

Mathematica在物理化学公式可视化中的应用

袁汝明*, 张来英, 徐晓明, 吴平平, 傅钢

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 随着计算机技术的快速发展, 软件工具在化学教学和研究中的作用日益凸显。本文以Mathematica软件为例, 探讨了其在物理化学公式可视化中的应用。借助几个典型的例子, 如范德华状态方程、原子轨道与电子云形状以及化学反应速率方程的可视化, 为物理化学的教学和研究提供新的视角和方法。通过互动式的学习模式, 学生不仅能够通过直观的图形来观察和理解理论背后的物理意义, 还能激发他们的兴趣, 增强学生学习的主动性和创造性。

关键词: Mathematica; 物理化学; 公式; 可视化

中图分类号: G64; O6

Application of Mathematica in Visualizing Physical Chemistry Formulas

Ruming Yuan*, Laiying Zhang, Xiaoming Xu, Pingping Wu, Gang Fu

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: With the rapid development of computer technology, the role of software tools in chemical education and research is becoming increasingly prominent. This paper takes Mathematica software as an example to explore its application in the visualization of physical chemistry formulas. By using several typical examples, such as the visualization of the van der Waals equation of state, atomic orbitals and electron cloud shapes, and chemical reaction rate equations, this paper provides new perspectives and methods for teaching and research in physical chemistry. Through interactive learning mode, students can not only observe and understand the physical significance behind theories through intuitive graphics but also stimulate their interest, enhancing their initiative and creativity in learning.

Key Words: Mathematica; Physical chemistry; Formulas; Visualization

1 引言

物理化学是以物理学的思想和实验手段并借助数学学科来探求化学变化中具有普遍性的基本规律, 其中涉及了大量的理论和公式。由于这些理论和公式往往比较抽象且复杂, 使得学生很难直观地理解其深层含义。我们传统的教学方法通常依赖于文字和静态图表, 这虽然在一定程度上解释了科学原理, 但对于初学者来说, 这些方法往往难以充分展示物理化学现象的动态性和复杂性。因此, 寻找一种能够有效辅助教学并加深理解的方法显得尤为重要。随着计算机技术的不断发展, 科学计算软件在教学和研究中的作用日益凸显。在这些软件中, Mathematica以其强大的计算能力和高度灵活的可视化功能被广泛应用。Mathematica的符号计算能力特别适合处理物理化学中的复杂方程和理

收稿: 2024-01-10; 录用: 2024-02-19; 网络发表: 2024-02-23

*通讯作者, Email: yuanrm@xmu.edu.cn

基金资助: 教育部第三批虚拟教研室建设试点“101计划”化学测量学实验课程虚拟教研室; 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20222108)

论模型，同时还能以图形和动态演示的形式呈现科学数据和公式，使得原本抽象的物理化学理论变得直观易懂，从而为物理化学的教学和研究提供了很大的便利，也大大提高了学生学习的效率^[1-4]。

尽管Mathematica在物理化学领域的应用具有巨大潜力，但在实际教学和研究中如何有效地利用这一工具仍然是一个值得探讨的问题。本文旨在探索Mathematica在物理化学公式可视化中的应用，通过探讨几个典型的应用示例，比如范德华状态方程、原子轨道和电子云形状以及化学反应速率方程的可视化，展示如何利用这一工具来增强对物理化学原理和公式的理解，以期物理化学的教学和研究提供新的视角和方法。

2 范德华方程的可视化

范德华方程是从真实气体和理想气体的差别出发，进行了体积修正和压力修正，用于描述中低压下真实气体的状态方程。使用Mathematica进行范德华方程的可视化，可以帮助学生理解真实气体与理想气体的区别，以及气体分子间作用力和体积对气体行为的影响等。具体实施过程如下。

2.1 方程建立

首先将范德华方程的普遍形式 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ ，转化成 $p-V_m$ 的函数关系式^[5]：

