

第一章 气 体

教学目的：

在先行课的基础上，使学生巩固和加深气体分子动理论、速率分布、能量分布、气体分子的几种性质和实际气体的行为等知识，让学生从微观的角度去思考问题，建立气体分子运动的微观图像。

教学要求：

使学生掌握气体分子动理论的一些基本概念，掌握气体分子运动的速率分布和能量分布，充分理解气体分子的几种性质及其应用，明确实际气体的行为及气体的液化条件。

教学重点和难点：

压力公式、几种速率、碰撞频率、能量分布、Van der Waals 方程和气体的液化是本章的重点和难点。

§ 1.1 气体分子动理论

1. 理想气体状态方程

从 Boyle and Charles' s law 经验定律得出：

$$PV=nRT$$

定义：在任何 T、P 下都符合 $PV=nRT$ 的气体称为理想气体。

说明：

(1) 理想气体微观模型：

- ① 忽略气体分子本身的体积，把它当作质点（在低压下分子之间距离大，分子本身体积与运动空间来说很小，可忽略）
- ② 忽略分子间之间的相互作用力，因为分子距离大，作用力可忽略。

(2) 理想气体实际上是不存在的，是假想的、理想化的。

引入理想气体概念：

- ① 理想气体只能看作实际气体在低压、高温时的一种极限情况，即压力越低，T 越高时，实际气体越接近于理想气体。

② 把理想气体得出的公式，加以修正，就可以得实际气体的公式。

(3) R (mol 气体常数)

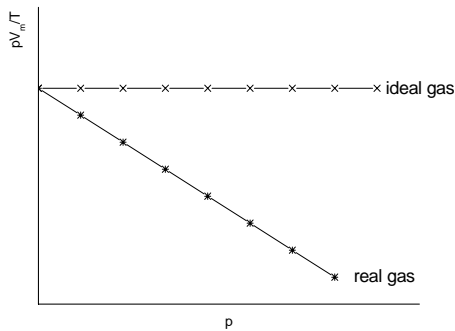
R 的测定：实际气体只有 P 很低时 (P→0) 才接近理想气体， $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV_m}{T} \right) = R$ ，但当 P

→0 时，V 很大，实验不易操作，采用外推法处理。

取 1mol (如 Ne, O₂, CO₂)

T 一定时，对理气， $PV_m = \text{常数}$ ，为一直线；实气 $\frac{pV_m}{T} \sim p$ ， PV_m 不恒定。

外推法 P→0， $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV_m}{T} \right) = R$



$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$PV = nRT, \quad PV_m = RT$$

$$\text{单位: } p \text{ pa, } V \text{ m}^3, \quad T = (273.15 + t) \text{ K}$$

(4) 理想气体状态方程的其它形式

$$\therefore n = \frac{N(\text{分子数})}{L(\text{Avogadro常数})}, \quad L = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\therefore pV = nRT = N \frac{R}{L} T = Nk_B T, \quad k_B = \frac{R}{L} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(k_B 称为 Boltzmann constant, 有时直接写成 k)

$$\text{又} \because n = \frac{W(\text{质量})}{M(\text{mol质量})}$$

$$\therefore pV = \frac{W}{M} RT \Rightarrow M = \frac{WRT}{pV}, \text{ 可测 } M$$

$$\text{又} \because \rho = \frac{W}{V}, M = \frac{\rho RT}{p} \text{ or } \rho = \frac{pM}{RT}, \text{ 求气体的密度。}$$

2. 气体分子动理论

自然科学一般研究方法：实验现象→感性认识→设计模型（假说、学说）→逻辑推理（公式推导）→结论→解释经验定律、预测其它结果→理论

遵循（从微观角度）：假设→推导→结论→解释

(1) 气体分子运动的微观模型

- ① 气体是大量分子的集合体。把气体分子当作质点来处理，即承认它的存在，又不承认它的存在。（即忽略气体本身的体积，忽略分子之间的相互作用力）
- ② 分子之间或分子与器壁的碰撞，完全是弹性碰撞。其特点只有能量交换，无能量损失。
- ③ 气体分子总是以极高的速度作无规则地运动，而均匀分布在整个容器中。所谓无规则运动是指所有分子在各个方向运动的几率相同。（具有统计力学的意义）就是沿各个方向运动的分子数目相等，分子速度在各个方向的分量的平均值也相等。

