产生的转矩  $M$  与其角速度的关系为:  $M = M_1 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_1}\right)$ 。式中,  $M_1$  表示电机的起动转矩,  $\omega_1$  表示电机无负载时的空转角速度, 且  $M_1$  与  $\omega_1$

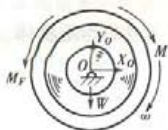


图 4.3-6

都是已知量。设飞轮对  $O$  轴的转动惯量为  $J_O$ ，作用在飞轮上的阻力矩  $M_F$  为常量，如图 4.3-6 所示。当  $M > M_F$  时，飞轮开始起动，求角速度  $\omega$  随时间  $t$  的变化规律。

解：本题为已知作用于飞轮上的力矩  $M$  与  $M_F$ ，求飞轮的转动规律，属动力学第二类问题。可根据刚体绕定轴转动的微分方程，通过积分求得飞轮的角速度  $\omega$ 。

## (1) 对象

以飞轮为研究对象。

## (2) 受力分析

飞轮上作用的外力有力矩  $M$  及  $M_F$ ，约束反力  $X_O$ 、 $Y_O$  和重力  $W$ 。

## (3) 运动分析

飞轮作定轴转动。取顺时针转向为正。

## (4) 建立动力学方程，并求解

应用定轴转动微分方程列方程如下：

$$J_O \frac{d\omega}{dt} = M - M_F \quad (1)$$

将已知转矩代入式(1)，得

$$J_O \frac{d\omega}{dt} = M_1 \left( 1 - \frac{\omega}{\omega_1} \right) - M_F$$

$$\text{即} \quad \frac{d\omega}{dt} = \left( \frac{M_1 - M_F}{J_O} \right) - \frac{M_1}{\omega_1 J_O} \omega$$

令  $a = \frac{M_1 - M_F}{J_O}$ ， $b = \frac{M_1}{\omega_1 J_O}$ ，则上式可简化成

$$\frac{d\omega}{dt} = a - b\omega$$

将上式分离变量，并进行积分运算，因运动初始条件为  $t=0$  时  $\omega=0$ ，则有

$$\int_0^{\omega} \frac{b}{a - b\omega} d\omega = \int_0^t b dt$$

$$\text{即} \quad \frac{a - b\omega}{a} = e^{-bt} \quad (2)$$

解得飞轮的角速度为

$$\omega = \frac{a}{b} (1 - e^{-bt}) = \frac{(M_1 - M_F)\omega_1}{M_1} (1 - e^{-\frac{M_1}{J_O} t}) \quad (3)$$

根据题意  $M > M_F$ ，由式(1)可知飞轮作加速转动；又由上式可见，飞轮角速度将逐渐增大；当  $t \rightarrow \infty$  时，式(3)括号内的  $e^{-bt} \rightarrow 0$ ，这时飞轮将以极限角速度  $\omega_m$  转动，且

$$\omega_m = \frac{a}{b} = \frac{M_1 - M_F}{M_1} \omega_1$$

如不加负载，阻力矩  $M_F = 0$ ，则极限角速度为

$$\omega_m = \omega_1$$

【例 4.3-6】小车上放一半径为  $r$ 、质量为  $m$  的钢管，钢管与车面间有足够的摩擦力阻止

滚动。令小车以加速度  $a$  向右运动, 不计滚动摩擦及钢管的厚度, 求钢管中心  $O$  点的加速度。

解: 取钢管为研究对象, 作用于其上的力有重力  $mg$ 、车面反力  $N$  和滑动摩擦力  $F$ , 受力图如图 4.3-7 所示。

选小车为动系, 则钢管相对小车作平面运动, 其中心  $O$  点沿水平方向作直线运动, 由合成运动公式求得钢管中心  $O$  点的加速度

$$a_o = a - r\varepsilon \quad (1)$$

式中  $\varepsilon$  是钢管的角加速度。

列出钢管平面运动动力学方程

$$ma_o = F \quad (2)$$

$$mr^2\varepsilon = Fr \quad (3)$$

由式(1)、(2)、(3)可解得钢管中心  $O$  点的加速度

$$a_o = \frac{1}{2}a$$

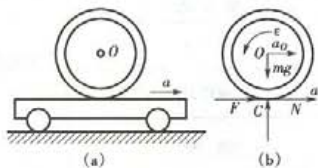


图 4.3-7

#### 4. 解题注意事项

- ① 计算动量矩必须是绝对速度或绝对角速度。
- ② 用动量矩定理解题时, 只须分析作用于研究对象上的全部外力。
- ③ 应用动量矩定理  $\frac{dH_O}{dt} = M_O^o$  时, 一般应取固定点、轴及质心为矩心或矩轴。对于任意的动点或轴, 一般不具有上述动量矩定理的简单形式。
- ④ 建立对轴的动量矩定理时, 除必须注意正负号外, 各方程中的速度或角速度大小与方向都必须满足运动学关系。

#### 4.3.4 动能定理

动能定理建立了质点与质点系动能的变化与作用力所做的功之间的关系, 它是研究质点和质点系动力学问题的重要定理之一。

##### (1) 力所做的功

力所做的功是力在一段路程中对物体作用的累积效应。功的单位是  $\text{N} \cdot \text{m}$ , 称为焦耳(J)。功的计算表达式列于表 4.3-3、表 4.3-4 中。

表 4.3-3

物 理 量	表 达 式	说 明
常力在直线运动中所做的功	$W = FS \cos \alpha = F \cdot S$	$\alpha$ : 力 $F$ 与其速度方向的夹角
变力 $F$ 在 $dS$ 路程中所做的功	$d'W = F_x dS = F \cdot dr = xdx + ydy + zdz$	
变力在路程 $\widehat{M_1 M_2}$ 中所做的功	$W = \int_{S_1}^{S_2} F_x dS$ 或 $W = \int_{M_1}^{M_2} (xdx + ydy + zdz)$	
合力所做的功	$W = \Sigma W_i$	

表 4.3-4

常见力	功的表达式	说 明
重力	$W = \pm mgh$ 重心由高→低取+,低→高取-	$h$ :重心始末位置的高度差
弹性力	$W = \frac{1}{2}k(\delta_1^2 - \delta_2^2)$	$k$ :弹簧的刚性系数 $\delta_1, \delta_2$ :弹簧的始末变形
力 矩	$W = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} M_e d\varphi$	作用于转动刚体上的力矩的功
力 偶	$W = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} m_e d\varphi$	作用于转动刚体上的力偶的功

## (2) 动能

动能是物体由于速度而具有的能量,它是物体机械运动的另一种量度。动能恒为正值。单位与功相同。动能的具体表达式如表 4.3-5 所示。

表 4.3-5

对 象	动能表达式	说 明
质点	$T = \frac{1}{2}mv^2$	
质点系	$T = \sum \frac{1}{2}m_i v_i^2$	
平动刚体	$T = \frac{1}{2}mv^2$	
定轴转动刚体	$T = \frac{1}{2}J_c \omega^2$	
平面运动刚体	$T = \frac{1}{2}Mv_C^2 + \frac{1}{2}J_C \omega^2$	式中 $J_C$ 为刚体对于通过质心且垂直于运动平面的轴的转动惯量

## (3) 势能

质点或质点系在势力场中从某一位置运动到零位置时,有势力的功称为质点或质点系在该位置的势能。在不同势力场中势能的表达式如表 4.3-6。

表 4.3-6

势 力 场	势 能	零势能位置
重力场	$V = W(z_c - z_{c_0})$	质心坐标为 $z_{c_0}$
弹性力场	$V = \frac{k}{2}(\delta^2 - \delta_0^2)$	弹簧变形为 $\delta_0$
万有引力场	$V = Gm_0 m \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)$	质点矢径为 $r_0$

## (4) 动能定理 机械能守恒定律

表 4.3-7 式中,上角标  $e$  与  $i$  分别表示外力与内力之功,一般内力的功不等于零;上角标  $A$  与  $N$  分别表示主动力与约束力之功,如果约束是理想的,即  $\sum W_i^N = 0$ ,则对于理想约束系统,在运用动能定理解题时,只需要分析主动力。

表 4.3-7

定理	表达式形式	微分形式	积分形式
质点动能定理		$d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = d'W$	$\frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = W$
质点系动能定理		$dT = \sum d'W_i^e + \sum d'W_i^i$ 或 $dT = \sum d'W_i^e + \sum d'W_i^N$	$T_2 - T_1 = \sum W_i^e + \sum W_i^i$ 或 $T_2 - T_1 = \sum W_i^e + \sum W_i^N$
机械能守恒定律			$T + V = \text{常量}$

