



第一章：气体

主要内容

§ 1.1 气体分子动理论

§ 1.2 摩尔气体常数 (R)

§ 1.3 理想气体的状态图

§ 1.4 分子运动的速率分布

§ 1.5 分子平动能的分布

§ 1.6 气体分子在重力场中的分布

§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程

§ 1.8 实际气体

§ 1.9 气液间的转变

§ 1.10 压缩因子图

* § 1.11 分子间的相互作用力

§ 1.1 气体分子动理论

气体分子动理论的基本公式

压力和温度的统计概念

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

分子平均平动能与温度的关系

理想气体的状态方程

$$pV = nRT$$

p 是压力，单位为 Pa

V 是体积，单位为 m^3

n 是物质的量，单位为 mol

R 是摩尔气体常数，等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T 是热力学温度，单位为 K

$$T = (t / ^\circ\text{C} + 273.15)\text{K}$$

气体分子动理论的基本公式

气体分子的微观模型

(1) 气体是大量分子的集合体

(2) 气体分子不停地运动，呈均匀分布状态

(3) 气体分子的碰撞是完全弹性的

设在体积为 V 的容器内，分子总数为 N ，单位体积内的分子数为 n ($n = N/V$)，每个分子的质量为 m 。

令：在单位体积中各群的分子数分别是 n_1, n_2, \dots 等。则

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum_i n_i = n$$

气体分子动理论的基本公式

设其中第 i 群分子的速度为 u_i ，它在 x, y, z 轴方向上的分速度为 $u_{i,x}, u_{i,y}, u_{i,z}$ ，则

$$u_i^2 = u_{i,x}^2 + u_{i,y}^2 + u_{i,z}^2$$

在单位时间内，
在 dA 面上碰撞的
分速度为 $u_{i,x}$ 的
分子数，如图1.1所示

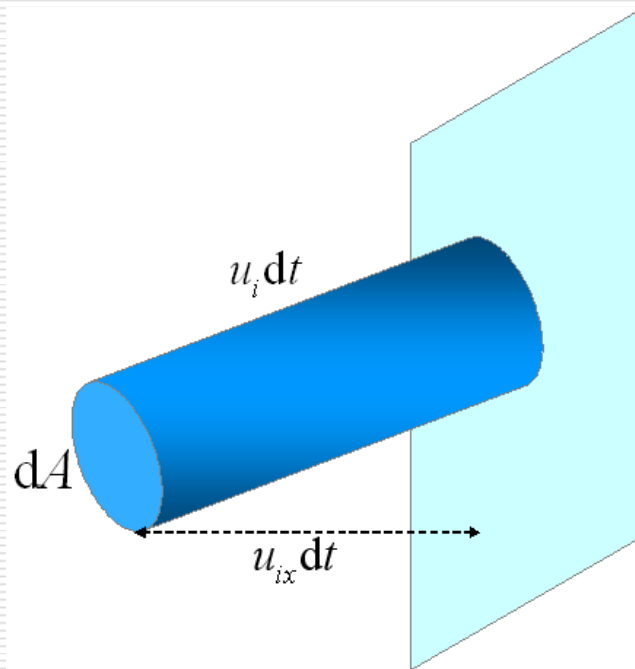
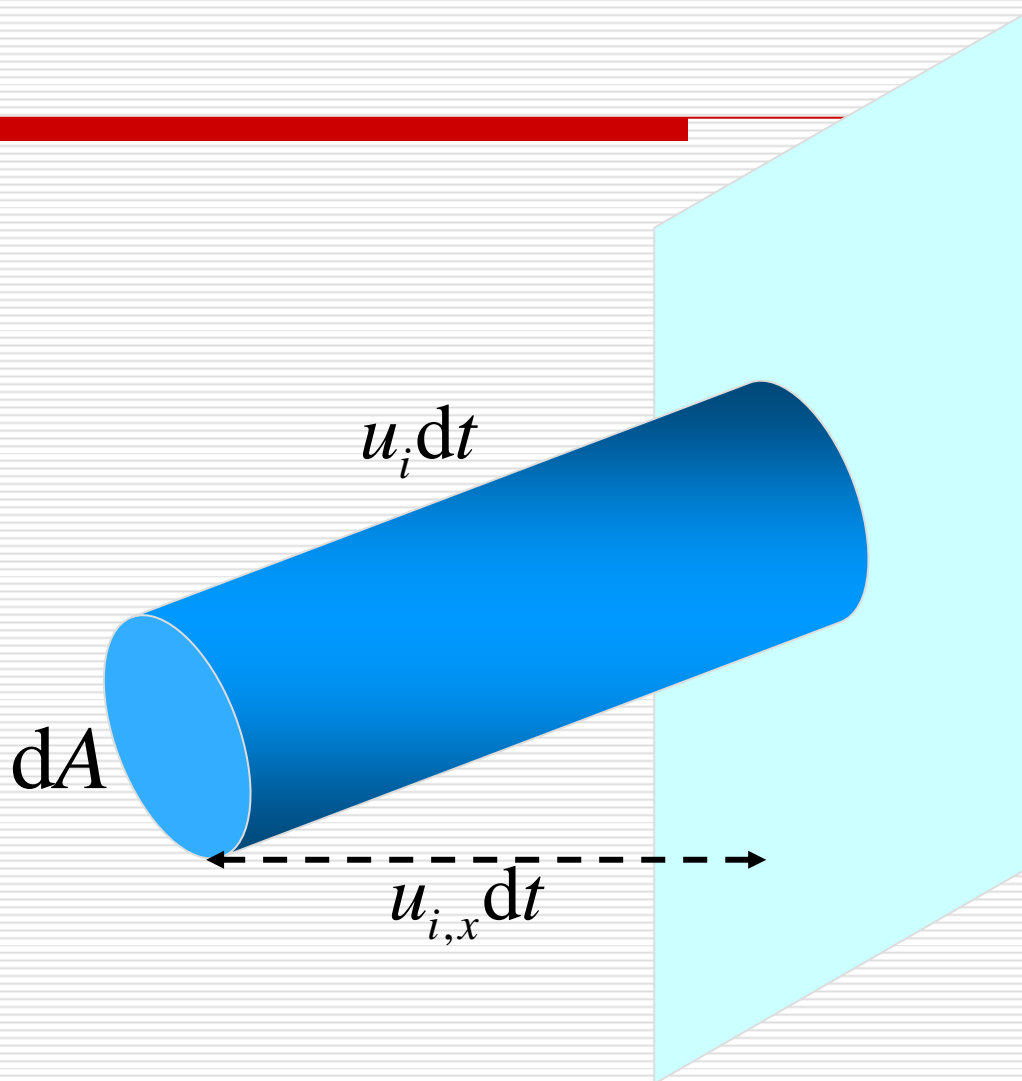


图1.1

气体分子动理论的基本公式



气体分子动理论的基本公式

在 dt 时间内，第 i 群分子碰到 dA 面上的垂直总动量为：

$$(n_i \cdot u_{i,x} dt dA) m u_{i,x}$$

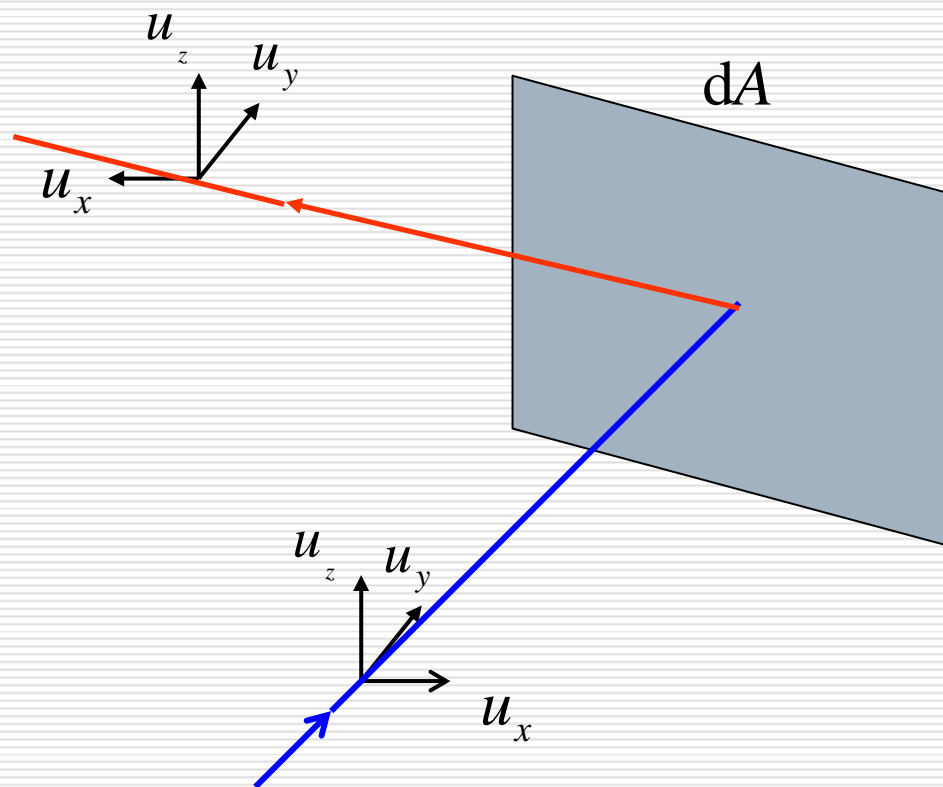
在 dt 时间内，碰到 dA 面上的垂直总动量为对各群求和：

$$M_1 = m \sum_{i=1}^g n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

新组成的 g' 群分子在 dt 时间内，碰到 dA 面上的垂直总动量为：

$$M_2 = -m \sum_{i=g+1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

气体分子动理论的基本公式



气体分子动理论的基本公式

在垂直于 dA 面方向上的动量的总变化量为：

$$M = M_1 - M_2 = m \sum_{i=1}^{g+g'} n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA$$

根据压力的定义：

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{加速度}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{速度}}{\text{面积} \cdot \text{时间}} = \frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$$

因此

$$p_x = \frac{m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 dt dA}{dt dA} = m \sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2$$

气体分子动理论的基本公式

令： $\overline{u_x^2}$ 代表各分子在x方向上分速度平方的平均值：

$$\overline{u_x^2} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2}{n}$$

或
$$\sum_i n_i \cdot u_{i,x}^2 = n \overline{u_x^2}$$

得：
$$p_x = mn \overline{u_x^2}$$

同理
$$p_y = mn \overline{u_y^2}$$

$$p_z = mn \overline{u_z^2}$$

气体分子动理论的基本公式

各个方向的压力应该相同，所以有

$$p_x = p_y = p_z = p$$

从而可得： $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}$

对于所有分子而言，显然应该有：

$$\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{i,x}^2 + \sum_i n_i u_{i,y}^2 + \sum_i n_i u_{i,z}^2$$

上式两边同除以 n ，得：

$$\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n} = \frac{\sum_i n_i u_{i,x}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,y}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{i,z}^2}{n} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$$

气体分子动理论的基本公式

令根均方速率 u 为：

$$\sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}} = u$$

则有：

$$u^2 = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2} = 3\overline{u_x^2}$$

$$p = \frac{1}{3} m n u^2$$

等式两边同乘以 V ，得：

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2$$

压力和温度的统计概念

~~单个分子在单位时间、单位体积上所引起的动量变化是起伏不定的。但由于气体是大量分子的集合，尽管个别分子的动量变化起伏不定，而平均压力却是一个定值，并且是一个宏观可测的物理量。~~