统计力学：研究大量微粒的热运动规律，不一一考虑个别粒子的运动，直接求算大量粒子运动的统计平均值。

如：一个无质量的方盒放在桌面上，不会自动运动的。说明盒内气体分子在各个方向运动的几率相等，分子速度在各个方向的分量平均值也相等。

(2) 基本公式—压力公式

① 结论

$$pV = \frac{1}{3} mNu^2$$

m——每个气体分子的质量

N——在 P、V 下的总分子数

u——根均方速率 (root mean square rate)

压力 (实际上为压强)

$$p = \frac{f(\text{力})}{dA(\text{面积})} = \frac{m \cdot a}{dA} = \frac{m \cdot \frac{du}{dt}}{dA} = \frac{d(mu)}{dAdt}$$

压力物理意义: 压力就是在单位时间, 大量气体分子在垂直方向上碰撞单位面积器壁所产生的动量变化。

② 公式推导

设: 体积为 V, 总分子数为 N, 每个分子质量为 m, 单位体积分子数 $n = \frac{N}{V}$ 。

i 将 N 个分子按速率大小分群, 每群分子的速率大小相等, 方向一致。

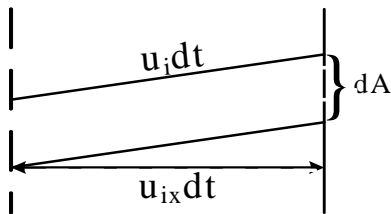
令单位体积中, 速度为 u_1 的分子数为 n_1

速度为 u_2 的分子数为 n_2

速度为 u_i 的分子数为 n_i

$$n_1 + n_2 + \cdots + n_i = \sum n_i = n$$

ii 若某一群分子以 u_{ix} 的速度沿 x 方向运动



dt 内对 dA 面积器壁垂直碰撞的分子数为

$$u_{ix} dt \cdot dA \cdot n_i$$

∴ i 群分子产生的动量为 $u_{ix} dt \cdot dA \cdot n_i \cdot m \cdot u_{ix}$

iii 冲击的总动量

$$\text{求和} \quad M_1 = \sum_{i=1}^g n_i \cdot u_{ix}^2 \cdot m \cdot dt \cdot dA$$

考虑到碰撞后发生散射，由原来的g群重新组合成g'群，

各群的标号：g+1, g+2, ...g+g'

$$\text{散射总动量: } M_2 = - \sum_{g+1}^{g+g'} n_i \cdot u_{ix}^2 \cdot m \cdot dt \cdot dA$$

$$\text{总动量变化: } dM = M_1 - M_2 = m \sum_{i=1}^{g+g'} n_i \cdot u_{ix}^2 \cdot dt \cdot dA$$

iv dt 内在 x 方向产生的压力

$$p_x = \frac{dM}{dt \cdot dA} = m \sum_i n_i \cdot u_{ix}^2$$

∴ u_{ix} 为 x 方向的某一群分子的速度，而根据 p 的统计意义，p 为大量分子的统计平均行为。

∴ x 方向上各个分子分速度平方的平均值 $\overline{u_x^2}$ ，即 $\overline{u_x^2}$ 代替 u_{ix}^2

$$\text{令 } \overline{u_x^2} = \frac{n_1 u_{1x}^2 + n_2 u_{2x}^2 + \dots + n_i u_{ix}^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} = \frac{\sum_i n_i u_{ix}^2}{n}$$

$$\therefore n \cdot \overline{u_x^2} = \sum_i n_i u_{ix}^2 \quad \text{代入 } p_x \text{ 公式}$$

$$\text{得 } p_x = m \cdot n \cdot \overline{u_x^2}$$

$$\text{同理 } p_y = m \cdot n \cdot \overline{u_y^2}$$

$$p_z = m \cdot n \cdot \overline{u_z^2}$$

v 分子在各个方向运动的几率相等，各方向压力一样

$$\therefore p_x = p_y = p_z = p$$

$$\text{故 } \overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2}$$

$$\text{一个分子 } u_i^2 = u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2 \quad (\text{矢量可分解})$$

$$\text{所有分子 } \sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{ix}^2 + \sum_i n_i u_{iy}^2 + \sum_i n_i u_{iz}^2 \quad (\text{均匀分布})$$