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

为了方便表示，令 $y = p$ ， $x = V_m$ ，则上述 $p-V_m$ 的函数关系式可转化成：

$$y = \frac{RT}{(x - b)} - \frac{a}{x^2}$$

2.2 动态界面设置

使用Manipulate函数创建动态交互界面，允许调整 $p-V_m$ 的函数关系式中温度 T 和范德华常数 a 和 b 的值。根据常见气体温度状态和范德华常数的数值，我们将温度的范围设置成250.0–350.0 K，范德华常数 a 的范围设置成0.000–2.000 Pa·m⁶·mol⁻²， b 的范围设置成0.000–1.000 × 10⁻⁴ m³·mol⁻¹。图1展示了298.0 K下CO₂范德华方程的Manipulate函数创建交互界面，其中 $a = 0.3658$ Pa·m⁶·mol⁻²， $b = 0.4280 \times 10^{-4}$ m³·mol⁻¹。

```
Manipulate[8.314 * T / (x - b) - a / (x * x), {T, 250.0, 350.0},
交互操作
{a, 2.000 * 10^-2, 2.000}, {b, 2.000 * 10^-5, 1.000 * 10^-4}]
```



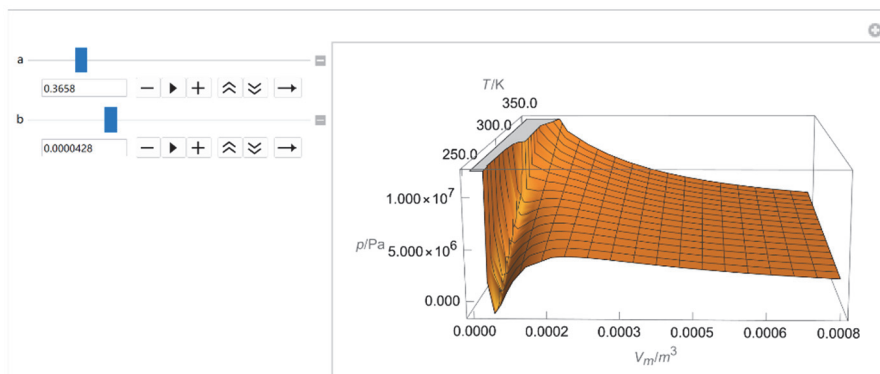
图1 Manipulate函数创建交互界面

2.3 绘图

利用Plot3D函数，在不同的 T 、 a 和 b 值下绘制 $p-V_m$ 之间的关系图。图2为CO₂气体的范德华等温线示意图。为了与摩尔气体常数 R (8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹)的有效数字一致，所有输入以及图形坐标轴上都采用4位有效数字，动态界面设置中的除外，此处无法设置有效数字。通过Mathematica的可视化工具，学生可以直观地看到范德华方程是如何较为准确地描述真实气体的行为。

```

Manipulate[Plot3D[8.314 * T / (x - b) - a / (x * x), {x, 4.300 * 10-5, 8.000 * 10-4}, {T, 250.0, 350.0}, AxesLabel -> {"Vm/m3", "T/K", "p/Pa"},
    Ticks -> {Table[{i, NumberForm[i, {4, 4}]}, {i, 4.300 * 10-5, 8.000 * 10-4, (8.000 * 10-4 - 4.300 * 10-5) / 5}],
    Table[{i, NumberForm[i, {4, 1}]}, {i, 250.0, 350.0, 50}], Table[{i, NumberForm[i, {4, 3}]}, {i, 0.000, 3.000 * 107, 5.000 * 106}]},
    {a, 2.000 * 10-2, 2.000}, {b, 2.000 * 10-5, 1.000 * 10-4}]
    
```


 图2 Plot3D函数绘制CO₂范德华等温线示意图

在交互界面中，我们可以灵活地调节范德华常数 a 和 b 的值，模拟并观察不同气体在多种温度下的 $p-V_m$ 关系。这种方法使我们能够直观地比较和理解不同气体的行为特征，从而深化对真实气体性质的认识。当将范德华常数 a 和 b 都调整为0时，范德华方程便可还原成为理想气体的状态方程，其相应的 $p-V_m$ 关系如图3所示。从图2和图3的等温线示意图对比可看出，范德华气体在临界温度(例如CO₂范德华气体的临界温度大约为304 K)附近会发生液化的现象，液化后随着体积的减小，相应的压力急剧上升，说明液体与气体相比会比较难以压缩。而理想气体在任何温度下都不会发生液化，其压强随体积的变化趋势与液体相比表现地较为平缓。