对于一定量的气体，当温度和体积一定时，压力具有稳定的数值。

压力 p 是大量分子集合所产生的总效应，是统计平均的结果。

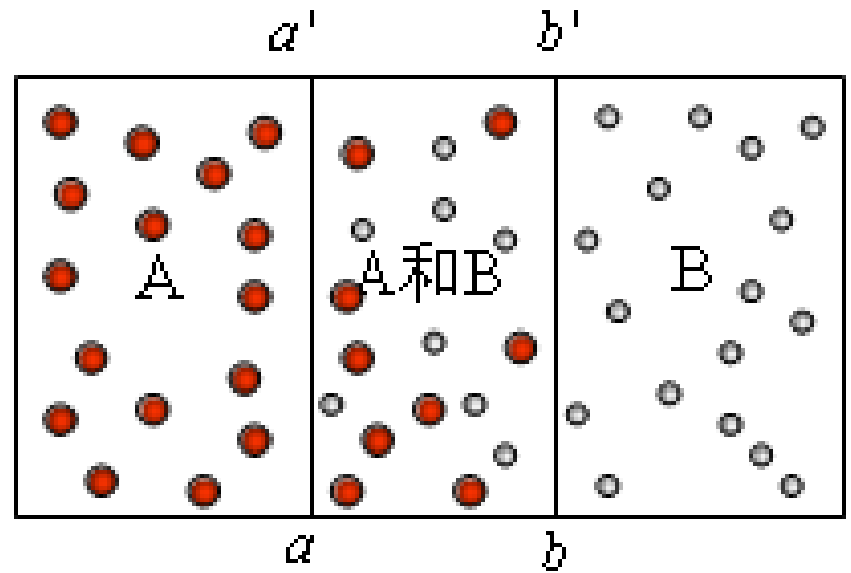
压力和温度的统计概念

aa' , bb' 是两个半透膜

aa' 只允许A分子出入

bb' 只允许B分子出入

在中间交换能量，直至
双方分子的平均平动能相等



分子的平均平动能是温度的函数： $\frac{1}{2}mu^2 = f(T)$

若两种气体的温度相同，则两种气体的平均平动能也相同，所以可以用温度计来测量温度。

温度也具有统计平均的概念。

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(1) Boyle-Marriote定律

将 (1.10) 式写作:
$$pV = \frac{1}{2}mu^2 \cdot N \cdot \frac{2}{3}$$

定温下, 有
$$pV = C$$

这就是Boyle-Marriote定律。式中 C 为常数。

即: 定温下, 一定量的气体的体积与压力成反比。

(2) Charles-Gay-Lussac 定律

已知: $\overline{E}_t = \frac{1}{2} mu^2 = f(T)$

设温度在 0°C 和 t 时的平均平动能之间的关系为

$$\overline{E}_{t,t} = \overline{E}_{t,0} (1 + \alpha t)$$

根据气体分子动理论

$$V_t = \frac{1}{3p} N m u_x^2 = \frac{2}{3p} N \overline{E}_{t,t}$$

$$V_0 = \frac{1}{3p} N m u_0^2 = \frac{2}{3p} N \overline{E}_{t,0}$$

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

因为
$$\overline{E}_{t,t} = \overline{E}_{t,0}(1 + \alpha t)$$

所以
$$V_t = V_0(1 + \alpha t)$$

令:
$$T = t + \frac{1}{\alpha}$$

则
$$V_t = V_0 \alpha T = C' T$$

式中 C' 为常数, α 是体膨胀系数

对定量的气体, 在定压下, 体积与 T 成正比, 这就是 Charles 定律, 也叫做 Charles-Gay-Lussac 定律。

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(3) Avogadro 定律

~~任意两种气体当温度相同时，具有相等的平均~~

平动能 $\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_2u_2^2$

从分子运动公式 $p_1V_1 = \frac{1}{3}N_1m_1u_1^2 = \frac{2}{3}N_1\left(\frac{1}{2}m_1u_1^2\right)$

$$p_2V_2 = \frac{1}{3}N_2m_2u_2^2 = \frac{2}{3}N_2\left(\frac{1}{2}m_2u_2^2\right)$$

在同温、同压下，相同体积的气体，应含有相同的分子数，

$$N_1 = N_2$$

这就是 Avogadro 定律。

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(4) 理想气体的状态方程

~~气体的体积是温度、压力和分子数的函数~~

$$V = f(p, T, N)$$

或
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, p} dN$$

当气体分子数不变

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N} dT$$

根据Boyle-Marriote定律

$$V = \frac{C}{p} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = -\frac{C}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(4) 理想气体的状态方程

根据Charles-Gay-Lussac 定律

$$V = C'T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = C' = \frac{V}{T}$$

代入上式，得：

$$dV = -\frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT \quad \text{或} \quad \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} + \frac{dT}{T}$$

将上式积分，得

$$\ln V + \ln p = \ln T + \text{常数}$$

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(4) 理想气体的状态方程

取气体为1 mol, 体积为 V_m , 常数为 $\ln R$

得:
$$pV_m = RT$$

若气体的物质的量为 n , 则

$$pV = nRT$$

令
$$\frac{R}{L} = k_B$$

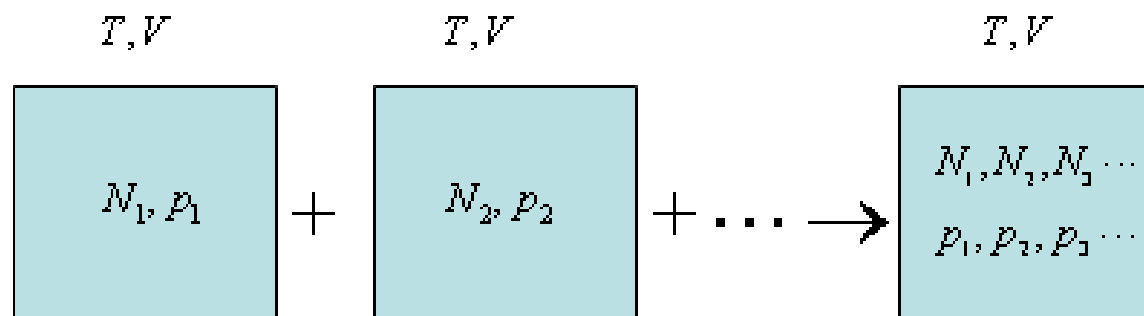
得:
$$pV = Nk_B T$$

这些都是理想气体的状态方程。

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(5) Dalton分压定律

~~在定温下，在体积为V的容器中，混合如下气体~~



混合前

$$p_1 = \frac{1}{3V} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{2}{3} \frac{N_1}{V} \bar{E}_1$$

$$p_2 = \frac{1}{3V} N_2 m_2 u_2^2 = \frac{2}{3} \frac{N_2}{V} \bar{E}_2$$

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(5) Dalton分压定律

~~将所有的分压相加~~ $\sum_i p_i = \frac{2}{3V} [N_1 \bar{E}_1 + N_2 \bar{E}_2 + \dots]$

混合后 $p = \frac{2}{3V} N_{\text{mix}} \bar{E}_{\text{mix}}$

由于温度相同，分子具有相同的平均动能

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_2 = \dots = \bar{E}_{\text{mix}}$$

因为 $N_{\text{mix}} = N_1 + N_2 + \dots$

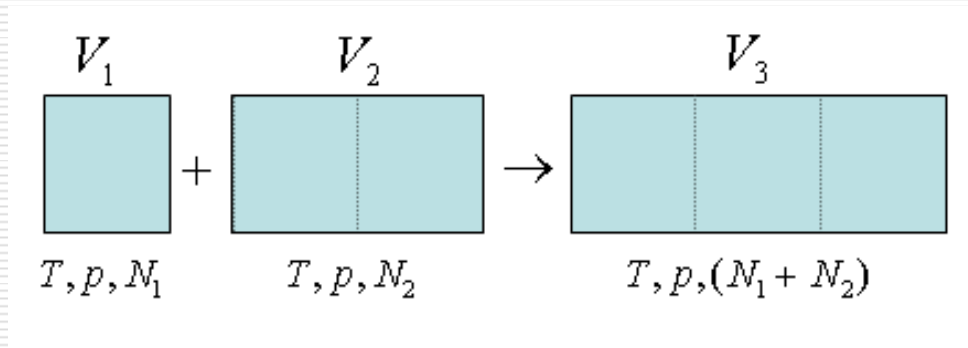
所以 $p = p_1 + p_2 + \dots$ 或 $\frac{p_i}{p} = x_i$

——这就是Dalton分压定律——

气体分子运动公式对几个经验定律的说明

(6) Amagat分体积定律

~~在定温、定压下，设两种气体的混合过程如下~~



混合后的体积为 $V_3 = V_1 + V_2$

若有多种气体混合 $V = V_1 + V_2 + \dots$

或 $V_i = Vx_i$

这就是Amagat分体积定律

分子平均平动能与温度的关系

已知分子的平均平动能是温度的函数

$$\bar{E}_t = \frac{1}{2} m u^2 = f(T)$$

从如下两个公式

$$pV = \frac{1}{3} N m u^2 = \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) \left(\frac{2}{3} N \right) = \bar{E}_t \frac{2}{3} N$$

$$pV = N k_B T$$

可得 $\bar{E}_t = \frac{3}{2} k_B T$ 对 1 mol 的分子而言

$$\bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2} RT \quad \left(k_B = \frac{R}{L} \right)$$

§ 1.2 摩尔气体常数 (R)