【例 4.3-7】 质量为  $m$  的直杆  $AB$  可以自由地在固定套管中移动, 杆的下端  $A$  点搁在质量为  $M$ 、倾角为  $\alpha$  的光滑楔块  $C$  上, 而楔块  $C$  放在光滑的水平面上, 如图 4.3-8 所示。由于  $AB$  杆的压力, 楔块沿水平面向右运动, 因而杆  $AB$  下降。试分别求出任一瞬时杆  $AB$  和楔块  $C$  的加速度  $a_{AB}$  和  $a_C$ 。

解: 本题只需要求加速度, 故可直接应用微分形式的动能定理, 即

$$dT = \sum d'W$$

#### (1) 对象

取直杆  $AB$  和楔块  $C$  组成的系统为研究对象, 并将其处于任一瞬时  $t$  的位置, 如图 4.3-8 所示。

#### (2) 受力分析

系统的约束属于理想约束, 所受主动力是杆的重力  $mg$  和楔块的重力  $Mg$ 。

#### (3) 运动分析

该两物体均作平动。设某瞬时直杆  $AB$  的速度为  $v_{AB}$ , 楔块的速度为  $v_C$ , 为了建立此两速度间关系, 对杆  $AB$  端点  $A$  应用点的速度合成定理, 取  $A$  点为动点, 楔块为动系, 则有

$$\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_C + \mathbf{v}_r$$

显然,  $\mathbf{v}_A = v_{AB}$ ,  $\mathbf{v}_C = v_C$ , 因此, 由图 4.3-8 所示的速度平行四边形可得

$$v_C = v_{AB} / \tan \alpha$$

#### (4) 动能与功的计算

写出任一瞬时的动能, 且可表示成  $v_{AB}$  的函数, 即

$$T = \frac{1}{2}mv_{AB}^2 + \frac{1}{2}Mv_C^2 = \frac{v_{AB}^2}{2} \left( m + \frac{M}{\tan^2 \alpha} \right) \quad (1)$$

系统在运动中只有杆  $AB$  的重力做功, 设在  $dt$  内杆  $AB$  下降  $ds$  距离, 则  $AB$  杆重力所做的功为

$$d'W = mgds \quad (2)$$

#### (5) 建立动力学方程

将式(1)、式(2)代入微分形式动能定理, 得

$$d \frac{v_{AB}^2}{2} \left( m + \frac{M}{\tan^2 \alpha} \right) = mgds$$

注意到  $a_{AB} = \frac{dv_{AB}}{dt}$ ,  $v_{AB} = \frac{ds}{dt}$ , 于是上式可写为

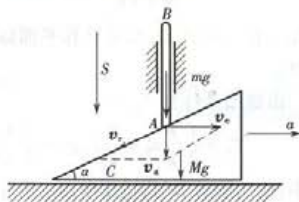


图 4.3-8

$$v_{AB} a_{AB} dt \left( m + \frac{M}{\tan^2 \alpha} \right) = mg v_{AB} dt$$

由此可解得 AB 的加速度

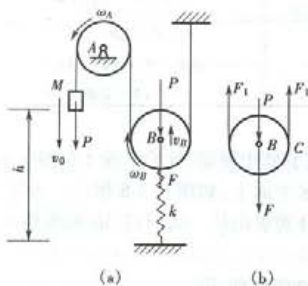


图 4.3-9

$$a_{AB} = \frac{mg \tan^2 \alpha}{M + m \tan^2 \alpha}$$

将式  $v_C = v_{AB} / \tan \alpha$  对时间  $t$  求得楔块的加速度

$$a_C = \frac{1}{\tan \alpha} \frac{dv_{AB}}{dt} = \frac{a_{AB}}{\tan \alpha} = \frac{mg \tan \alpha}{M + m \tan^2 \alpha}$$

【例 4.3-8】系统如图 4.3-9 所示。已知：物块  $M$  和滑轮  $A, B$  的重量均为  $P$ ，且把滑轮视为均质圆盘，弹簧的刚性系数为  $k$ ，绳重不计，绳与轮间无相对滑动。当  $M$  离开地面  $h$  时，系统处于平衡。现给  $M$  以向下的初速度  $v_0$ ，欲使其恰能到达地面。试问  $v_0$  应为多少？

解：以整个系统为研究对象，物块  $M$  作直线平动，滑轮  $A$  作定轴转动，滑轮  $B$  作平面运动，因是求物块  $M$  的初速度  $v_0$ ，宜用积分形式的动能定理求解。

由题给条件知  $T_2 = 0$ ，

$$T_1 = \frac{1}{2} P v_0^2 + \frac{1}{2} J_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} P v_B^2 + \frac{1}{2} J_B \omega_B^2 \quad (1)$$

式中： $v_0$  为物体  $M$  的初速度； $\omega_A$  是滑轮  $A$  的初角速度； $v_B$  是滑轮  $B$  的初速度。由运动学知识得

$$v_B = \frac{v_0}{2}, \omega_A = \frac{v_0}{r}, \omega_B = \frac{v_0}{2r} \quad (2)$$

式(2)代入式(1)有

$$T_1 = \frac{15P}{16g} v_0^2 \quad (3)$$

在运动过程中只有重力与弹性力做功。设  $\delta_n$  为系统处于平衡位置时弹簧的静变形，则物块由平衡位置达到地面过程中作用于系统上的作用力所做的功为

$$\Sigma W_i = Ph - \frac{1}{2} Ph + \frac{1}{2} k \left[ \delta_n^2 - \left( \delta_n + \frac{h}{2} \right)^2 \right]$$

为解  $\delta_n$  可取滑轮  $B$  为研究对象，见图 4.3-9(b)，根据静力平衡条件有

$$F_1 = P$$

$$\Sigma m_c(F_i) = 0$$

$$P2r - k\delta_n r - Pr = 0$$

得  $\delta_n = \frac{P}{k}$

代入功的计算公式得

$$\Sigma W_i = Ph - \frac{1}{2} Ph + \frac{1}{2} k \left[ \left( \frac{P}{k} \right)^2 - \left( \frac{P}{k} + \frac{h}{2} \right)^2 \right] = -\frac{1}{2} k \left( \frac{h}{2} \right)^2$$

对系统应用动能定理，即

$$0 - \frac{15P}{16g}v_0^2 = -\frac{1}{2}k\left(\frac{h}{2}\right)^2$$

解得  $v_0 = h \sqrt{\frac{2kg}{15P}}$

方向如图 4.3-9(a) 所示。

解题时应注意以下问题。

① 计算功时除必须注意其正负号外,还必须注意内力所做的功;在计算动能时,必须用相应的绝对速度或绝对角速度来表示。

② 若应用动能定理的微分形式求加速度,则需列出任意瞬时系统的动能及元功的表达式。

③ 势能的计算,应明确势能是相对给定的零势能位置而定的。在同一系统的不同的有势力可取不同的零势面。

### 4.3.5 达朗伯原理

达朗伯原理提出了另一种解决动力学问题的方法——动静法,即把动力学问题从形式上转化为静力学问题,然后用静力平衡条件求解。

#### 1. 惯性力的概念

当质点受到其他物体的作用而改变其原来的运动状态时,由于质点的惯性产生对施力物体的反作用力,称为质点的惯性力。惯性力的大小等于质点的质量与其加速度的乘积,方向与加速度的方向相反,并作用在施力物体上。惯性力的表达式为

$$F^i = -ma$$

#### 2. 质点的达朗伯原理

设质点  $M$ , 质量为  $m$ , 受到主动力合力  $F$ 、约束力合力  $N$  作用。合力  $R = F + N$ 。在合力  $R$  作用下具有加速度  $a$ , 则

$$R = F + N = ma$$

令惯性力  $F^i = -ma$ , 并假想把惯性力作用于质点上, 则  $R + F^i = 0$ , 即  $F + N + F^i = 0$ 。此式即为质点的达朗伯原理。表示如果在运动的质点上, 假想加上惯性力, 则作用于质点的主动力  $F$ 、约束力  $N$  和惯性力  $F^i$  成平衡。应该注意, 这里的“平衡”没有实际的物理意义, 它不过是质点运动微分方程的另一种形式, 即把  $ma$  项移到左边。

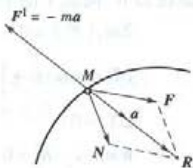


图 4.3-10

#### 3. 质点系达朗伯原理

对质点系内各质点都可列出

$$F_i + N_i + F_i^i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

此式即为质点系达朗伯原理。一般地说, 它是一个空间任意力系。

#### 4. 刚体惯性力系的简化

根据力系简化理论, 按刚体的各种运动形式, 可分别将惯性力系简化, 其结果如表 4.3-8 所示。



表 4.3-8

刚体运动形式	简化中心	惯性力系简化结果
平动	质心 $C$	合力 $R^I = -Ma_c$
定轴转动 (具有垂直于转轴的质量对称平面)	转轴 $O$	惯性力系的主矢 $R^I = -Ma_c = -M(a_{c_x} + a_{c_y})$ 惯性力系对 $O$ 点的主矩 $M_O^I = -J_O \epsilon$
	质心 $C$	惯性力系的主矢 $R^I = -Ma_c = -M(a_{c_x} + a_{c_y})$ 惯性力系对 $C$ 点的主矩 $M_C^I = -J_C \epsilon$
平动运动 (具有与平面图形平行的质量对称平面)	质心 $C$	惯性力系的主矢 $R^I = -Ma_c$
		惯性力系对 $C$ 点的主矩 $M_C^I = -J_C \epsilon$