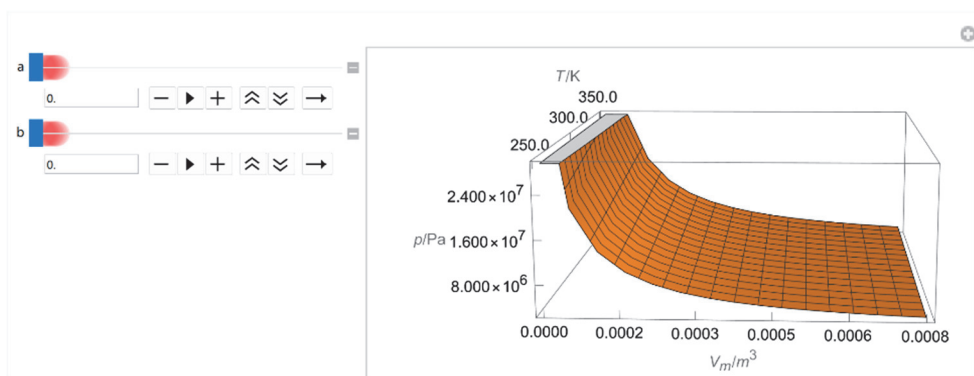


图3 Plot3D函数绘制理想气体等温线示意图

在物理化学课堂中，我们可以在相关内容讲解时，加入上述动态演示。通过交互式模拟，学生不仅能够更清楚地理解理想气体和真实气体之间的区别，还能够观察到真实气体在特定条件下液化的相变过程。这种直观的学习工具有利于揭示复杂热力学概念的本质，从而帮助学生更全面地掌握物理化学的原理。

3 原子轨道及电子云的可视化

原子轨道描述了电子在原子内的概率分布，是量子力学中的一个基本概念。而电子云是描述这

些概率分布的直观方式,它描绘了电子可能出现的区域。由于原子轨道和电子云形状的概念涉及复杂的数学公式和物理理论,使得学生难以通过传统的教学方法进行理解。特别是对于具有复杂形状的轨道,如 d 轨道和 f 轨道,这一挑战尤为明显。Mathematica通过提供强大的图形工具,将这些复杂的数学公式转化为三维图形,从而可以直观地展示电子在不同能级轨道上的空间分布,更好地帮助学生理解这些抽象的概念。具体实施过程如下。

3.1 数学表达式建立

本文中我们以氢原子的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道为例说明如何绘制其原子轨道和电子云。由参考文献可知,类氢离子 $3d_{x^2-y^2}$ 的波函数为^[6]:

$$\varphi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (1)$$

其中 Z 为原子序数, a_0 为波尔半径, $\sigma = Zr/a_0$ 。首先将上述波函数的极坐标表达式转换成笛卡尔坐标,由 $x = r\sin\theta\cos\phi$ 、 $y = r\sin\theta\sin\phi$ 、 $z = r\cos\theta$ 可导出:

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2, \sin \theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \sin \phi &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \cos \phi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \cos 2\phi = \frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2} \end{aligned} \quad (2)$$

将(2)中的部分表达式代入(1)式中,同时令 $Z = 1$, a_0 作为 r 的单位,整理后可得氢原子的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道波函数的表达式:

$$\varphi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{a_0^{3/2}}{81\sqrt{2\pi}} (x^2 - y^2) e^{-r/3} \quad (3)$$

由于 $\frac{a_0^{3/2}}{81\sqrt{2\pi}}$ 为常数项,不影响轨道的图形,为了方便表示,可将 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道波函数的数学表达式简化为: $\varphi_{3d_{x^2-y^2}} = (x^2 - y^2) e^{-r/3}$ 。 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道相应的电子云密度数学表达式为 $\rho_{3d_{x^2-y^2}} = \left| \varphi_{3d_{x^2-y^2}} \right|^2 = (x^2 - y^2)^2 e^{-2r/3}$ 。同理可得一系列氢原子轨道波函数的数学表达式,下面列出了其中一部分(注意:其中的常数项都已忽略):

$$\begin{aligned} \varphi_{2p_x} &= x * e^{-r/2}, & \varphi_{2p_y} &= y * e^{-r/2}, & \varphi_{2p_z} &= z * e^{-r/2} \\ \varphi_{3d_{xz}} &= x * z * e^{-r/3}, & \varphi_{3d_{yz}} &= y * z * e^{-r/3}, & \varphi_{3d_{xy}} &= x * y * e^{-r/3} \\ \varphi_{3d_{z^2}} &= (3z^2 - r^2) * e^{-r/3} \end{aligned}$$

3.2 绘图

使用Mathematica的图形函数ContourPlot3D (或DensityPlot3D)来展示原子轨道波函数的空间分布,如图4所示;同时用Plot3D生成电子云密度的三维图形(图5)以及用ContourPlot绘制其等密度线示意图(图6)。