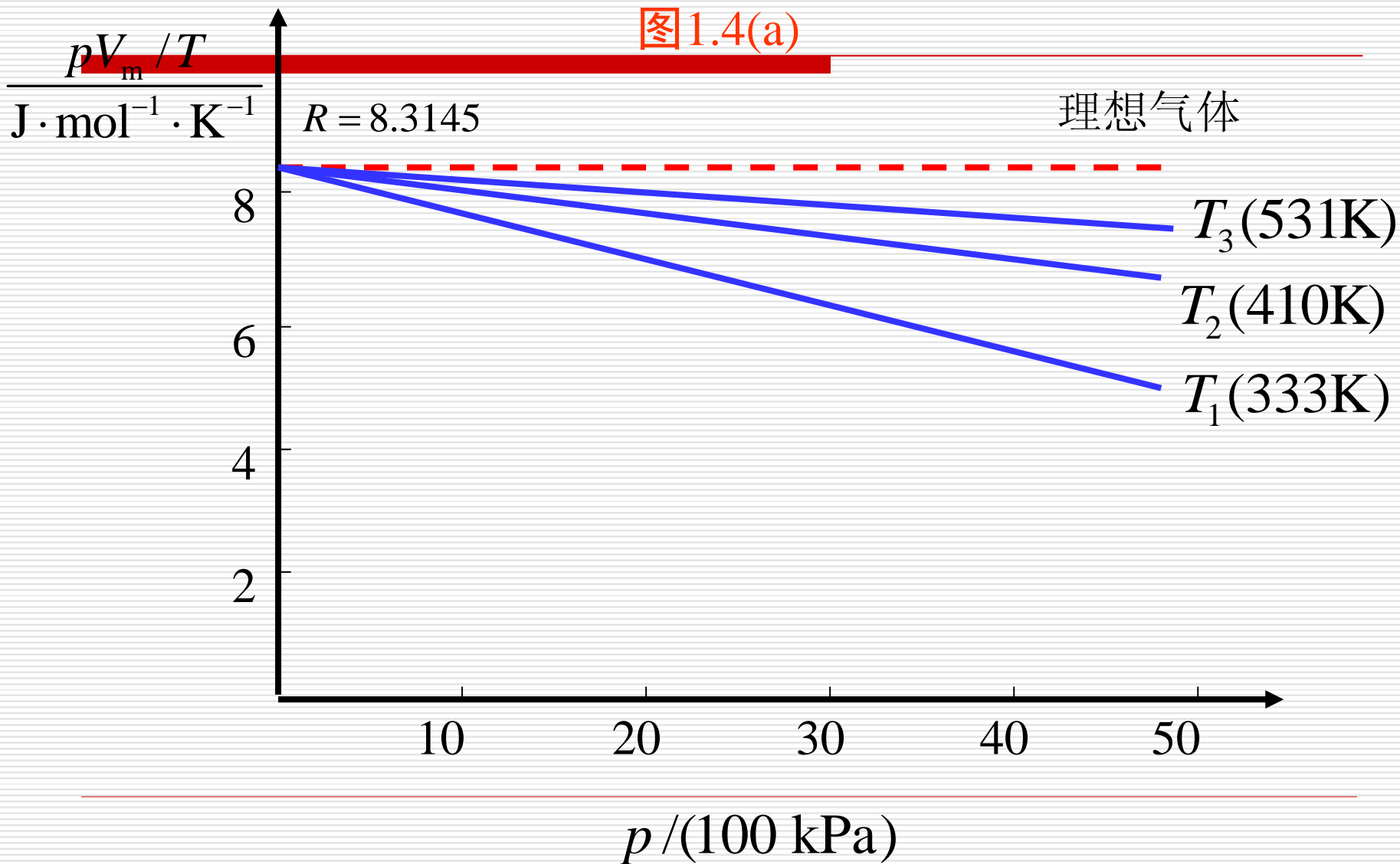
各种气体在任何温度时，当压力趋于零时， pV_m/T 趋于共同的极限值 R 。

如 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在不同温度下的实验结果，如图1.4(a)所示。

在同一温度下不同气体的实验结果，如图1.4(b)所示。

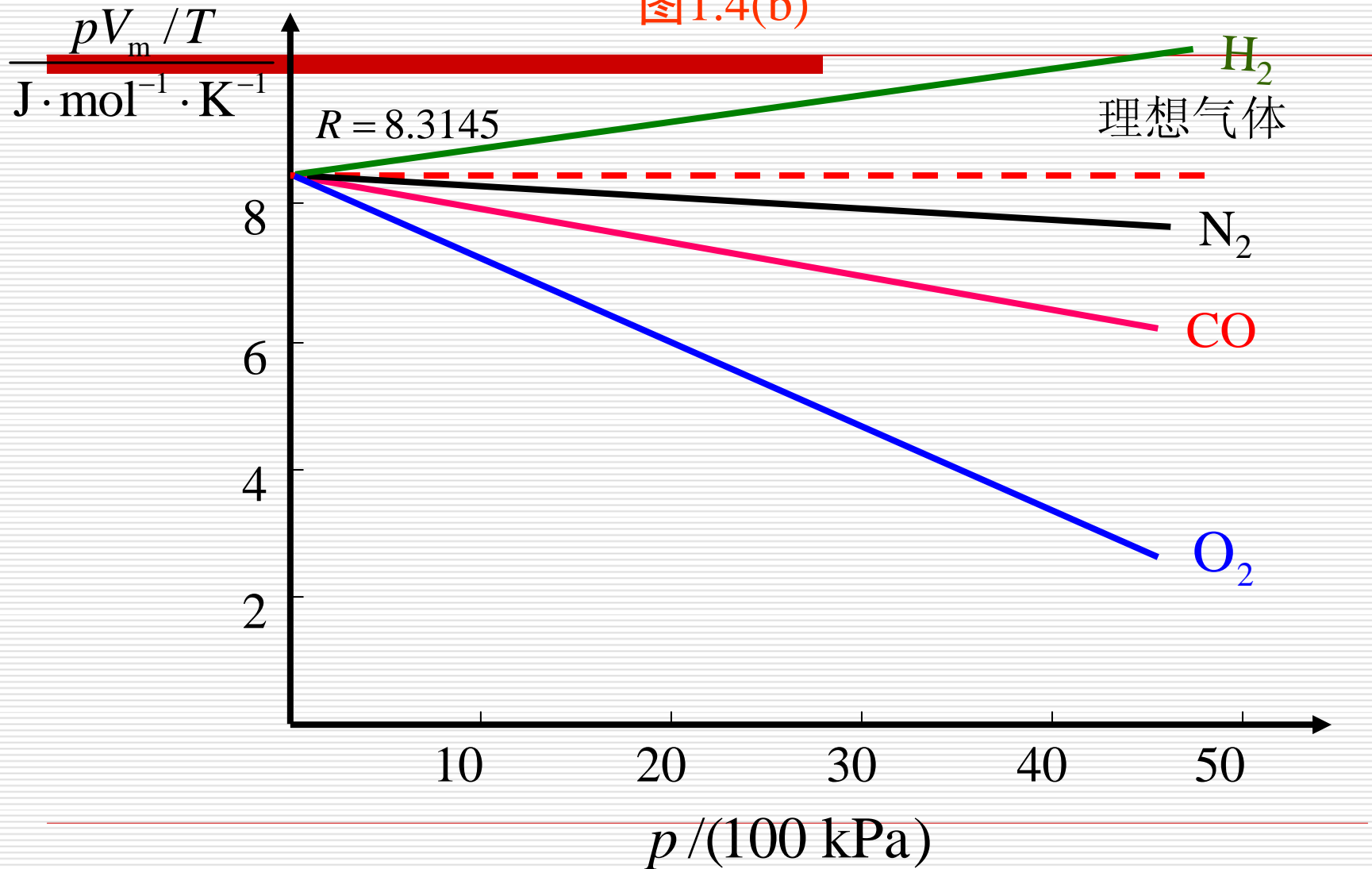
§ 1.2 摩尔气体常数 (R)

图1.4(a)



§ 1.2 摩尔气体常数 (R)

图1.4(b)