【例 4.3-9】 长方形匀质薄板重  $W$ , 以两根等长的软绳支持, 如图 4.3-11 所示。设薄板在图示位置无初速地开始运动, 图中  $\alpha = 30^\circ$ 。求此时绳子中的拉力。

解: (1) 对象

以平板为研究对象。

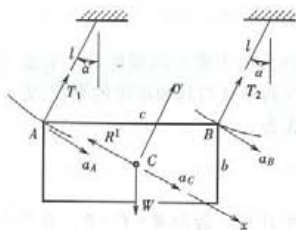


图 4.3-11

(2) 受力分析

运动开始时板受重力  $W$ 、软绳约束反力  $T_1$ 、 $T_2$ 。

(3) 运动分析并虚加惯性力

由约束条件知平板作平动, 在运动开始时板上各点法向加速度为零, 切向加速度垂直于软绳, 大小  $a_t = l\epsilon$ 。  
 $\epsilon$  为软绳的角加速度, 于是平板惯性力的合力  $R^I = -\frac{W}{g}a_t$ ,

加于质心  $C$  上。如图 4.3-11 所示。

(4) 选坐标系, 列方程求解

作用于板上的主动力  $W$ 、约束反力  $T_1$ 、 $T_2$  及虚加的

惯性力  $R^I$  构成平面平衡力系。根据动静法列方程

$$\sum m_A(F_i) = 0$$

$$(T_2 \cos \alpha) C + \left[ (R^I \sin \alpha) \frac{C}{2} - (R^I \cos \alpha) \frac{b}{2} \right] - W \frac{C}{2} = 0 \quad (1)$$

$$\sum X_i = 0$$

$$W \sin \alpha - R^I = 0 \quad (2)$$

$$\sum Y_i = 0$$

$$T_1 + T_2 - W \cos \alpha = 0 \quad (3)$$

从此可求得  $T_1$ 、 $T_2$  以及  $R^I$ , 从  $R^I$  可得到薄板运动的加速度。

今设  $C = 2b$ ,  $W = 1 \text{ kN}$ , 从式(2), 得到

$$R^I = W \sin \alpha = 0.50 \text{ kN}$$

并得到板的加速度

$$a = g \sin \alpha = 4.90 \text{ m/s}^2$$

代入式(1), 解得  $T_2 = 0.56 \text{ kN}$

从式(3)可得  $T_1 = 0.31 \text{ kN}$

【例 4.3-10】 质量为  $m$ 、长为  $l$  的直杆  $AB$  的一端  $A$  焊接于半径为  $r$  的圆盘边缘上, 如图

4.3-12(a)所示。令圆盘以角加速度  $\varepsilon$  绕其中心  $O$  转动。求其开始转动时  $AB$  杆上焊接处由于转动而引起的约束反力。并讨论当圆盘以匀角速  $\omega$  转动时的情况。

解:以直杆  $AB$  为研究对象,由于直杆  $AB$  随同圆盘一起绕固定点  $O$  以角加速度  $\varepsilon$  转动,杆上所有的惯性力可以简化为一个过  $O$  点的力  $R^I$ , 以及一个力偶  $M_o^I$ , 其大小分别为

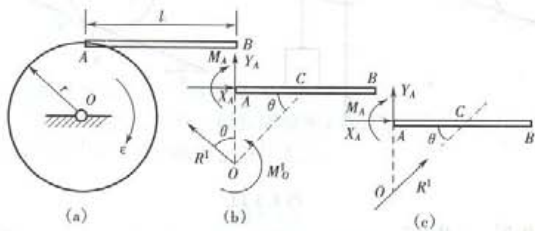


图 4.3-12

$$R^I = ma_c = m \overline{OC} \varepsilon$$

$$M_o^I = J_o \varepsilon = (J_c + m \overline{OC}^2) \varepsilon$$

$R^I$  的方向及  $M_o^I$  的转向如图 4.3-12(b) 所示。根据动静法列方程

$$\sum X = 0, X_A - R^I \sin \theta = 0$$

$$\text{解得 } X_A = R^I \sin \theta = m(\overline{OC} \sin \theta) \varepsilon = mr \varepsilon$$

$$\sum Y = 0, Y_A + R^I \cos \theta = 0$$

$$\text{解得 } Y_A = -R^I \cos \theta = -m(\overline{OC} \cos \theta) \varepsilon = -\frac{m}{2} l \varepsilon$$

$$\sum m_A(F_i) = 0, M_A + R^I r \sin \theta - M_o^I = 0$$

$$\text{所以 } M_A = M_o^I - R^I r \sin \theta = (J_c + m \overline{OC}^2) \varepsilon - mr \varepsilon \overline{OC} \sin \theta$$

$$= \frac{m}{12} l^2 \varepsilon + m \left( r^2 + \frac{l^2}{4} \right) \varepsilon - mr^2 \varepsilon = \frac{m}{3} l^2 \varepsilon$$

当直杆随同圆盘以  $\omega$  匀速转动时,直杆上的惯性力可简化为如图 4.3-12(c) 所示。此时,  $M_o^I = 0, R^I = m \overline{OC} \omega^2, R^I$  通过  $O$  点,方向如图 4.3-12(b) 所示。从此,可求得:

$$X_A = -\frac{m}{2} l \omega^2$$

$$Y_A = -mr \omega^2$$

$$M_A = R^I \frac{l}{2} \sin \theta = \frac{m}{2} l r \omega^2$$

【例 4.3-11】 轮  $A$ 、 $B$  均质,重为  $P_1$ 、 $P_2$ ,半径均为  $R$ ,物块  $C$  重  $Q$ ,用一不计质量不伸缩的绳子连接,如图 4.3-13 所示。轮  $A$  在  $\alpha$  角斜面上作纯滚动,轮  $B$  绕  $O$  轴转动。试求物块  $C$  下落加速度  $a$  和斜面对轮  $A$  的摩擦力  $F$ 。

解:分析系统受力情况,主动力为  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $Q$ ,约束力为法向反力  $N$ 、摩擦力  $F$ 、轴承处约束力  $X_o$ 、 $Y_o$  以及内约束力  $T_1$  ( $A$  与  $B$  间的绳子张力)、 $T_2$  ( $B$  与  $C$  间的绳子张力)。用动静法求解较方便,则分别在  $A$ 、 $B$ 、 $C$  上加惯性力:  $F_1^I = \frac{P_1}{g} a, M_1^I = \frac{P_1 R^2}{2g} \varepsilon_1 = \frac{P_1 R}{2g} a$  (因轮  $A$  作平面运动,且

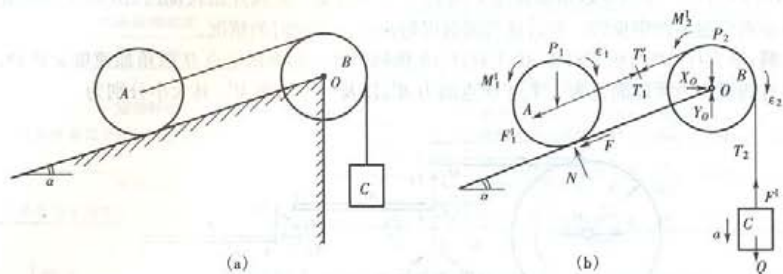


图 4.3-13

为纯滚动),  $M_2^l = \frac{P_2 R^2}{2g} \varepsilon_2 = \frac{P_2 R}{2g} a$  (因轮 B 作定轴转动, 轮心与 O 重合),  $F^l = \frac{Q}{g} a$  (物块 C 作直线平动)。根据平面力系物体系统平衡, 共可列出独立平衡方程式  $3(A) + 3(B) + 1(C) = 7$  个, 未知量个数为  $a, N, F, X_o, Y_o, T_1, T_2$  共 7 个, 可见是一静定的代表方程组, 可解。取 A 轮, 由

$$\sum M_A(F_i) = 0; \quad F \cdot R - M_1^l = 0; \quad (1)$$

$$\sum X_i = 0; \quad F + F_1^l - T_1 + P_1 \sin \alpha = 0; \quad (2)$$

再 (B+C), 由

$$\sum M_O(F_i) = 0; \quad T_1' R + M_2^l + F^l R - QR = 0 \quad (3)$$

且

$$T_1 = T_1' \quad (4)$$

消去  $T_1, T_1'$ , 即得

$$a = \frac{2(Q - P_1 \sin \alpha)}{3P_1 + P_2 + 2Q} g;$$

$$F = \frac{P_1(Q - P_1 \sin \alpha)}{3P_1 + P_2 + 2Q}$$

讨论: 本题若用动能定理求解加速度  $a$  也较方便, 但动能定理不能求解摩擦力  $F$ 。

从本题的求解过程可见, 采用动静法解题, 可以充分发挥静力学中灵活选取研究对象、巧妙选取矩心和投影轴的优点。

#### 4.3.6 单自由度系统的振动

物体在其平衡位置附近所作的周期性的往复运动称为振动。这里仅研究单自由度系统在恢复力(或恢复力矩)、线性阻尼和谐扰力作用下的线性振动, 主要包括自由振动、衰减振动和强迫振动。