通过输入不同原子轨道的数学表达式,学生可以清楚地看到不同能级和量子数下电子的分布情况,同时还可以通过鼠标进行旋转和移动,从而实现360°全方位观察轨道和电子云形状。上述Mathematica的可视化使得原本抽象的原子轨道和电子云概念变得具体和直观,有助于学生更深入地理解原子结构和电子行为,同时加深对量子力学基本原理的理解。此外,这种直观的展示也能激发学生对化学和物理学的兴趣,使得学习过程更加的生动和有趣。在Mathematica中,也已内置了球谐函数,可以通过径向波函数和球谐函数相乘得到相关轨道波函数,再进一步进行可视化。不过大家

普遍对三维空间中的 x 、 y 、 z 坐标系有更直接的理解，因此笛卡尔坐标系提供的视觉表达可能更容易被接受。而且对于具有复杂形状的轨道，例如 d 轨道和 f 轨道，笛卡尔坐标系可能更清晰地展示电子云的形状和对称性。但转换坐标系也会增加计算的复杂性，所以在坐标系转换过程中要确保数学表达式的准确性。在实际应用时，可根据自己具体的需求选择相应的方法进行可视化。

4 化学反应速率方程的可视化

1-1级连串反应，即 $A \rightarrow B \rightarrow C$ ，是化学动力学中常见的反应类型，其中两步反应均遵循一级反应动力学。理解这种反应的动力学特征对于掌握化学反应过程至关重要。通过Mathematica对这种反应速率方程的可视化，学生可以更好地理解连串反应的动力学特点和各阶段中物质浓度的变化情况。具体实施过程如下。

```
r[x_, y_, z_] = Sqrt[x^2 + y^2 + z^2];
|平方根
f[x_, y_, z_] = (x^2 - y^2) * e^(-r[x, y, z] / 3);
ContourPlot3D[{f[x, y, z] == 0.1, f[x, y, z] == -0.1}, {x, -30, 30}, {y, -30, 30}, {z, -30, 30},
|三维等高线
AxesLabel -> {"x", "y", "z"}
|坐标轴标签
```

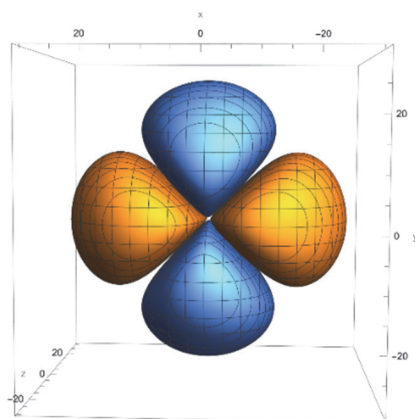


图4 氢原子 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道波函数示意图

```
r[x_, y_, z_] = Sqrt[x^2 + y^2 + z^2];
|平方根
f[x_, y_, z_] = (x^2 - y^2)^2 * e^(-2 * r[x, y, z] / 3);
Plot3D[f[x, y, 3], {x, -15, 15}, {y, -15, 15}, AxesLabel -> {x, y, z}
|绘制三维图形 |坐标轴标签
```