§ 1.3 理想气体的状态图

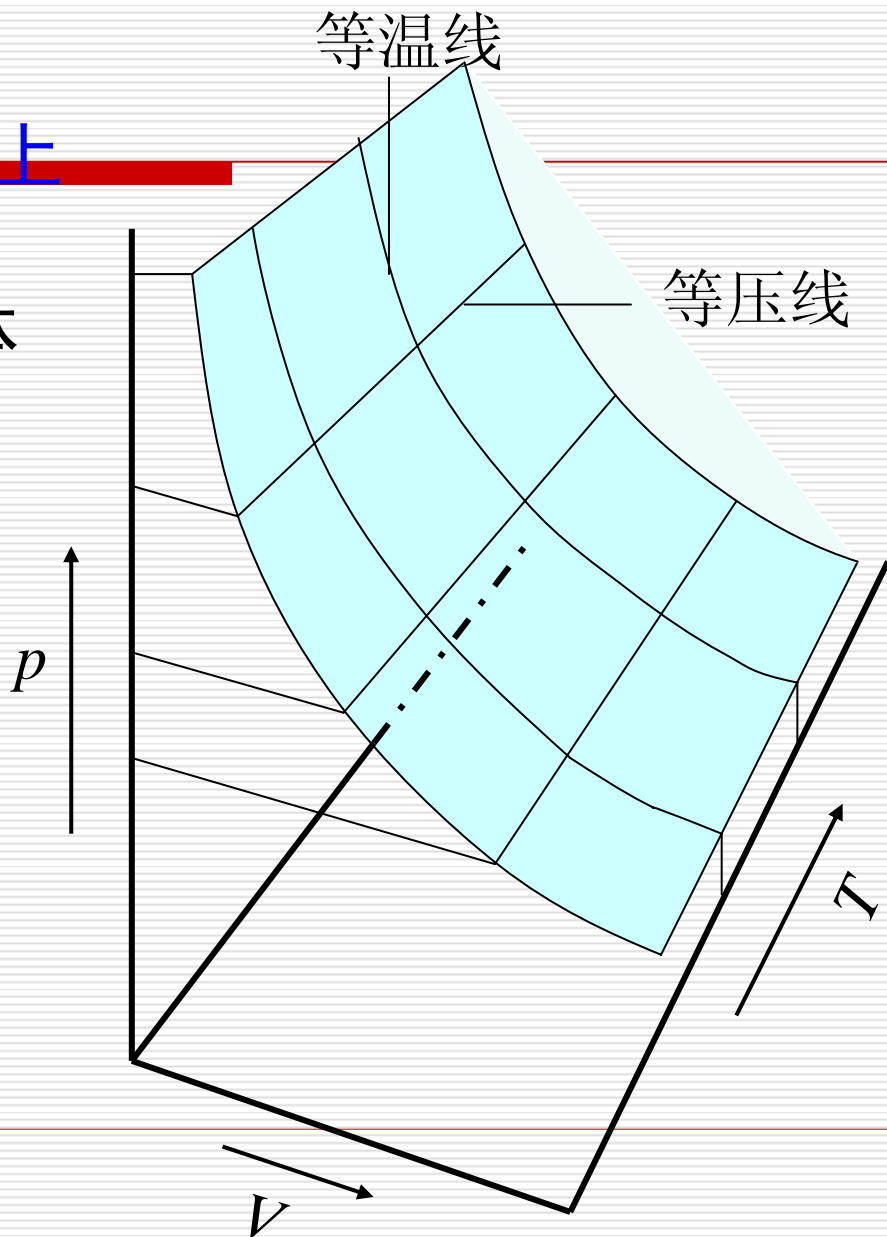
在 p, V, T 的立体图上

所有可作为理想气体的都会出现在这曲面上，

并满足

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

这理想气体的状态图也称为相图。



§ 1.4 分子运动的速率分布

Maxwell速率分布定律

*Maxwell速率分布函数的推导

分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

Maxwell 速率分布定律

设容器内有 N 个分子，速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数为 dN_v

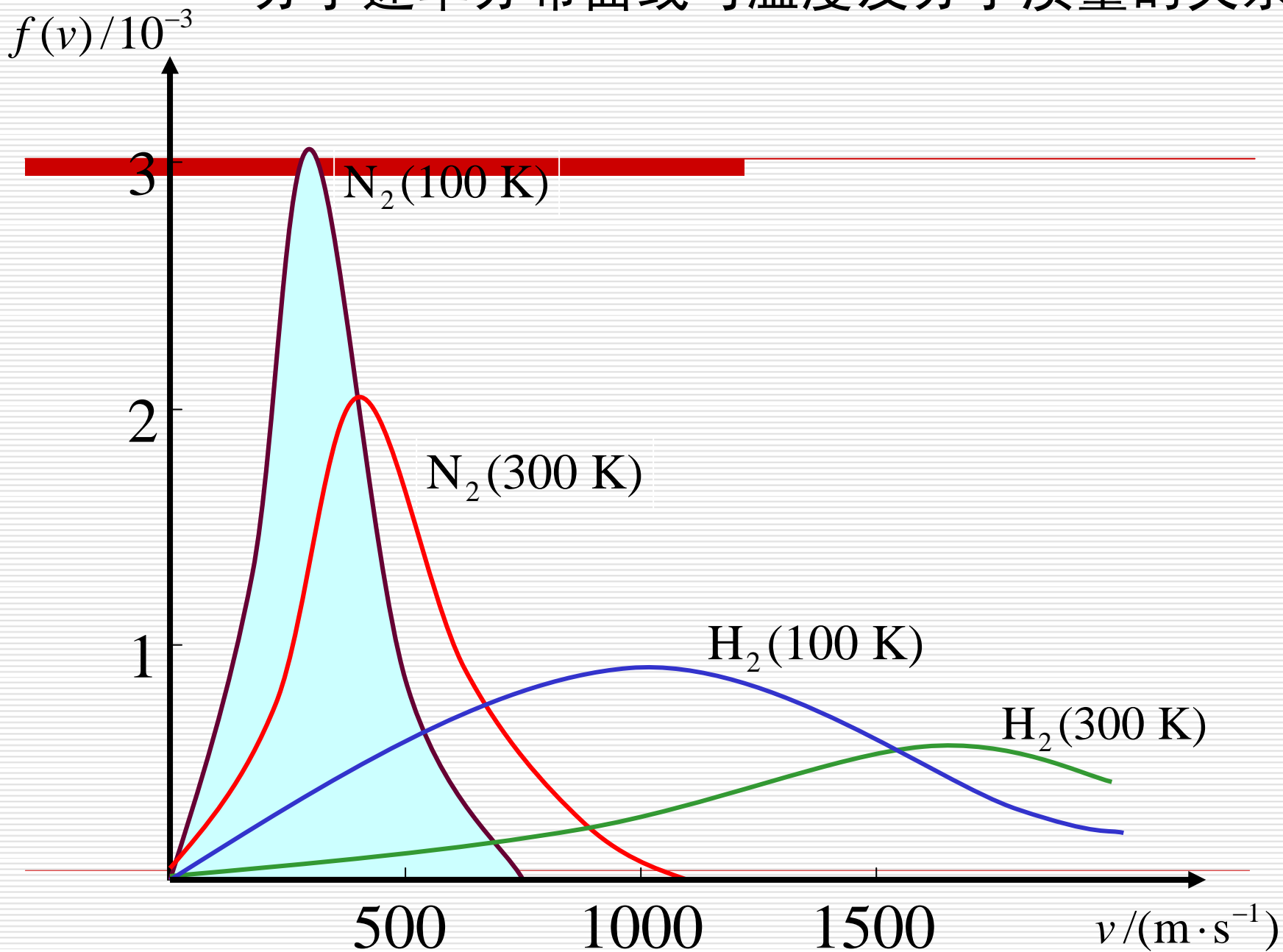
则 $dN_v \propto Ndv$ 或 $dN_v = Nf(v)dv$

$f(v)$ 称为分子分布函数，

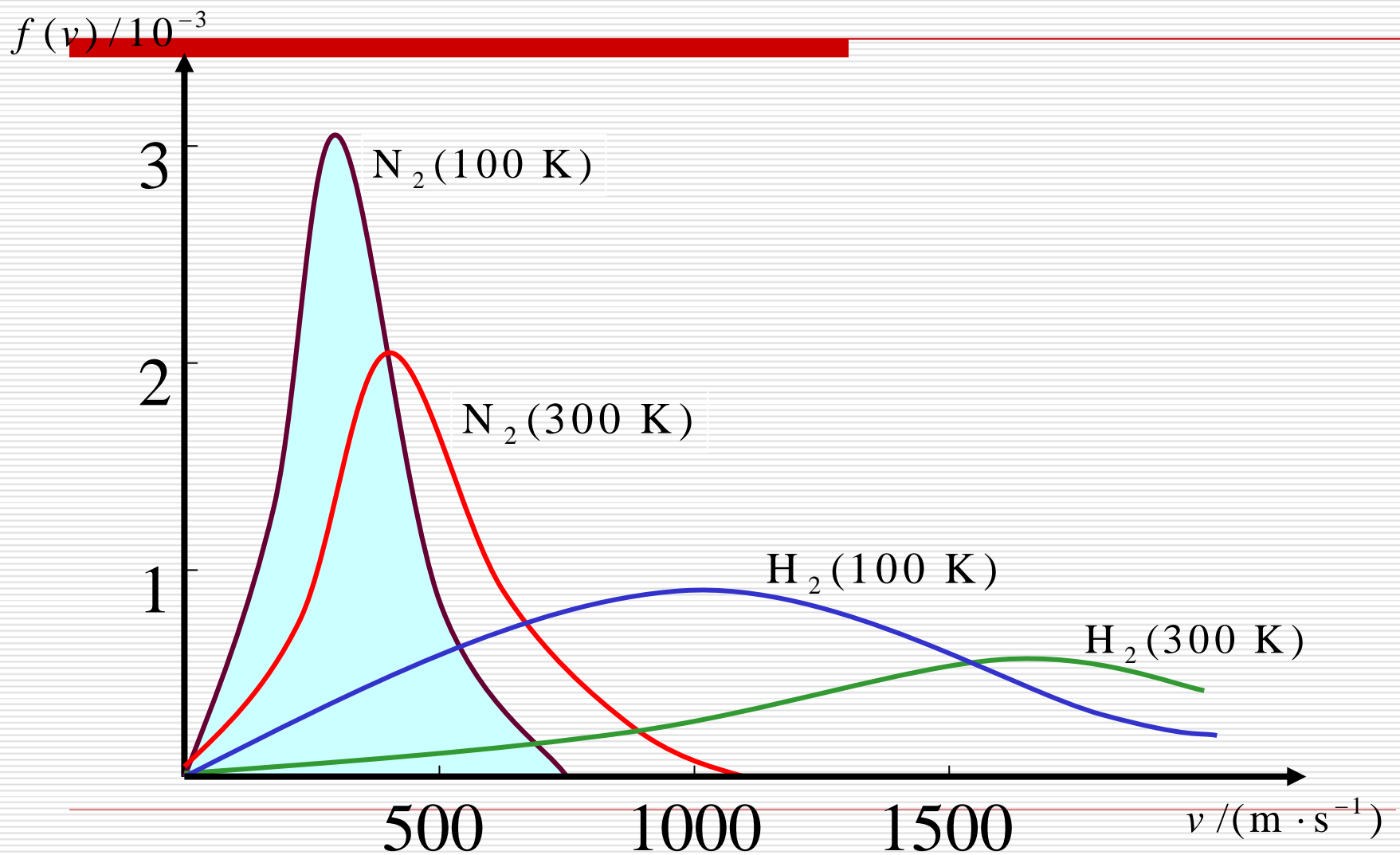
即速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子占总分子数的分数
Maxwell 证得

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp \left[\frac{-mv^2}{2kT} \right] v^2$$

分子速率分布曲线与温度及分子质量的关系



从图可知，**温度低**时分子速率分布较**集中**，**温度高**时分子速率分布较**宽**



分子速率的三个统计平均值——

最概然速率、数学平均速率与根均方速率

在Maxwell速率分布曲线上，最高点所对应的速率称为**最概然速率**

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \text{或} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

最概然速率与分子的质量或摩尔质量的平方根成反比

所有分子速率的数学平均值称为分子的
平均速率

$$v_a = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \dots}{N} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} = \frac{\int v_i dN_i}{N}$$
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1.5} \int_0^{\infty} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv$$

令：

$$x = \frac{mv^2}{2kT}$$

代入得：

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx$$

所有分子速率的数学平均值称为分子的

平均速率

根据定积分公式 $\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1$

所以 $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

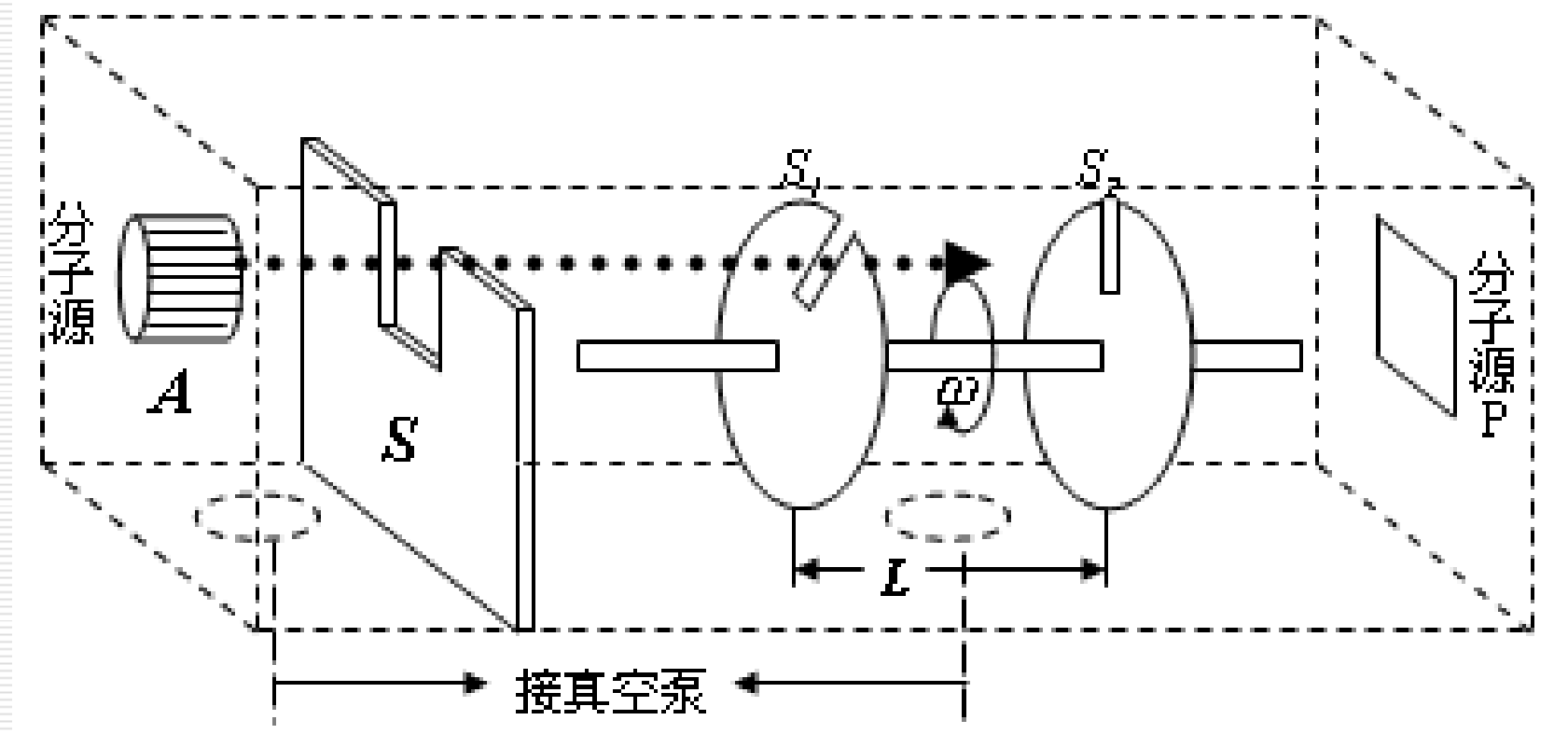
前已证明根均方速率为 $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