##### 1. 自由振动

仅受恢复力(或恢复力矩)作用而产生的振动称为自由振动。

##### (1) 振动方程 振动特性

图 4.3-14 为一悬挂质量弹簧系统, 物体(视为质点)重  $W = mg$ , 弹簧原长为  $l_0$ , 其刚性系数为  $k$ , 静变形为  $\delta_{st}$ 。现取系统静平衡位置为坐标原点 O, 建立坐标轴  $x$ , 则以  $x$  为独立参数的振

体自由振动的运动微分方程、振动方程、特性参数等列于表 4.3-9 中。

自由振动特性小结如下。

①由振动方程  $x = A \sin(pt + \alpha)$  可见,系统在恢复力作用下的自由振动是简谐振动,振动中心在平衡位置。对于图 4.3-14 所示系统,其圆频率

$$p = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

②振幅  $A$  和初位相  $\alpha$  由运动的初始条件  $(x_0, v_0)$  来决定。

③振动周期  $T$ 、固有频率  $f$  (或频率)、固有圆频率  $p$  (或圆频率) 只决定于系统的惯性和弹性,而与运动的初始条件无关。

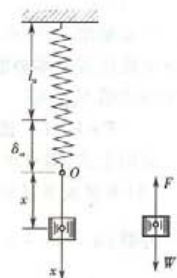


图 4.3-14

表 4.3-9

	自由振动	衰减振动 (小阻尼 $n < p$ )
运动微分方程	$\ddot{x} + p^2 x = 0$	$\ddot{x} + 2n\dot{x} + p^2 x = 0$
振动方程	$x = A \sin(pt + \alpha)$	$x = A e^{-nt} \sin(\sqrt{p^2 - n^2} t + \alpha)$
积分常数	振幅 $A = \sqrt{x_0^2 + \frac{v_0^2}{p^2}}$	$A = \sqrt{x_0^2 + \frac{(nx_0 + v_0)^2}{p^2 - n^2}}$
	初位相 $\alpha = \arctan \frac{px_0}{v_0}$	$\alpha = \arctan \frac{x_0 \sqrt{p^2 - n^2}}{nx_0 + v_0}$
周期	$T = \frac{2\pi}{p}$	$T_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{p^2 - n^2}} = \frac{T}{\sqrt{1 - \gamma^2}} = T$
频率	$f = \frac{1}{T}$	$f_1 = \frac{1}{T_1}$
圆频率	$p = 2\pi f$	$p_d = \sqrt{p^2 - n^2}$
减幅系数		$\eta = e^{nT_1}$

## (2) 振动系统固有圆频率的计算

①直接法:质量—弹簧系统,设已知质量  $m$  和弹簧刚性系数  $k$ ,直接代入公式  $p = \sqrt{\frac{k}{m}}$  即可求得。

②平衡法:质量—弹簧系统,在平衡时  $k\delta_{st} = W = mg$ ,即  $k = \frac{W}{\delta_{st}} = \frac{mg}{\delta_{st}}$ ,故

$$p = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{g}{\delta_{st}}}$$

③列出系统的运动微分方程,化为标准形式,如

$$m_{eq}\ddot{x} + k_{eq}x = 0 \quad \text{或} \quad m_{eq}\ddot{q} + k_{eq}q = 0$$

即可得到  $p = \sqrt{\frac{k_{eq}}{m_{eq}}}$

式中:  $m_{eq}$  为等效质量,表示系统的惯性;  $k_{eq}$  为等效刚性系数,表示系统的弹性;  $q$  为系统的广义

坐标。

④能量法：一单自由度振动系统，当不计阻尼时，该系统在振动过程中机械能保持不变。如取平衡位置为零势能点，则系统在平衡位置的最大动能值  $T_{\max}$  将等于系统在极端位置时的最大势能值  $V_{\max}$ ，即

$$T + V = C \quad \text{或} \quad T_{\max} = V_{\max}$$

应用上式，即可求得系统的固有圆频率  $p$ 。

(3) 并联或串联弹簧的当量刚性系数(等效刚度)

$$\text{并联: } k = k_1 + k_2 + \cdots + k_n = \sum_{i=1}^n k_i$$

$$\text{串联: } \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \cdots + \frac{1}{k_n} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}$$

由以上两式可知，并联后的当量刚性系数加大了，串联后的当量刚性系数是降低了。

## 2. 衰减振动

除受恢复力(或恢复力矩)外，尚受到阻尼作用而产生的振动称为衰减振动，也称为有阻尼的自由振动。这里，仅限于受线性阻尼  $R = -\beta v$  的情况，式中  $\beta$  称为阻力系数。

图 4.3-15 所示的振动系统，在任一瞬时物体受有重力  $W$ 、弹性力  $F$  和线性阻尼力  $R = -\beta v$ 。现取静平衡位置  $O$  为坐标原点，建立坐标轴  $x$  如图 4.3-15 所示，则可得有阻尼自由振动的运动微分方程为

$$\ddot{x} + 2n\dot{x} + p^2x = 0$$

式中  $2n = \frac{\beta}{m}$ ， $n$  称为阻尼系数。

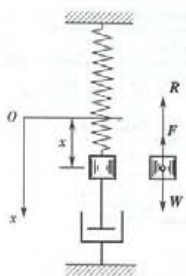


图 4.3-15

现分  $n < p$ 、 $n > p$  和  $n = p$  三种情况来讨论衰减振动。

(1)  $n < p$ ，即小阻尼情况

当  $n < p$  时，衰减振动的运动微分方程、振动方程和特性参数等列于表 4.3-9 中。

衰减振动特性小结如下。

① 阻尼对周期的影响。

$$\text{衰减振动的周期 } T_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{p^2 - n^2}} = \frac{T}{\sqrt{1 - \gamma^2}}$$

其中  $T = \frac{2\pi}{p}$  为无阻尼自由振动的周期， $\gamma = \frac{n}{p}$  称为阻尼比。由此可见  $T_1 > T$ 。但是在小阻尼情况下，阻尼对周期的影响很小，可近似地认为

$$T_1 \approx T = \frac{2\pi}{p}$$

② 阻尼对振幅的影响。

由振动方程  $x = Ae^{-\gamma t} \sin(\sqrt{p^2 - n^2}t + \alpha)$ ，画出振动的运动图线(图 4.3-16)。

图示表明，系统在其平衡位置附近作往复运动，但振幅随时间的增加而迅速减小。其衰减快慢可用减幅系数  $\eta$  来表示，即

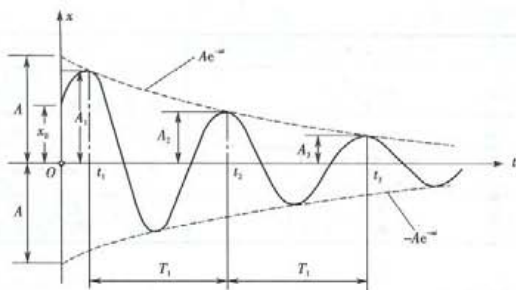


图 4.3-16

$$\eta = \frac{A_i}{A_{i+1}} = e^{\eta T_1}$$

式中:  $A_i$  为瞬时  $t_i$  的振幅,  $A_{i+1}$  为  $t_{i+1} = t_i + T_1$  瞬时的振幅。可见, 衰减振动的振幅是按几何级数迅速衰减的。

(2)  $n > p$  与  $n = p$  (即大阻尼与临界阻尼) 情况

由这两种情况的运动图线(图 4.3-17)可知, 运动已无振动的特性了, 且随着时间的增大, 系统逐渐趋于平衡位置。

### 3. 强迫振动

由干扰力引起的振动, 称为强迫振动。若干扰力随时间而简谐变化, 则称为谐扰力, 其可表为  $S = B \sin \omega t$ 。

现以系统的平衡位置为坐标原点, 以坐标  $x$  为独立参数, 将受谐扰力作用下的强迫振动的主要内容列于表 4.3-10。

其中  $h = \frac{H}{m}$ ,  $B_0 = \frac{h}{p}$ ,  $B_0$  表示系统在干扰力的最大幅值  $H$  静止作用下所产生的偏移;  $z = \frac{\omega}{p}$