上式同除 n :
$$\frac{\sum_i n_i u_i^2}{n} = \frac{\sum_i n_i u_{ix}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{iy}^2}{n} + \frac{\sum_i n_i u_{iz}^2}{n}$$

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

把 $\overline{u^2} = \frac{\sum_i n_i u_i^2}{n}$ 两边同时开根号

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

$$\therefore \overline{u^2} = 3\overline{u_x^2}$$

$$\overline{u_x^2} = \frac{1}{3}\overline{u^2} = \frac{1}{3}u^2$$

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

$$\therefore n = \frac{N}{V} \quad \therefore pV = \frac{1}{3}N \cdot m \cdot u^2$$

(3) 压力的微观解释

$$\therefore \text{分子的平均平动能 } \overline{E_t} = \frac{1}{2}mu^2$$

$$\therefore p = \frac{1}{3}n \cdot m \cdot u^2 = \frac{2}{3}n \left(\frac{1}{2}mu^2 \right) = \frac{2}{3}n \cdot \overline{E_t} \quad \left(n = \frac{N}{V} \right)$$

p 取决于 n , $\overline{E_t}$: n 愈大, 单位时间碰撞器壁的分子数愈多, p 也愈大。

$\overline{E_t}$ 愈大, 分子的速度愈大, 碰撞强度愈大, p 也愈大。

说明: p 是大量分子碰撞器壁的统计平均值

对于一个分子而言, 每次碰撞, 碰在什么地方, 完全是偶然的, 间断的, 但对于大量分子碰撞却表现出一个稳定而持续的压力。

(4) 温度的统计概念

$$\therefore pV = \frac{2}{3}N \cdot \overline{E_t}, \quad pV = Nk_B T$$

$$\therefore \overline{E_t} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\text{对于 } 1\text{mol: } \overline{E_{t,m}} = \frac{3}{2} RT \quad (L \cdot k_B = R)$$

说明：① 理想气体分子的平均平动能只是温度的函数， $\overline{E_{t,m}} = f(T)$ 。只要温度一定， $\overline{E_{t,m}}$ 则是一个确定值。

② 理想气体分子的 $\overline{E_{t,m}}$ 与气体的种类无关。只要 T 相同，各种气体分子的 $\overline{E_{t,m}}$ 相等。

③ T 是大量分子的平均平动能的量度，具有统计行为。

更一般意义上说（考虑液、固体）：温度反映了物体内部质点无规则热运动的剧烈程度。T 越高，物体内部质点的热运动越剧烈。

④ 对于单原子分子， $\overline{E_{t,m}} = \frac{3}{2} RT$ 。因为理气被认为弹性质点，但对于多原子分子，除了平动以外，还有转动、振动等。这些运动的能量也与 T 有关。所以除了 $\overline{E_{t,m}}$ 考虑以外，还要考虑转动能、振动能。

3. 对几个经验定律的解释

(1) 玻义耳 (Boyle' s law)

定温下，一定量气体，其体积与压力成反比。

(N、T 一定， $p \propto \frac{1}{V}$ ，or $PV = \text{constant}$)

$$pV = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_t} = c \quad (\because T、N \text{ 一定，} \therefore \overline{E_t} \text{ 也一定，为常数})$$

(2) 查理定律 (Charle' s law)