这三种速率之比为

$$v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$= 1 : 1.128 : 1.224$$

测定分子速率分布的分子射线束实验装置图



§ 1.5 分子平动能的分布

各分子的能量为 $E = \frac{1}{2}mv^2$ $dE = mv dv$

能量在 $E \sim (E + dE)$ 之间分子所占的分数为

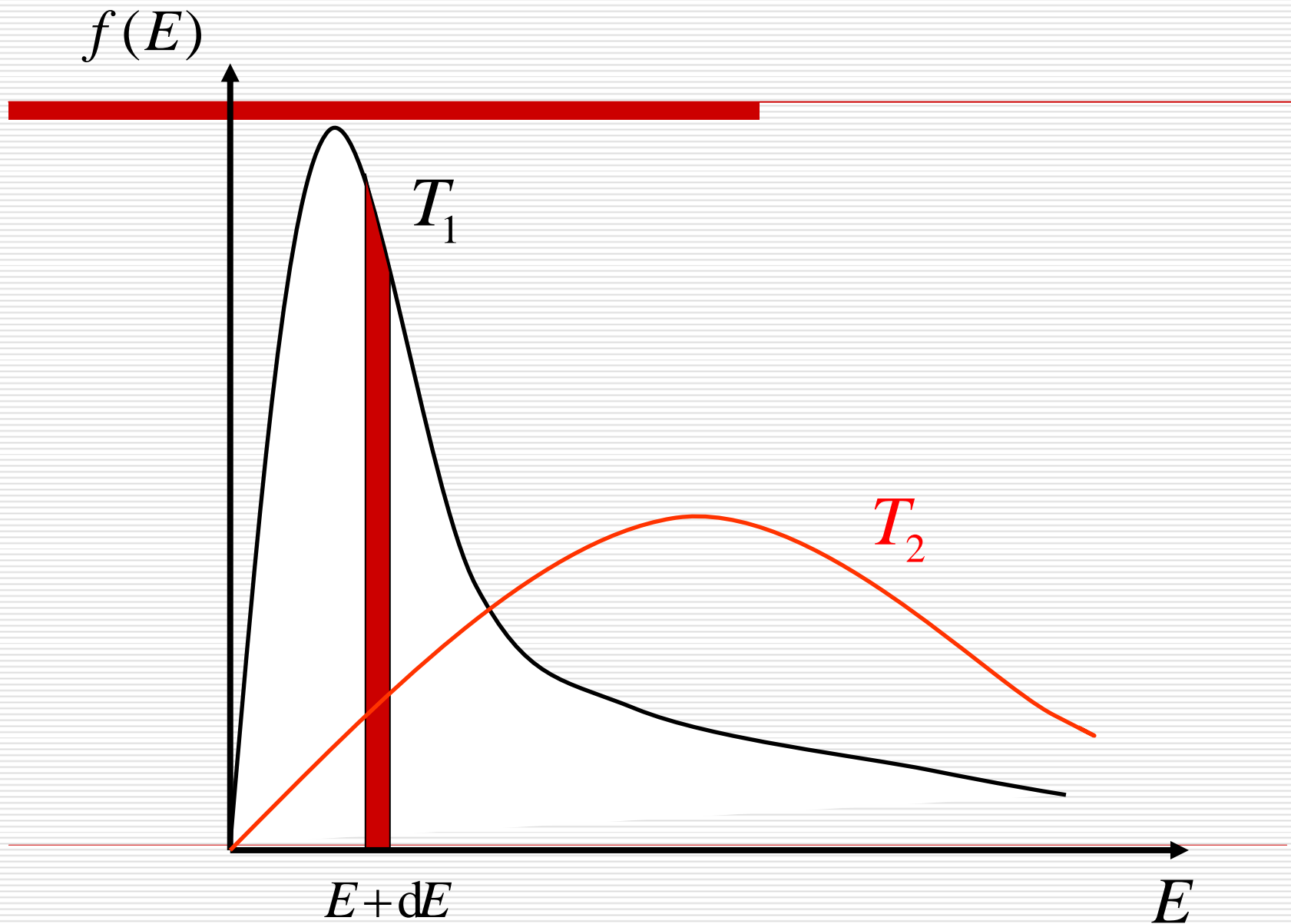
$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$= f(E) dE$$

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

$f(E)$ 称为能量分布函数

如以能量分布函数 $f(E)$ 对能量 E 作图，得



能量大于某定值 E_1 的分子的分数为

$$\int_{E_1}^{\infty} \frac{dN_E}{N} = \int_{E_1}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

用分步积分法得

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_1}{kT}} \left(\frac{E_1}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{kT}{2E_1} \right) - \left(\frac{kT}{2E_1} \right)^2 + 3 \left(\frac{kT}{2E_1} \right)^3 - \dots \right]$$

如果 $E_1 \ll kT$ ，只取第一项

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_1}{kT}} \left(\frac{E_1}{kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

这是三维空间的公式

能量大于某定值 E_1 的分子的分数为

设在平面上运动，则对于二维空间的公式为：

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

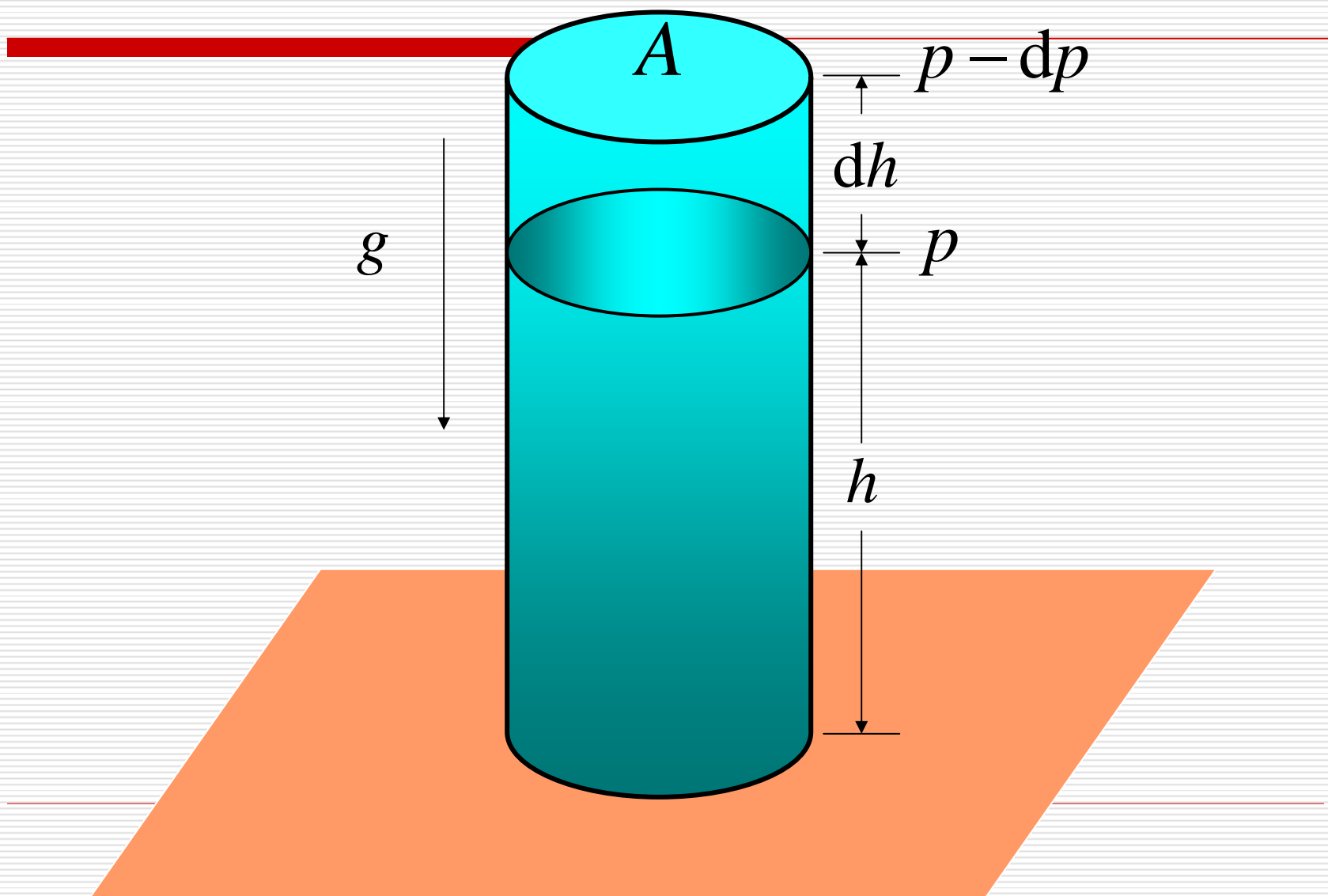
同理可得

$$\frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}}$$

代表能量超过 E_1 与能量超过 E_2 的分子数之比

§ 1.6 气体分子在重力场中的分布



§ 1.6 气体分子在重力场中的分布

不同高度两层的压差为

$$dp = -\rho g dh$$

设气体为理想气体 $\rho = \frac{Mp}{RT}$

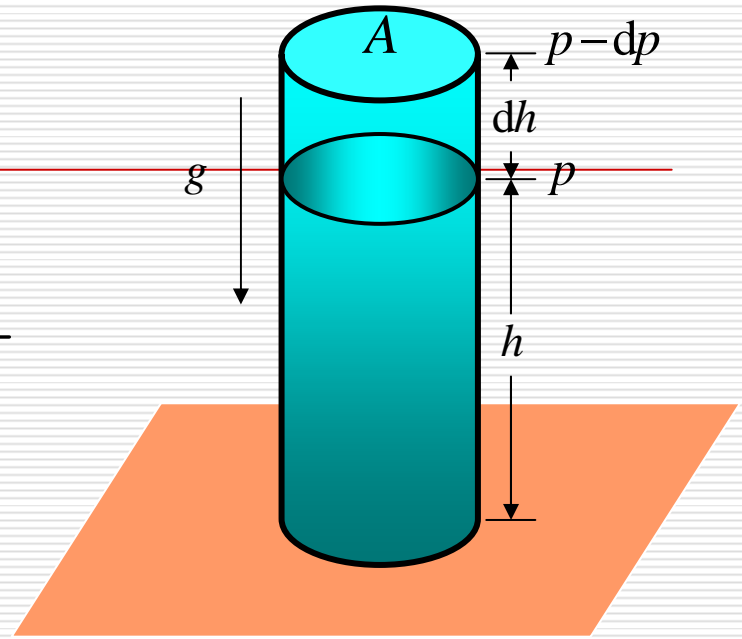
$$-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{RT} dh$$

$$\int_{p_0}^p -\frac{dp}{p} = \int_0^h \frac{Mg}{RT} dh$$

设温度保持不变，积分得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad \text{或} \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$



§ 1.6 气体分子在重力场中的分布

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

由于在同一温度下，密度与单位体积内分子数和压力成正比，所以有

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

同理可得

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad \text{或} \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

这就是分子在重力场中分布的 **Boltzmann公式**

§ 1.6 气体分子在重力场中的分布

悬浮微粒在重力场中的分布有类似的公式

设微粒所受的向下作用力为

$$mg - \rho_0 V g = m \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) g$$