称为频率比;  $n$  称为阻尼系数,  $\gamma = \frac{n}{p}$  称为阻尼比,  $\lambda_n = \left| \frac{B}{B_0} \right|$  称为放大系数。

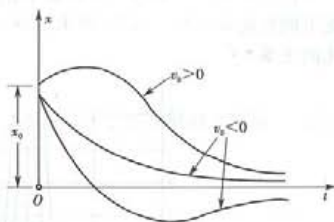


图 4.3-17

表 4.3-10

	$n = 0$	$n < p$
运动微分方程	$\ddot{x} + px = h \sin \omega t$	$\ddot{x} + 2n\dot{x} + p^2x = h \sin \omega t$
振动方程	(a) $\omega \neq p$ $x = x_1 + x_2$ $= A \sin(pt + \alpha) + B \sin \omega t$ (自由振动) (强迫振动)	$x = x_1 + x_2$ $= Ae^{-\eta t} \sin(\sqrt{p^2 - n^2}t + \alpha) + B \sin(\omega t - \varepsilon)$ $x_1$ : 衰减振动 $x_2$ : 强迫振动
	(b) $\omega = p$ $x_2 = \frac{B_0}{2} pt \sin\left(pt - \frac{\pi}{2}\right)$ (共振方程)	
	工程上称 $0.75 \leq \frac{\omega}{p} \leq 1.25$ 为共振区	

		$n=0$	$n < p$
强迫 振动	振幅	$B = \frac{h}{p^2 - \omega^2}$	$B = \frac{h}{\sqrt{(p^2 - \omega^2)^2 + 4n^2\omega^2}}$
	频率	$\omega$	$\omega$
	位相差	$\omega/p: <1, =1, >1$ $\varepsilon: 0, \pi/2, \pi$	$\varepsilon = \arctan \frac{2n\omega}{p^2 - \omega^2}$
放大系数		$\lambda = \left  \frac{B}{B_0} \right  = \left  \frac{1}{1 - z^2} \right $	$\lambda_n = \frac{B}{B_0} = \frac{1}{\sqrt{(1 - z^2)^2 + 4\gamma^2 z^2}}$

强迫振动特性小结如下。

①在恢复力、干扰力和阻尼力作用下,系统的振动由衰减振动和强迫振动两部分组成。实际上,由于阻尼的影响,衰减振动将迅速消失,而强迫振动始终存在。

②强迫振动是等幅的简谐振动,与运动的初始条件无关,其振动圆频率与干扰力的圆频率相等,而与系统的固有圆频率  $p$  无关。

③振幅频率特性曲线。现以频率比  $z$  为横轴,振幅放大系数  $\lambda_n$  为纵轴,画出在不同阻尼情况下的振幅频率特性曲线(图 4.3-18)。这曲线表示在  $B_0$  不变的情况下,振幅随着  $\gamma$  与  $z$  而变化的关系。

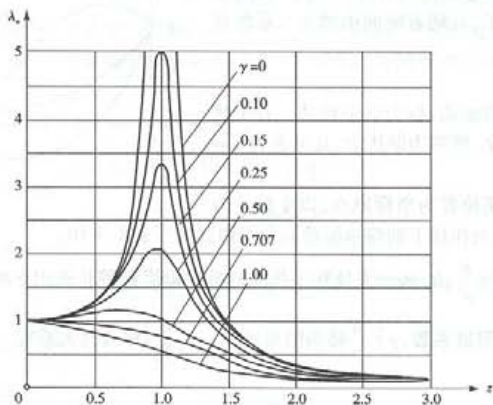


图 4.3-18

④当  $z=0$  (即  $\omega=0$ ) 时,  $\lambda_n=1$ , 即  $B=B_0$ 。

⑤当  $z \ll 1$  (即  $\omega \ll p$ ) 时,  $\lambda_n \approx 1$ , 即  $B \approx B_0$ 。

当  $z \gg 1$  (即  $\omega \gg p$ ) 时,  $\lambda_n \approx 0$ , 即  $B \approx 0$ 。

⑥当  $z=1$  (即  $\omega=p$ ) 时, 若系统的  $\gamma=0$  (即无阻尼情况), 则振幅  $B$  无限增大, 这种现象称为共振。一般将  $0.75 < z < 1.25$  的区域称为共振区, 并称  $\omega=p$  为系统的共振频率。若谐波力是机器的转子引起的, 通常将共振时转子的转速称为临界转速。

事实上, 当系统发生共振时, 由于阻尼的存在, 振幅不会无限地增大, 而仍是有限值, 且共振时的振幅并不是最大振幅。另外, 图示还表明, 放大系数  $\lambda_n$  随阻尼增大而减小, 当  $\gamma > 0.707$  时, 放大系数的最大值就不存在, 共振现象也就完全消失。

④由上分析可知,在远离共振区域(即  $z \ll 1$  或  $z \gg 1$ ),阻尼对振幅的影响十分微小,可忽略不计。也就是说,当  $\omega$  远离  $p$  时,在计算有阻尼强迫振动的振幅时,可以不计阻尼的影响。

【例 4.3-12】图 4.3-19 所示的悬臂梁,在自由端上挂一弹簧,弹簧上悬挂一重物  $P$  的物体。设在力  $P$  作用下弹簧的静伸长为  $\delta_{st}$ ,梁的自由端的静挠度为  $f_{st}$ 。如给重物一初速度  $v_0$ ,试求重物的自由振动方程。梁和弹簧的质量均忽略不计。

解:悬臂梁对物体的作用相当于一弹簧,根据悬臂梁端点的静挠度  $f_{st}$  可算出此梁在端点沿铅垂方向的刚性系数为

$$k_1 = \frac{P}{f_{st}}$$

类似地,可算出悬挂弹簧的刚性系数为

$$k_2 = \frac{P}{\delta_{st}}$$

于是,图 4.3-19(a) 所示振动系统可以抽象为图 4.3-19(b) 所示的串联弹簧系统。又因串联弹簧可用一等效弹簧来替代,其当量刚性系数为

$$k = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

最终该系统可简化为图 4.3-19(c) 所示的质量弹簧系统。现以此力学模型进行求解。

(1)对象:取重物为研究对象。

(2)运动分析:重物由于初始干扰,沿铅垂方向作自由振动。为了简便,选取重物的静平衡位置  $O$  为坐标原点,  $x$  轴向下为正。 $t=0$  时  $x_0=0, \dot{x}_0=v_0$ 。

(3)受力分析。通常,将重物放在  $x$  轴正向的任一位置上进行受力分析。作用其上的力有重力  $P$  和弹性力  $F$ ,力  $F$  在  $x$  轴上的投影为

$$F = -k(f_{st} + \delta_{st} + x)$$

(4)列运动微分方程,并求解振动规律

由  $F=ma$  得

$$\frac{P}{g}\ddot{x} = P - k(f_{st} + \delta_{st} + x) \quad (1)$$

因重物处于静平衡位置时,重力  $P$  与静变形引起的弹性力  $F_0$  平衡,即有  $P - k(f_{st} + \delta_{st}) = 0$ ,故上式可简化为

$$\frac{P}{g}\ddot{x} = -kx \quad (2)$$

即  $\ddot{x} + p^2 x = 0 \quad (3)$

式中  $p = \sqrt{\frac{k g}{P}} = \sqrt{\frac{g}{f_{st} + \delta_{st}}} \quad (4)$

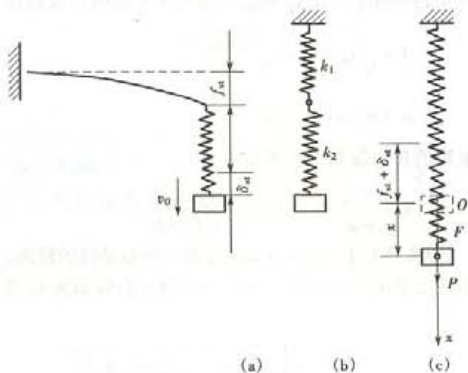


图 4.3-19



由表 4.3-9 所示的公式,可知式(3)的通解为

$$x = A \sin(pt + \alpha)$$

根据初始条件  $x_0 = 0, \dot{x}_0 = v_0$ , 可分别求得振幅  $A$  及初相位  $\alpha$  为

$$A = \sqrt{x_0^2 + \frac{v_0^2}{p^2}} = \sqrt{\frac{v_0^2}{g}(f_n + \delta_n)}$$

$$\alpha = \arctan \frac{px_0}{v_0} = 0$$

此重物的自由振动方程可表示为

$$x = \sqrt{\frac{v_0^2}{g}(f_n + \delta_n)} \sin \sqrt{\frac{g}{f_n + \delta_n}} t$$