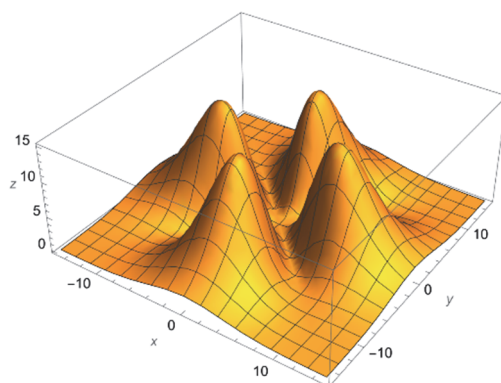
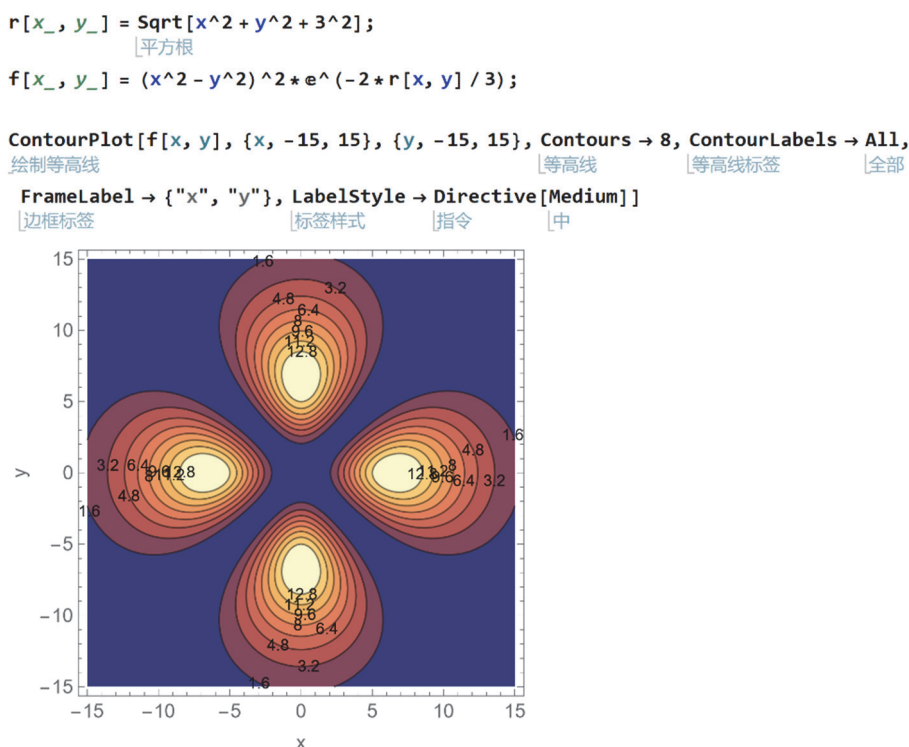


图5 氢原子 $3d_{x^2-y^2}$ 在 $z = 3$ 时 xy 平面的电子云密度三维图形


 图6 氢原子 $3d_{x^2-y^2}$ 在 $z = 3$ 时 xy 平面的等密度线示意图

4.1 方程建立

参考物理化学教科书，建立1-1级连串反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的速率方程^[7]：

反应物A的消耗速率为 $-dc_A/dt = k_1 c_A$ ，可简单积分得到反应物A的浓度随时间的变化关系为 $c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t}$ 。

中间产物B的生成速率为 $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B$ ，积分可得中间产物B的浓度随时间的变化关系式 $c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ 。

最终产物C的生成速率为 $\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$ ，可将 c_B 代入速率方程进行积分求解，也可通过 $c_C = c_{A,0} - c_A - c_B$ 得到最终产物C的浓度随时间的变化关系式：

$$c_C = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

4.2 绘图

利用Plot函数展示反应物A、中间产物B和最终产物C的浓度随时间的变化关系曲线。为了方便表示，假设反应物A的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ；时间 t 的范围设置为 $0.00-0.50 \text{ s}$ ，反应速率常数 k_1 和 k_2 的数值可设置成除 0.00 外的任意值，此处设置成 $1.0-20 \text{ s}^{-1}$ 。

在交互界面上，我们可以灵活地调节反应速率常数的数值，图7展示了 $k_1 \ll k_2$ 、 $k_1 \approx k_2$ 以及 $k_1 >> k_2$ 三种不同的变化状态。通过上述Mathematica对反应速率方程的动态可视化，学生可以直观地理解，在连串反应中不同组分的浓度是如何随时间变化，以及不同反应速率常数对反应进程的影响。针对

物理化学教科书中其他的动力学方程我们也可采用类似的方式进行可视化。引入这种可视化的教学模式有助于学生更深入地理解和掌握化学动力学的基本理论。

```
Manipulate[Plot[{e^{-k1*t}, \frac{k1}{k2-k1} * (e^{-k1*t} - e^{-k2*t}), 1 - \frac{1}{k2-k1} * (k2 * e^{-k1*t} - k1 * e^{-k2*t})}, {t, 0.00, 0.50},
交互式操作 绘图
PlotLegends -> {"A", "B", "C"}, AxesLabel -> {"t/s", "c/mol.m^{-3}"}, Ticks -> {Table[{i, NumberForm[i, {2, 2}]}, {i, 0.00, 0.50, 0.10}]
绘图的图例 坐标轴标签 刻度 表格 数值近似
, Table[{i, NumberForm[i, {2, 2}]}, {i, 0.00, 1.0, 0.20}]}, {k1, 1.0, 20}, {k2, 1.0, 20}]
表格 数值近似
```