令粒子考虑了浮力后的等效质量为 m^*

$$m^* = m \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

微粒所受的净的向下作用力为 $m^* g$

则粒子在重力场中分布的Boltzmann公式为

$$n = n(0) \exp\left(-\frac{m^* g h}{kT}\right)$$

§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程

分子的平均自由程

分子的互碰频率

分子与器壁的碰撞频率

§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程

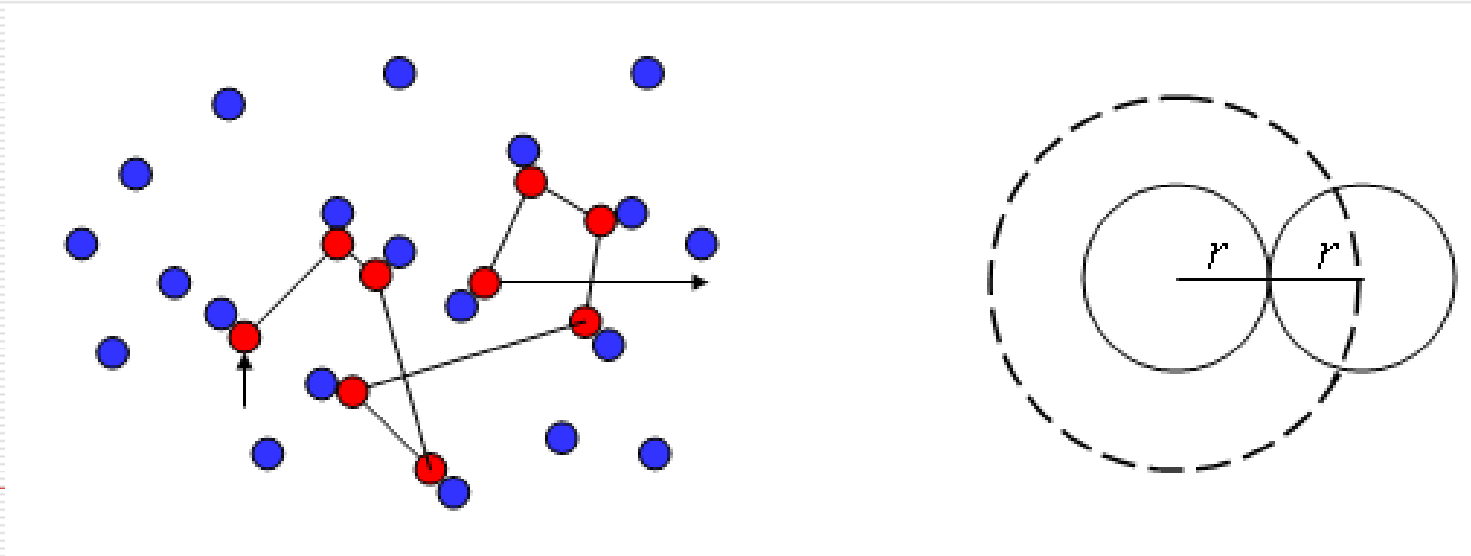
分子的平均自由程

$$\bar{l} = \frac{v_a}{z}$$

是分子每两次碰撞之间所经过路程的平均值

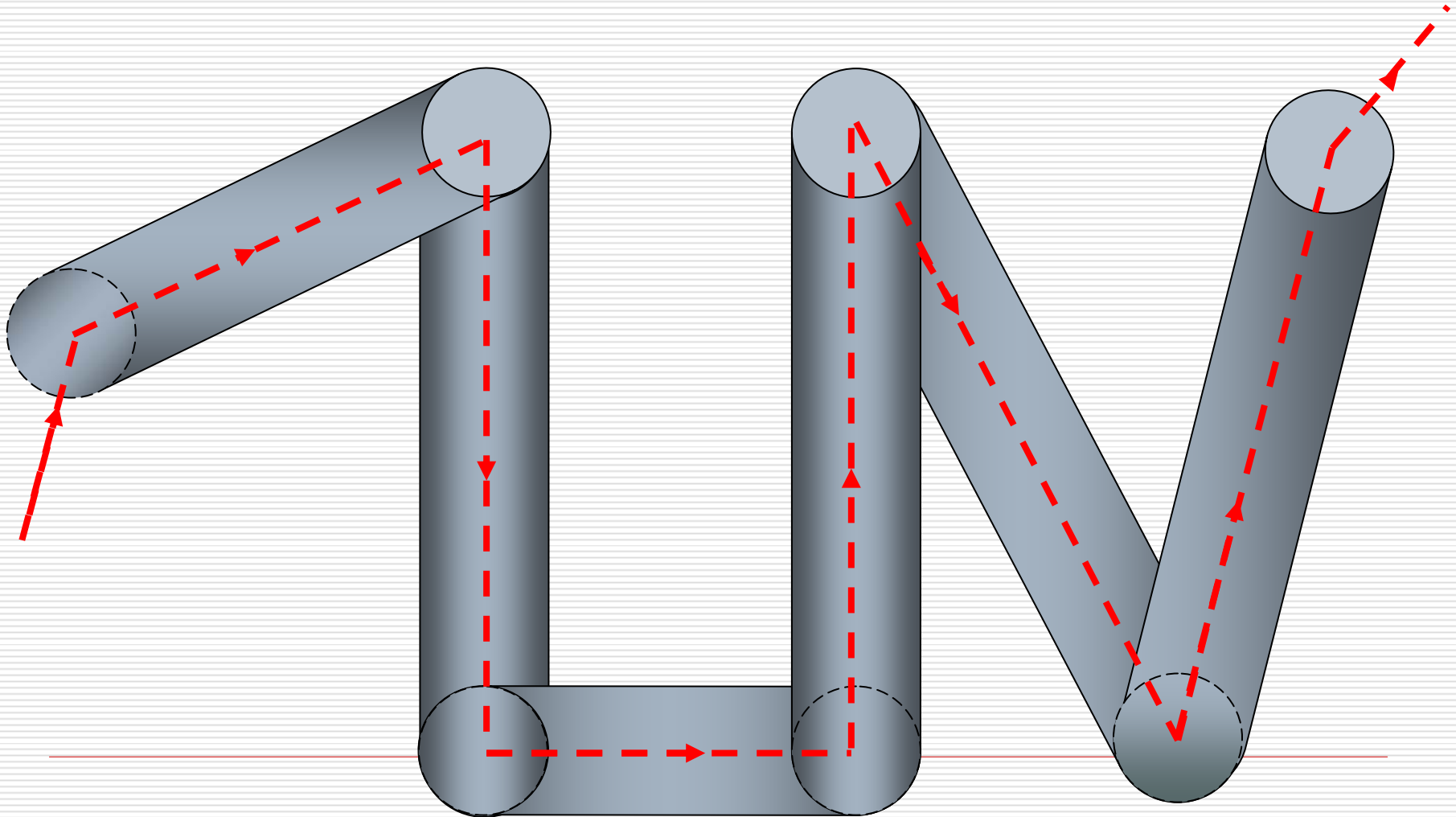
分子发生碰撞的有效半径 r 和直径 d

$$d = 2r$$



§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程

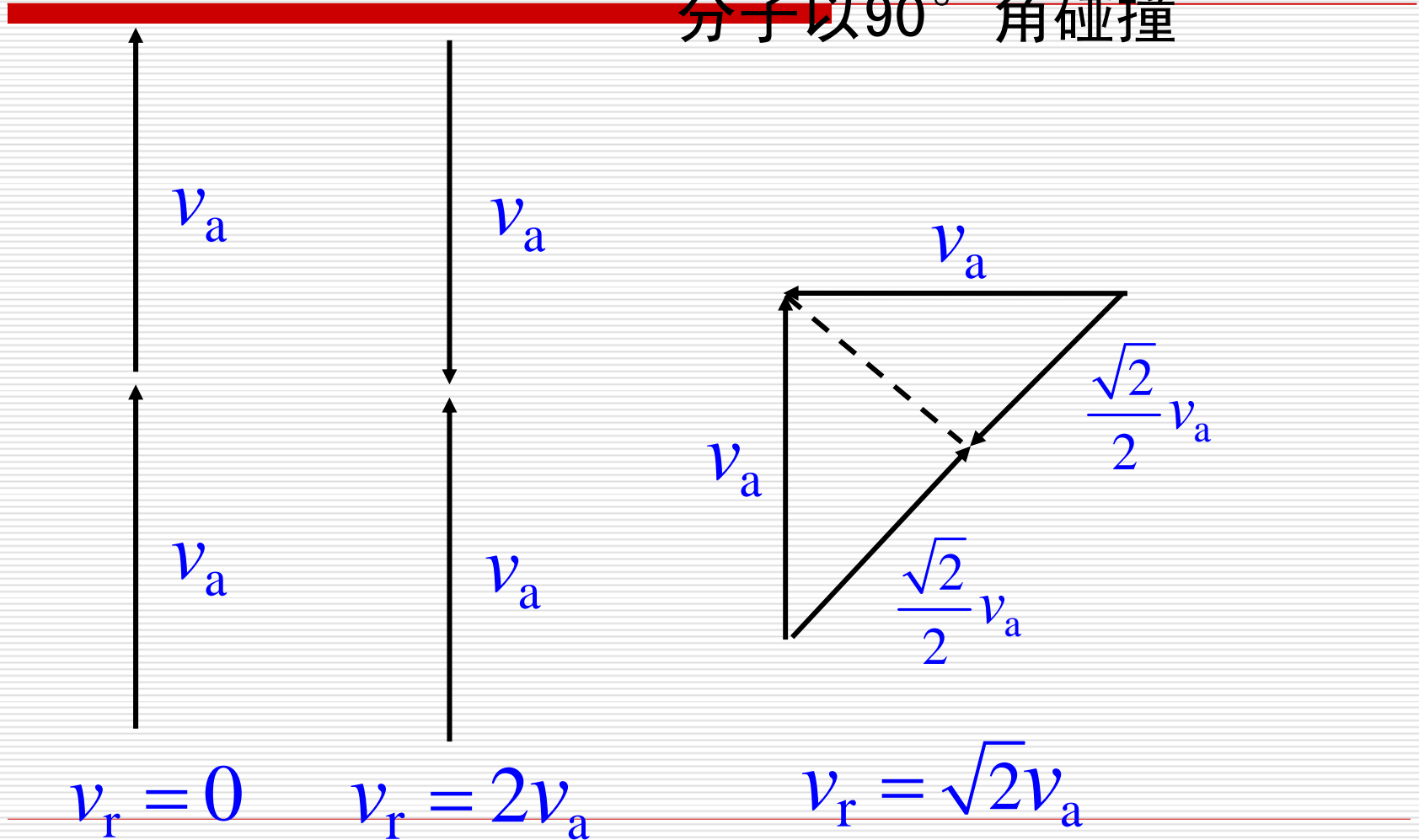
分子的运动轨迹和有效截面所掠过的距离示意图



分子的运动方向一致，其相对速度为零

分子的运动方向相反，其相对速度为 $2v_a$

分子以 90° 角碰撞



运动着的分子与其他分子在单位时间内碰撞次数

$$z' = \frac{v_a t \pi d^2 n}{t} = v_a \pi d^2 n$$

两个运动着的分子在单位时间内碰撞次数

$$z' = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n$$

$$\bar{l} = \frac{v_a}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$$

分子的互碰频率

$$z' = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n$$

$$z = \frac{1}{2} n z' = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 n^2 v_a$$

已知 $v_a = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} u$ $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

$$z = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} n^2 \pi d^2 u = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

不同分子的互碰频率

$$z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B$$

分子与器壁的碰撞频率

速率在 $v_x - v_x + dv_x$ 的分子数

$$dn(v_x) = nf(v_x)dv_x$$

已知 $f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}v_x^2\right]$

$$\bar{v}_x = \frac{\int_0^\infty v_x dn_{v_x}}{\int_0^\infty dn_{v_x}}$$

$$= \frac{\int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} v_x \exp\left(-\frac{m}{2kT}v_x^2\right) dv_x}{\int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v_x^2\right) dv_x}$$

$$\int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v_x^2\right) dv_x$$

分子与器壁的碰撞频率

$$\overline{v_x} = \frac{\int_0^{\infty} v_x dn_{v_x}}{\int_0^{\infty} dn_{v_x}} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