**【例 4.3-13】** 图 4.3-20(a) 为一种振动仪的简图。已知振子  $M$  重  $Q$ ; 曲杠杆  $AOB$  重  $P$ , 对  $O$  的转动惯量为  $J$ ; 弹簧 1 及 2 的刚性系数分别为  $k_1$  及  $k_2$ 。试求系统的固有频率  $f$ 。弹簧的质量不计。

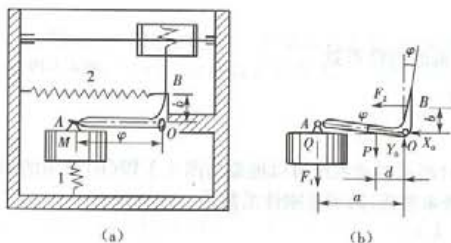


图 4.3-20

解:以整个系统为分析对象,作受力图如图 4.3-20(b)。设系统平衡时  $OA$  处于水平位置,取在任一瞬时  $t$ ,  $OA$  与水平线的夹角为  $\varphi$ ,因为是微振,各力作用线到  $O$  点的距离的改变是高阶微量,可以不计。而  $F_1 = k_1(a\varphi - \delta_{s1})$ ,  $F_2 = k_2(b\varphi - \delta_{s2})$ , 其中  $\delta_{s1}$  及  $\delta_{s2}$  是两弹簧的静压缩。

根据受力情况及运动情况分析,本题用动量矩定理建立运动微分方程较为方便。系统对  $O$  的动量矩为

$$H_O = \frac{Q}{g} a^2 \dot{\varphi} + j \dot{\varphi} = \left( \frac{Qa^2}{g} + j \right) \dot{\varphi}$$

$$\text{而 } M_O = -Qa - pd - k_1(a\varphi - \delta_{s1})a - k_2(b\varphi - \delta_{s2})b,$$

平衡时由  $\sum m_o(F_i) = 0$  有

$$Qa + pd - (k_1 \delta_{s1})a - (k_2 \delta_{s2})b = 0$$

因而  $M_O = -(k_1 a^2 + k_2 b^2) \varphi$

根据动量矩定理

$$\left( \frac{Qa^2}{g} + j \right) \ddot{\varphi} = -(k_1 a^2 + k_2 b^2) \varphi \text{ 即 } \ddot{\varphi} + \frac{Qa^2 + k_2 b^2}{g} \varphi = 0$$

$$\text{令 } p^2 = \frac{k_1 a^2 + k_2 b^2}{\frac{Qa^2}{g} + j}$$

就得到标准形式的运动微分方程

$$\ddot{\varphi} + p^2 \varphi = 0$$

而系统的固有频率为

$$f = \frac{p}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1 a^2 + k_2 b^2}{\frac{Qa^2}{g} + J}}$$

**【例 4.3-14】** 写出图 4.3-21 所示系统的微振动微分方程, 求其固有圆频率。假设轮子无侧向摆动, 且轮子与绳子之间无滑动; 不计绳子与弹簧的质量; 轮子是均质的, 半径为  $R$ , 质量为  $M$ ; 物块质量为  $m$ ; 弹簧的刚性系数为  $k$ 。

解: 以  $x$  为坐标 (取静平衡位置  $O$  为原点)。因弹性力及重力都是有势力, 而绳子的约束力不做功, 本题用机械能守恒定理建立运动微分方程较为简便。在这里, 轮缘上  $I$  点速度是零。故

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{2} MR^2 \left( \frac{\dot{x}}{R} \right)^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} M + m \right) \dot{x}^2 \end{aligned}$$

以平衡位置为计算势能的零位置。并注意到轮心位移  $x$  时, 弹簧伸长  $2x$ , 故

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} k [(\delta_0 + 2x)^2 - \delta_0^2] - (M + m)gx \\ &= 2kx^2 + 2k\delta_0 x - (M + m)gx \end{aligned}$$

其中  $\delta_0$  是平衡时弹簧的静伸长。因系统平衡时, 由  $\sum m_i = 0$  得  $2k\delta_0 = (M + m)g$ , 于是

$$V = 2kx^2$$

由机械能守恒定理  $T + V = \text{const}$ , 有

$$\frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} M + m \right) \dot{x}^2 + 2kx^2 = \text{const}$$

上式两边对  $t$  求导, 再消去公因子  $\dot{x}$ , 得

$$\left( \frac{3}{2} M + m \right) \ddot{x} + 4kx = 0$$

$$\text{令 } p^2 = \frac{8k}{3M + 2m}$$

$$\text{则 } \ddot{x} + p^2 x = 0$$

这就是系统的运动微分方程。而系统的固有圆频率是  $p = \sqrt{8k/(3M + 2m)}$ 。

**【例 4.3-15】** 一重量为  $W$  的物体挂在弹簧上 (图 4.3-22(a)), 弹簧的刚性系数为  $k$ 。设弹簧的端点  $A$  作上下振动, 其振动方程  $x_e = a \sin \omega t$ 。求物体的强迫振动方程。

解: 取物体的平衡位置  $O$  为  $x$  轴的原点,  $x$  轴向下为正。在任一瞬时, 作用在物体上的力有重力  $W$  和弹性力  $F$  (图 4.3-22(b))。由于弹簧端点  $A$  的位移的影响, 这时弹性力为

$$F = -k(\delta_0 + x - x_e)$$

因此物体的运动微分方程为

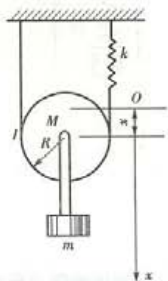


图 4.3-21

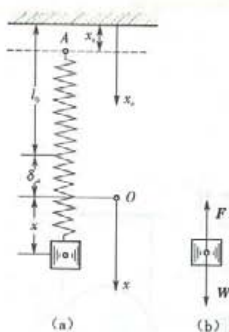


图 4.3-20

$$\frac{W}{g}\ddot{x} = -k(\delta_n + x - x_a) + W$$

由于  $W = k\delta_n$ , 故上式可化为

$$\frac{W}{g}\ddot{x} + kx = k a \sin \omega t \quad (1)$$

上式表明, 干扰力是由于弹簧端点的运动  $x_a$  而引起的, 干扰力的力幅与弹簧的刚性系数  $k$  及端点的振幅  $a$  成正比。

$$\text{令 } p^2 = \frac{k}{m} = \frac{k g}{W}, h = \frac{k a g}{W}$$

则式(1)可简化为

$$\ddot{x} + p^2 x = h \sin \omega t \quad (2)$$

可见物体作无阻尼强迫振动。由表 4.3-10 知强迫振动的振幅

$$B = \frac{h}{p^2 - \omega^2} = \frac{\frac{k a g}{W}}{p^2 - \omega^2} = \frac{a}{1 - \left(\frac{\omega}{p}\right)^2} \quad (3)$$

于是得物体的强迫振动方程为

$$x = \frac{a}{1 - \left(\frac{\omega}{p}\right)^2} \sin \omega t \quad (4)$$

由上式可得放大系数

$$\lambda = \left| \frac{B}{a} \right| = \left| \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{p}\right)^2} \right| = \left| \frac{1}{1 - z^2} \right| \quad (5)$$

显然, 当  $\omega \gg p$  时,  $z \gg 1$ , 振幅  $B \rightarrow 0$ , 这时尽管弹簧端点  $A$  激烈振动, 但物体几乎处于静止。

## 仿真习题

### 4.1 静力学

4-1 图示构架由三个构件  $AC$ 、 $BC$ 、 $DF$  组成。  $A$ 、 $B$  分别为铰链支座和辊轴支座,  $C$ 、 $E$ 、 $F$  均为圆柱铰链。在水平杆的  $D$  端作用主动力  $P$ , 则由三力平衡定理可确定  $A$ 、 $C$ 、 $E$ 、 $F$  处约束力的作用线位置。其分析的顺序应为( )。

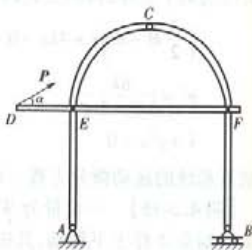
- (A) 整体  $\rightarrow AC \rightarrow CB \rightarrow DF$       (B) 整体  $\rightarrow CB \rightarrow AC \rightarrow DF$   
 (C) 整体  $\rightarrow DF \rightarrow AC \rightarrow CB$       (D) 整体  $\rightarrow CB \rightarrow DF \rightarrow AC$