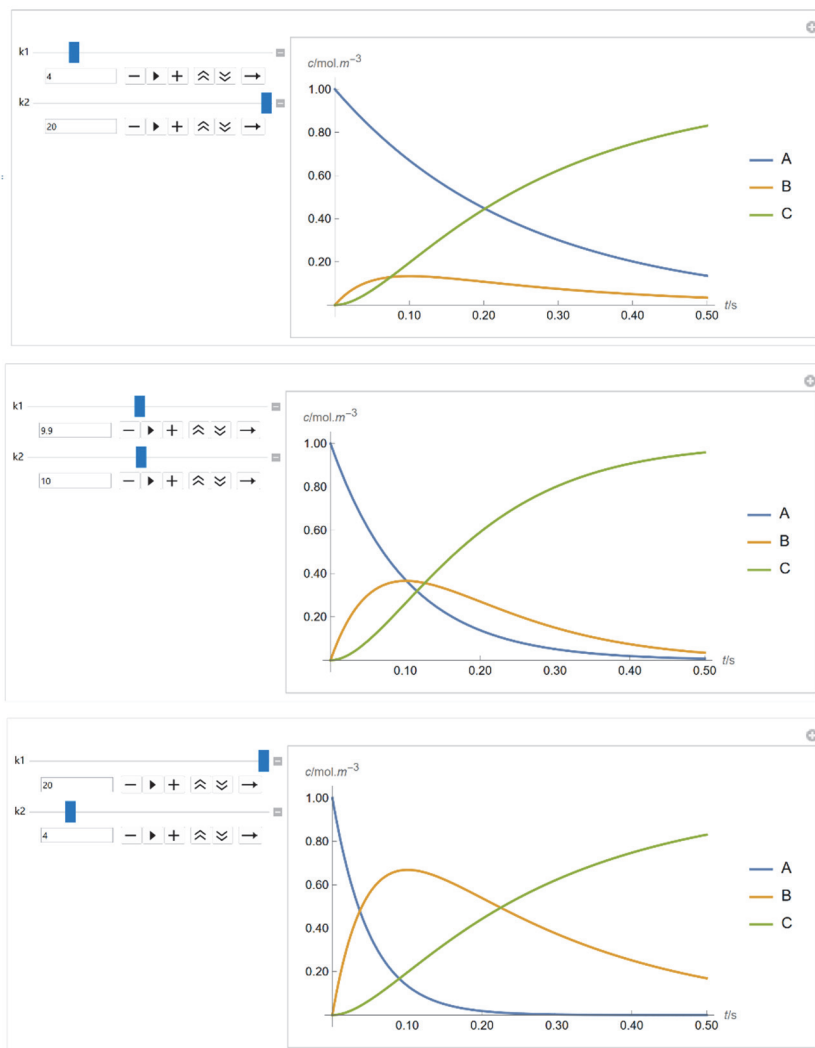


图7 连串反应各物质浓度随时间的变化关系曲线

5 结语

本文通过Mathematica软件对物理化学中三个典型案例——范德华状态方程、原子轨道和电子云形状以及化学反应速率方程的可视化，展示了其作为一种高效的科学计算和可视化工具，在物理化学教学和研究中发挥的重要作用。通过互动式的学习模式，建立直观的图形，学生能够更好地理解物理化学的基本概念，更深入地理解和掌握理论背后的物理意义；而且还能激发学生的兴趣，增强他们学习的主动性和创造性。

参 考 文 献

- [1] 罗明检, 张海燕. 化工高等教育, **2009**, 5 (109), 73.
- [2] 周佳, 魏梦娇. 大学化学, **2022**, 37 (6), 2201033.
- [3] Lang, L. P.; Towns, M. H. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 506.
- [4] Cahill, S. T.; Bergstrom Mann, P. E.; Worrall, A. F.; Stewart, M. I. *J. Chem. Educ.* **2020**, 97, 3085.
- [5] 孙世刚, 陈良坦, 李海燕, 黄令. 物理化学(上册). 厦门: 厦门大学出版社, 2008: 33-37.
- [6] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学——基本原理和从头计算法. 第2版. 北京: 科学出版社, 2007: 129-148.
- [7] 孙世刚, 王野, 毛秉伟, 韩国彬. 物理化学(下册). 厦门: 厦门大学出版社, 2008: 45-47.