已知 $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 则 $\overline{v_x} = \frac{1}{2} v_a$

分子与器壁的碰撞频率为

$$z'' = \frac{\overline{v_x} dA \times \frac{n}{2}}{dA} = \frac{n}{2} \overline{v_x} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

分子与器壁的碰撞频率

$$z'' = \frac{\bar{v}_x dA \times \frac{n}{2}}{dA} = \frac{n}{2} \bar{v}_x = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

已知 $pV = NkT$ 或 $n = \frac{p}{kT}$

$$z'' = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$z = \frac{z''}{L} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

分子的隙流

气体分子通过小孔向外流出称为隙流

隙流速度为

$$v' = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

§ 1.8 实际气体

实际气体的行为

van der Waals 方程式

其他状态方程式

实际气体的行为

压缩因子的定义

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}$$

理想气体

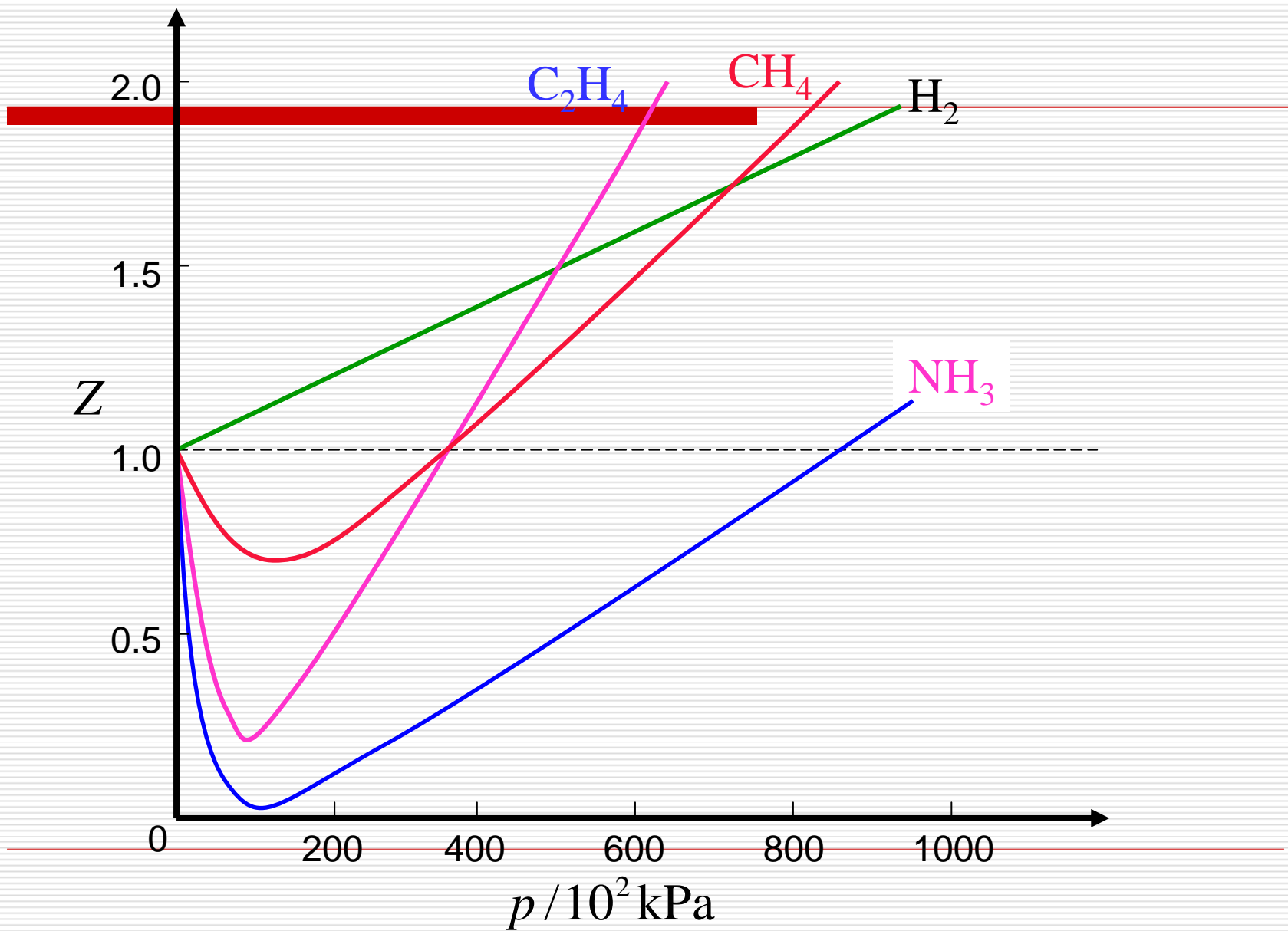
$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1$$

实际气体

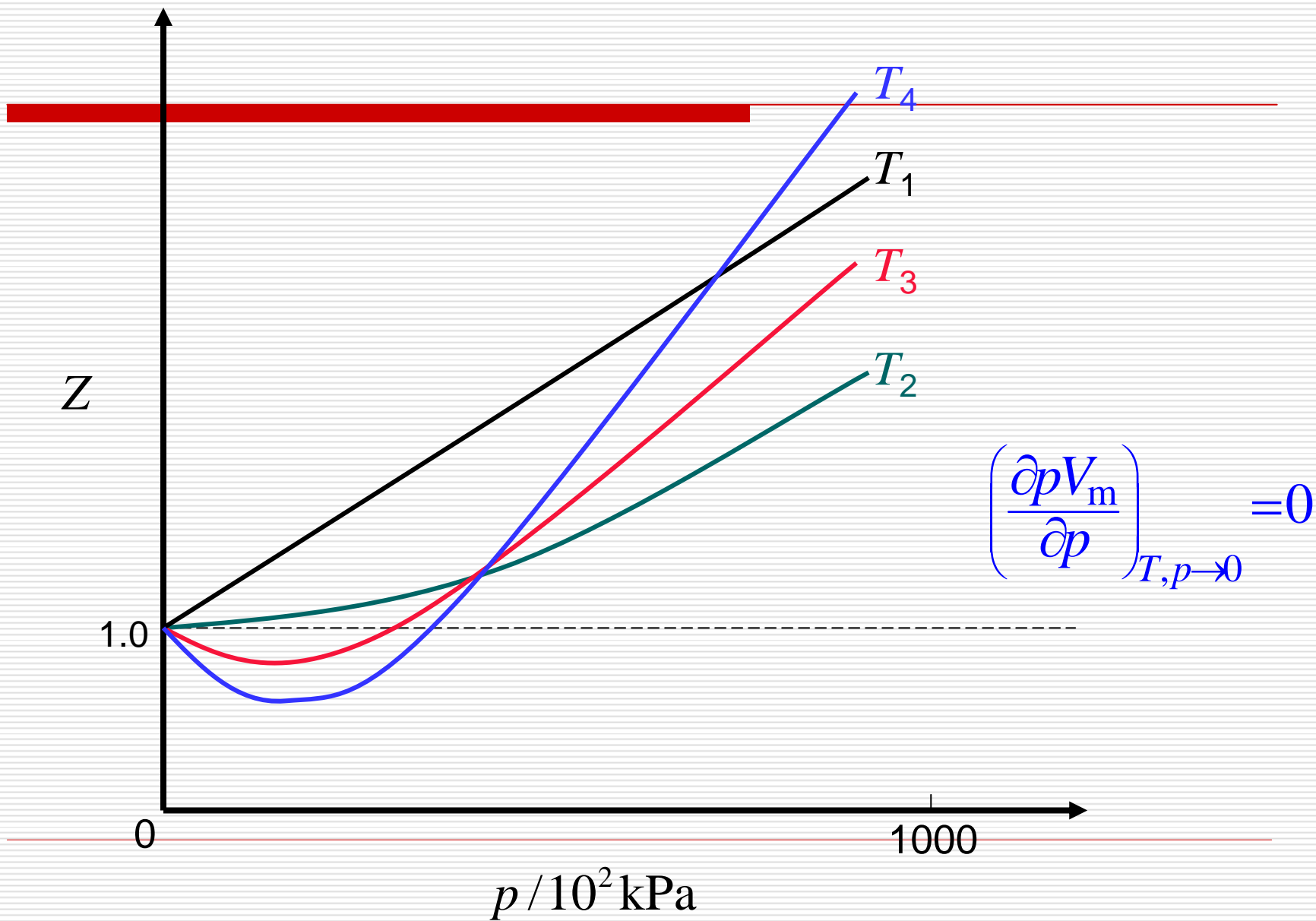
$$Z > 1 \quad pV_m > RT$$

$$Z < 1 \quad pV_m < RT$$

实际气体的压缩因子随压力的变化情况



氮气在不同温度下压缩因子随压力的变化情况



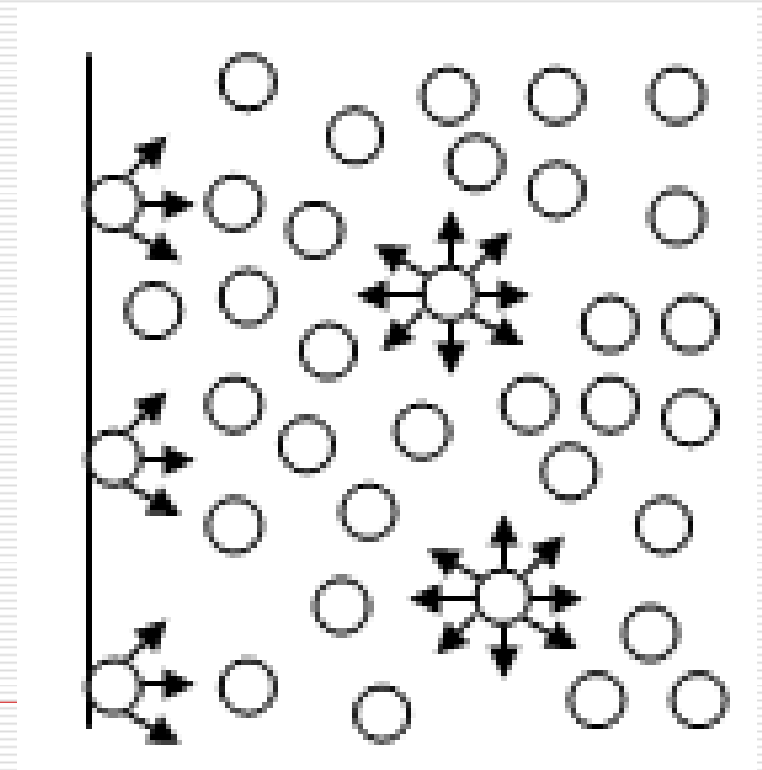
van der Waals 方程式

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

$$b = \frac{1}{2} \left(8L \times \frac{4}{3} \pi r^3\right) = 4L \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i$$