4-2 在题 4-1 中,  $C$  处铰链约束力  $R_C$  的方位应为( )。


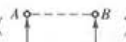
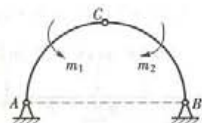
- (A)  $R_C$  垂直  $P$       (B)  $R_C$  平行  $P$   
 (C)  $R_C$  沿  $CE$       (D)  $R_C$  沿  $CF$

4-3 图示三铰半圆拱结构, 受两力偶  $m_1$ 、 $m_2$  作用, 该两力偶分别作用于  $AC$  和  $BC$  上, 其转向相反, 但大小相等。则  $A$ 、 $B$  铰链处约束反力应为( )。

- (A)  $(0, 0)$



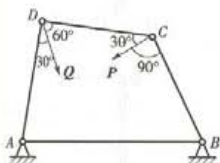
题 4-1 图

(B) 水平 (  )(C) 水平 (  )(D) 铅直 (  )

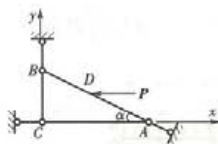
题 4-3 图

4-4 图示四连杆机构,其中  $AB$  杆固定,而在铰链  $C, D$  处分别作用力  $P, Q$  使机构保持平衡。若不计各杆自重,则  $CD$  杆的内力应为( )。

(A)  $-\frac{Q}{2}$ , 压杆 (B)  $+\frac{Q}{2}$ , 拉杆 (C)  $-\frac{\sqrt{3}}{2}P$ , 压杆 (D)  $+\frac{\sqrt{3}}{2}P$ , 拉杆



题 4-4 图



题 4-5 图

4-5 图示均质直角三角板  $ABC$  置于铅直面上,并受板面内三根链杆支承,其中  $A$  杆沿  $AB, B$  杆沿  $BC, C$  杆沿  $CA$ 。板自重为  $Q$ ,并受在板面上的水平力  $P$  作用,且  $AD = DB$ 。则此三根链杆的约束力可由方程组( )解得。

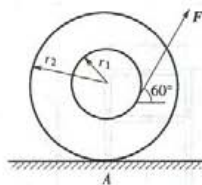
(A)  $\sum M_A(F_i) = 0, \sum M_B(F_i) = 0, \sum M_C(F_i) = 0$  (B)  $\sum M_C(F_i) = 0, \sum M_A(F_i) = 0, \sum Y_i = 0$   
 (C)  $\sum M_B(F_i) = 0, \sum M_C(F_i) = 0, \sum X_i = 0$  (D)  $\sum M_C(F_i) = 0, \sum X_i = 0, \sum Y_i = 0$

4-6 图示悬臂梁  $AB$ ,梁长  $l$ ,受集中力  $P$  和线性分布力  $q$  作用,则固定端  $A$  处的约束力、约束力偶的大小应为( )。

(A)  $(0, P + lq, 0)$  (B)  $(0, P + \frac{l}{2}q, Pl + \frac{l^2}{6}q)$   
 (C)  $(0, P + lq, Pl + \frac{l^2}{2}q)$  (D)  $(0, P + \frac{l}{2}q, Pl + \frac{l^2}{4}q)$



题 4-6 图

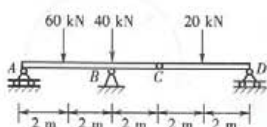


题 4-7 图

4-7 如图所示,在鼓轮上作用一力  $F, F = 300 \text{ N}$ ,倾角为  $60^\circ$ ,鼓轮两半径  $r_1 = 20 \text{ cm}, r_2 = 30 \text{ cm}$ ,则力  $F$  对鼓轮与水平面接触点  $A$  之矩  $M_A(F)$  为( )。

(A)  $-1500 \text{ N} \cdot \text{cm}$ , 顺时针方向  
 (B)  $+1500 \text{ N} \cdot \text{cm}$ , 逆时针方向  
 (C)  $-3000\sqrt{3} \text{ N} \cdot \text{cm}$ , 顺时针方向

(D)  $+3\ 000\sqrt{3}\text{ N}\cdot\text{cm}$ , 逆时针方向



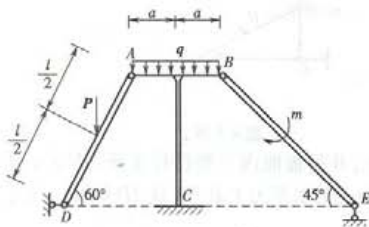
题 4-8 图

4-8 图示二跨静定联合梁,受三个集中力作用,则 A 处约束力  $R_A$  的大小为( )。

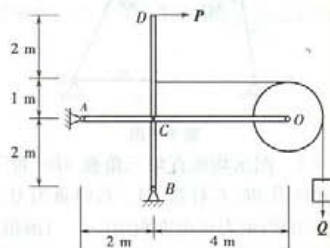
- (A) 300 kN (B) 25 kN  
(C) 20 kN (D) 60 kN

4-9 图示平面结构,受集中力  $P$ 、匀布力  $q$  和力偶矩  $m$  作用,几何尺寸和各处约束如图示,则固定端 C 处的水平约束反力应为( )。

- (A)  $\frac{\sqrt{3}}{6}P$ , 向左 (B)  $\frac{\sqrt{3}}{3}P$ , 向左 (C)  $\frac{\sqrt{3}}{6}P$ , 向右 (D)  $\frac{\sqrt{3}}{3}P$ , 向右



题 4-9 图



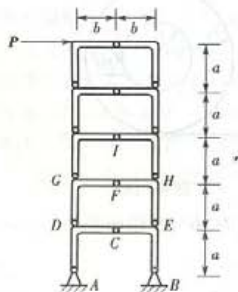
题 4-10 图

4-10 图示构架,在铅直杆的 D 端受水平力  $P$  作用,物块重  $Q$ ,杆、轮和绳重不计。C、O 处均为圆柱铰链,A、B 为铰链支座。已知  $P=Q=1\text{ kN}$ ,则 A 处水平约束力为( )。

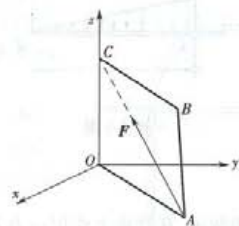
- (A) 0.5 kN, 向左 (B) 1 kN, 向左 (C) 2 kN, 向左 (D) 3 kN, 向左

4-11 图示五层三铰框架结构。几何尺寸如图。受水平力  $P$  作用,则铰链支座 A、B 处水平约束力  $X_A$ 、 $X_B$  应分别为( )。(正号表示水平向右,负号向左)

- (A)  $\frac{P}{2}$ ,  $-\frac{3}{2}P$  (B)  $-\frac{3}{2}P$ ,  $\frac{P}{2}$  (C)  $-\frac{4}{5}P$ ,  $-\frac{P}{5}$  (D)  $-\frac{P}{2}$ ,  $-\frac{P}{2}$



题 4-11 图



题 4-12 图

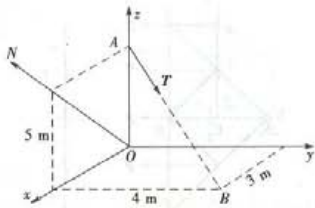
4-12 图示力  $F$  在铅直面  $OABC$  内,并沿  $AC$  方向,则力  $F$  对  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的矩  $M_x$ 、 $M_y$ 、 $M_z$  应

方( )。

- (A)  $M_x = 0, M_y = 0, M_z = 0$                       (B)  $M_x = 0, M_y = 0, M_z \neq 0$   
 (C)  $M_x \neq 0, M_y \neq 0, M_z = 0$                       (D)  $M_x \neq 0, M_y \neq 0, M_z \neq 0$

4-13 图示力  $T$  沿  $AB$ ,  $T = 1 \text{ kN}$ ;  $ON$  轴在  $Oxz$  平面内, 则  $T$  对  $x, y, N$  轴的矩分别为( )。

- (A)  $-2\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, 1.5\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, -\frac{6}{\sqrt{17}} \text{ kN} \cdot \text{m}$   
 (B)  $2\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, -1.5\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, \frac{6}{\sqrt{17}} \text{ kN} \cdot \text{m}$   
 (C)  $-2\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, 1.5\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, \frac{6}{\sqrt{17}} \text{ kN} \cdot \text{m}$   
 (D)  $2\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, -1.5\sqrt{2} \text{ kN} \cdot \text{m}, -\frac{6}{\sqrt{17}} \text{ kN} \cdot \text{m}$



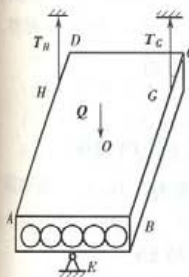
题 4-13 图

4-14 图示一空心楼板  $ABCD$ , 重  $Q = 7 \text{ kN}$ , 一端支承在  $AB$  中点  $E$ , 并在  $G, H$  两点用绳索拉住, 其位置  $CG = DH = AD/8$ , 则二绳索的拉力及  $E$  处约束力应分别为( )。