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2} \quad p_i = \frac{a}{V_m^2}$$



van der Waals 方程式

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

$$pV_m = RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

高温时，忽略分子间的引力（忽略含 a 的项）

$$pV_m = RT + bp \quad pV_m > RT$$

低温时，压力又比较低，忽略分子的体积(含 b 项)

$$pV_m = RT - \frac{a}{V_m} \quad pV_m < RT$$

当压力增加到一定程度后， b 的效应越来越显著，又将出现 $pV_m > RT$ 的情况。这就是在Boyle温度以下时， pV_m 的值会随压力先降低，然后升高。

求Boyle 温度

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

$$pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial pV_m}{\partial V_m} \right]_T \cdot \left[\frac{\partial V_m}{\partial p} \right]_T$$

$$= \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \cdot \left[\frac{\partial V_m}{\partial p} \right]_T = 0$$

$$RT_B = \frac{a}{b} \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)^2 \quad \frac{V_m - b}{V_m} \approx 1$$

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

其他状态方程

气体状态方程通式

$$f(T, V, p, n) = 0$$

常见气体状态方程

(1) $p = f(T, V, n)$ 显压型

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

(2) $V = f(T, p, n)$ 显容型

$$V = b - \frac{RT}{p} - \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T^n}$$

(3) $pV = A + Bp + Cp^2 + \dots$

$$pV = A' + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots$$

Virial型

式中 $A, B, C \dots, A', B', C' \dots$ 称为第一、第二、第三Virial系数

§ 1.9 气液间的转变——实际气体的等温线和液化过程

气体与液体的等温线

CO₂的 p — V — T 图，又称为CO₂的等温线

- (1) 图中在低温时，例如21.5℃的等温线，曲线分为三段
- (2) 当温度升到30.98℃时，等温线的水平部分缩成一点，出现拐点，称为临界点。在这温度以上无论加多大压力，气体均不能液化。
- (3) 在临界点以上，是气态的等温线，在高温或低压下，气体接近于理想气体。

§ 1.9 气液间的转变——实际气体的等温线和液化过程

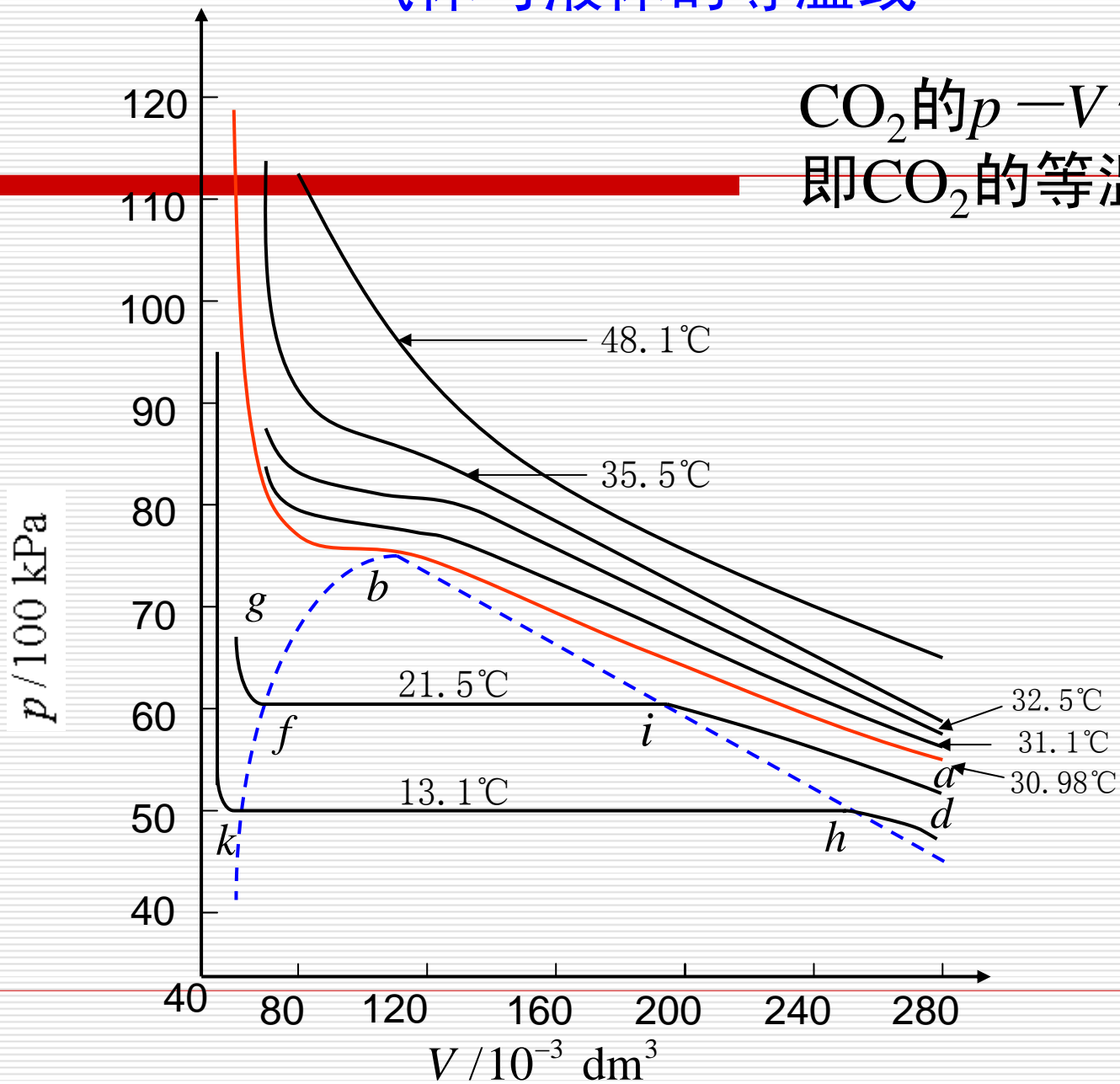
气体与液体的等温线

van der Waals 方程式的等温线

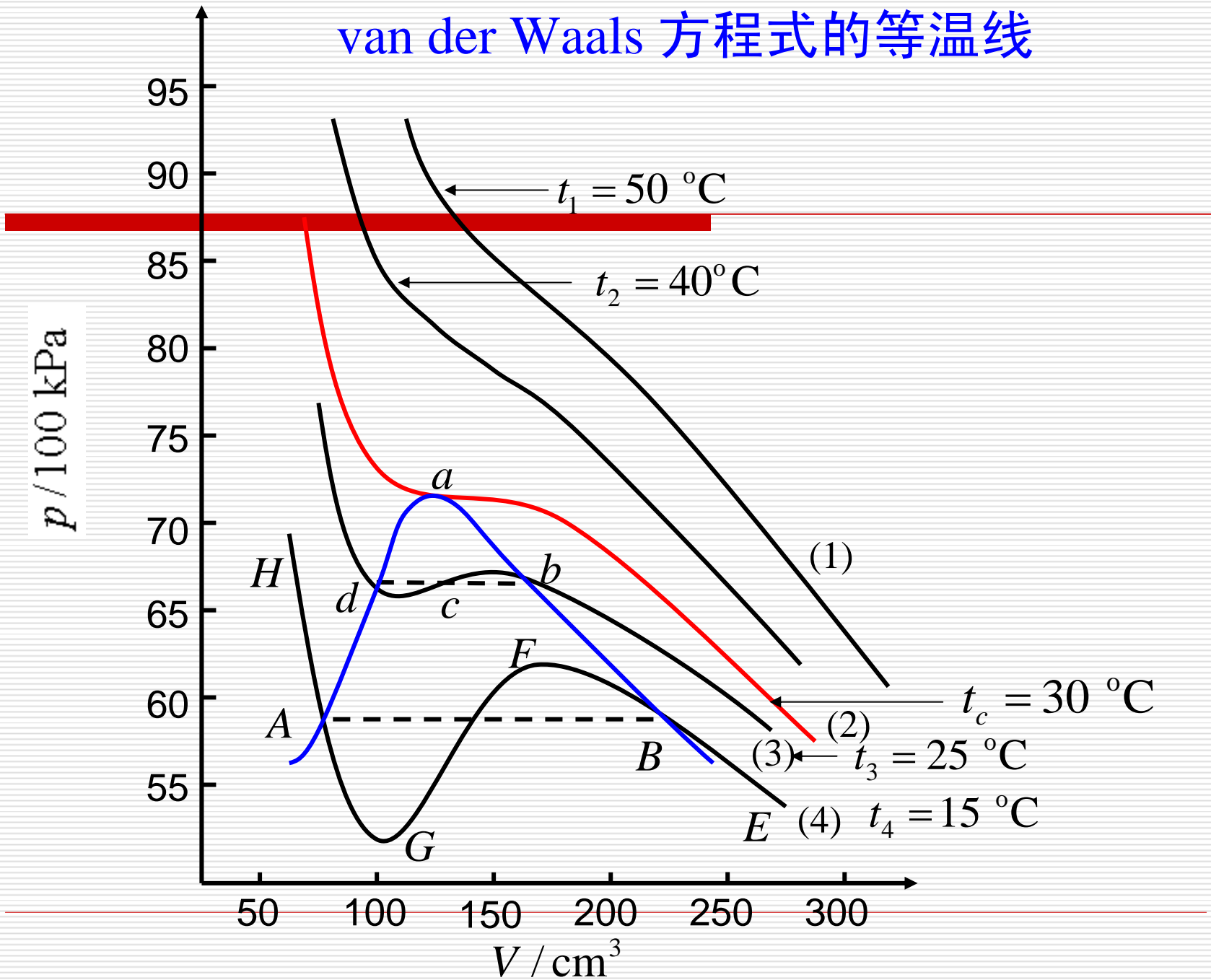
对比状态与对比状态定律

气体与液体的等温线

CO₂的 $p-V-T$ 图，
即CO₂的等温线



van der Waals 方程式的等温线



van der Waals 方程式的等温线

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

$$V_m^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

1. 曲线 (1) 在临界点以上，有一个实根两个虚根
2. 曲线 (2) 在临界点，有三个相等的实根
3. 曲线 (3) 在临界点以下，有三个数值不同的实根，如 b , c , d 点

处于 F 点的过饱和蒸气很不稳定，易凝结成液体，回到气-液平衡的状态。

van der Waals 方程式的等温线

临界点是极大点、极小点和转折点三点合一，有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

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

$$V_{m,c} = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c}$$

van der Waals 方程式的等温线

$$V_{m,c} = 3b$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$R = \frac{8 p_c V_{m,c}}{3 T_c}$$

$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

对比状态和对比状态定律

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8 p_c} \quad R = \frac{8 p_c V_{m,c}}{3 T_c}$$

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

$$\left(p + \frac{3 p_c V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left(V_m - \frac{V_{m,c}}{3} \right) = \frac{8 p_c V_{m,c}}{3 T_c} T$$

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3 V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8 T}{3 T_c}$$

对比状态和对比状态定律

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8T}{3T_c}$$

定义: $\pi = \frac{p}{p_c}$ $\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}$ $\tau = \frac{T}{T_c}$

代入上式, 得van der Waals 对比状态方程

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau$$

§ 1.10 压缩因子图——实际气体的有关计算

$$pV_m = ZRT \quad Z = \frac{pV_m}{RT}$$

对于理想气体，任何温度、压力下 $Z = 1$

对于非理想气体 $Z \neq 1$

$Z > 1$ 表示实际气体不易压缩

$Z < 1$ 表示实际气体极容易压缩

Z 被称为压缩因子， Z 的数值与温度、压力有关

不同气体在相同的对比状态下，压缩因子 Z 的数值大致相同

§ 1.10 压缩因子图——实际气体的有关计算