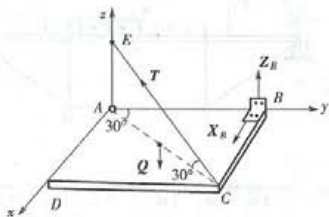
- (A)  $\frac{49}{16} \text{ kN}, \frac{49}{16} \text{ kN}, \frac{14}{16} \text{ kN}$                       (B)  $1 \text{ kN}, 1 \text{ kN}, 5 \text{ kN}$   
 (C)  $2 \text{ kN}, 2 \text{ kN}, 3 \text{ kN}$                       (D)  $3 \text{ kN}, 3 \text{ kN}, 1 \text{ kN}$

4-15 图示  $ABCD$  为一均质等厚薄板, 重  $Q = 200 \text{ N}$ , 角  $A$  用球铰链支承, 角  $B$  用蝶铰链与墙连接, 再用绳索  $CE$  拉住使板保持在水平位置, 则绳索拉力  $T$  和铰链  $B$  的约束力  $X_B, Z_B$  应分别为( )。

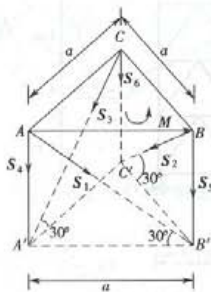
- (A)  $100 \text{ N}, 0 \text{ N}, 100 \text{ N}$                       (B)  $200 \text{ N}, 0 \text{ N}, 0 \text{ N}$   
 (C)  $300 \text{ N}, 0 \text{ N}, 50 \text{ N}$                       (D)  $400 \text{ N}, 0 \text{ N}, 0 \text{ N}$



题 4-14 图



题 4-15 图



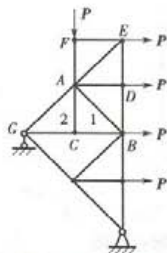
题 4-16 图

4-16 图示  $ABC$  为一边长为  $a$  的正三角形板, 以三根斜杆 1、2、3 和三根竖杆 4、5、6 支承, 板面上作用一力偶矩  $M$ , 不计板重, 则各斜杆内力相等, 各直杆内力也相等, 斜杆和竖杆的内力分别为( )。

- (A)  $\frac{4M}{3a}, \frac{2M}{3a}$  (B)  $-\frac{4M}{3a}, -\frac{2M}{3a}$  (C)  $\frac{4M}{3a}, -\frac{2M}{3a}$  (D)  $-\frac{4M}{3a}, \frac{2M}{3a}$

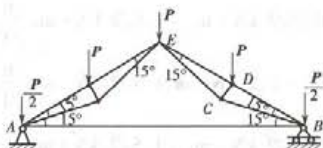
4-17 图示平面桁架, 则杆 AB 和杆 AC 的内力  $S_1, S_2$  应为( )。

- (A)  $\sqrt{2}P, 0$  (B)  $-\sqrt{2}P$ (受压),  $0$  (C)  $\sqrt{2}P, P$  (D)  $-\sqrt{2}P$ (受压),  $P$



题 4-17 图

题 4-17 图



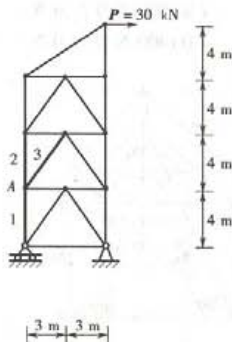
题 4-18 图

4-18 图示平面桁架, 则杆 AB 的内力应为( )。

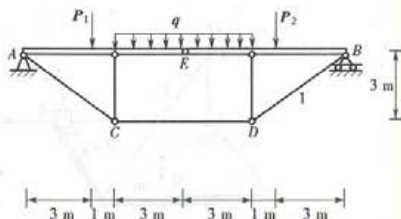
- (A)  $\sqrt{3}P$  (B)  $-\sqrt{3}P$ (受压) (C)  $\frac{\sqrt{3}}{2}P$  (D)  $-\frac{\sqrt{3}}{2}P$ (受压)

4-19 图示平面桁架受水平力  $P$ , 则竖直杆 1、2 和斜杆 3 的内力应为( )。

- (A) 60 kN, 40 kN, -25 kN (B) 60 kN, 40 kN, 25 kN  
(C) -60 kN, -40 kN, 25 kN (D) -60 kN, -40 kN, -25 kN



题 4-19 图



题 4-20 图

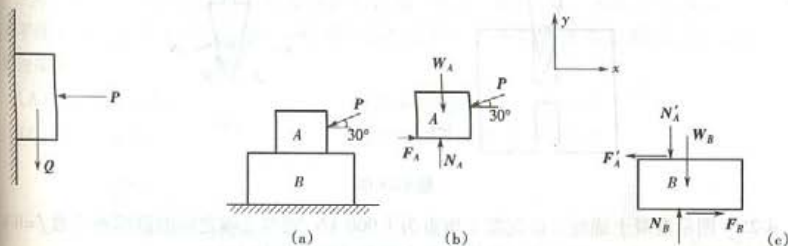
4-20 图示组合结构,  $P_1 = P_2 = 5$  kN, 均布力  $q = 2$  kN/m。则杆 1 的内力应为( )。

- (A) 12 kN, 拉杆 (B) 16 kN, 拉杆 (C) 20 kN, 拉杆 (D) 24 kN, 拉杆

4-21 如图所示, 重为  $Q$  的物块紧靠铅直墙上, 并在水平力  $P$  作用下成平衡。物块与接

接触面的静滑动摩擦系数为  $f$ , 则物块所受的摩擦力应为( )。

- (A)  $fQ$  (B)  $fP$  (C)  $P$  (D)  $Q$



题 4-21 图

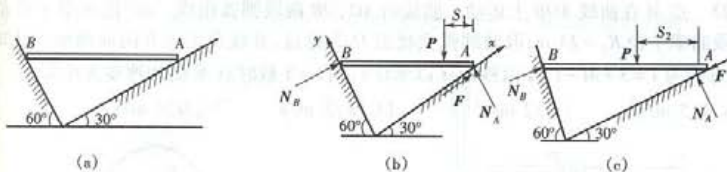
题 4-22 图

4-22 图示物块  $A$  和  $B$  叠放在水平固定面上。物块  $A$  与  $B$  之间的摩擦系数为  $f_1 = 0.20$  (动摩擦系数可近似取此值)。物块  $B$  与固定面间的摩擦系数为  $f_2 = 0.25$ 。物块  $A$  重  $W_A = 10$  N, 物块  $B$  重  $W_B = 20$  N。若在物块  $A$  上施加力  $P = 3$  N, 则物块  $A$  和  $B$  能否保持平衡状态应为( )。

- (A)  $A$  相对  $B$  滑动,  $B$  平衡 (B)  $A, B$  物块都平衡  
(C)  $A, B$  物块都要滑动 (D)  $A$  相对  $B$  平衡,  $B$  滑动

4-23 如图所示, 板长为  $l$ , 水平地置于直角槽内, 已知板的  $A$  端与槽面间的摩擦系数为  $f$ ,  $B$  端摩擦不计, 若不计板重, 则重为  $P$  的人站在板上能使板保持水平, 其位置应为( )。

- (A)  $\frac{1+\sqrt{3}f}{2}l > S > \frac{1-\sqrt{3}f}{2}l$  (B)  $\frac{1+\sqrt{3}f}{2}l > S > \frac{1-\sqrt{3}f}{4}l$   
(C)  $\frac{1+\sqrt{3}f}{4}l > S > \frac{1-\sqrt{3}f}{4}l$  (D)  $\frac{\sqrt{3}f}{2}l > S > \frac{\sqrt{3}f}{4}l$



题 4-23 图

4-24 图示为切断钢锭的设备, 在顶角为  $30^\circ$  的尖臂上作用铅直力  $Q$ , 设钢锭与尖臂之间的摩擦系数为  $f$ , 则作用于钢锭上的水平推力为( )。

- (A)  $\frac{\cos 15^\circ + f \sin 15^\circ}{2(\sin 15^\circ + f \cos 15^\circ)} Q$  (B)  $\frac{\cos 15^\circ - f \sin 15^\circ}{2(\sin 15^\circ + f \cos 15^\circ)} Q$   
(C)  $\frac{\cos 15^\circ - f \sin 15^\circ}{2(\sin 15^\circ - f \cos 15^\circ)} Q$  (D)  $\frac{\cos 15^\circ + f \sin 15^\circ}{2(\sin 15^\circ - f \cos 15^\circ)} Q$