定压下一定量气体，体积与 T 成正比 (N、P 一定， $V \propto T$ ， $V = C \cdot T$)

$$\because pV = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_t}, \quad \overline{E_t} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\therefore V = \frac{2}{3} \frac{N}{P} \overline{E_t} = \frac{N}{P} k_B \cdot T = c \cdot T \quad (P、N \text{ 一定，} k_B \text{ 为常数})$$

(3) 阿伏加德罗定律 (Avogadro' s law)

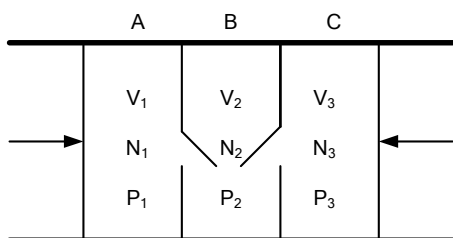
同 T 同 P 下，同体积的各种气体所含的分子数相同。

(4) 道尔顿 (Dalton) 分压定律

在恒压下，混合气体的总压力等于各个组分的分压之和。所谓分压是指在同温、同体积下，各组分单独存在的压力。

即： $p = p_1 + p_2 + \dots$ (p 为总压， p_1 、 p_2 为分压)

设： T 相同，A、B、C三种不反应气体， $V_1=V_2=V_3$



$$\text{混合前：分压 } p_1 = \frac{2 N_1}{3 V_1} \overline{E_1} ; \quad p_2 = \frac{2 N_2}{3 V_2} \overline{E_2} ; \quad p_3 = \frac{2 N_3}{3 V_3} \overline{E_3}$$

$$\text{混合后：总压 } p = \frac{2 N_{\text{总}}}{3 V_2} \overline{E_{\text{总}}}$$

$$N_{\text{总}} = N_1 + N_2 + N_3, \quad V_1 = V_2 = V_3$$

$$\text{恒 } T: \quad \overline{E_1} = \overline{E_2} = \overline{E_3} = \overline{E_{\text{总}}}$$

$$\therefore p = \frac{2 (N_1 + N_2 + N_3)}{3 V_2} \overline{E_{\text{总}}} = p_1 + p_2 + p_3$$

若任一气体分压除以总压

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{2 N_i}{3 V} \cdot \overline{E_i}}{\frac{2 N_{\text{总}}}{3 V} \cdot \overline{E_{\text{总}}}} = \frac{N_i}{N_{\text{总}}} = x_i \quad (\text{mol 分数})$$

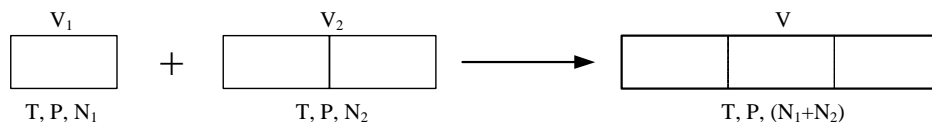
$$\therefore p_i = p x_i$$

(5) 阿马格 (Amagat) 分体积定律

在一定 T 、 P 下，混合气体的体积，等于各组分的分体积之和。所谓分体积是指同温同压下，各组分单独存在时所占据的体积。

即 $V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$

设：相同 T 、 P 下， A 、 B 气体体积分别为 V_1 、 V_2 。



$$\text{混合前: } V_1 = \frac{2}{3} \frac{N_1}{p} \cdot \overline{E_1} \quad V_2 = \frac{2}{3} \frac{N_2}{p} \cdot \overline{E_2}$$

$$\text{混合后: } V = \frac{2}{3} \frac{N_1 + N_2}{p} \cdot \overline{E_{\text{总}}}$$

$$T \text{ 相同, } p \text{ 相同, } \overline{E_1} = \overline{E_2} = \overline{E_{\text{总}}}$$

$$\therefore V = V_1 + V_2$$

$$\text{同理 } \frac{V_i}{V} = \frac{\frac{2}{3} \frac{N_i}{p} \cdot \overline{E_i}}{\frac{2}{3} \frac{N_{\text{总}}}{p} \cdot \overline{E_{\text{总}}}} = \frac{N_i}{N_{\text{总}}} = x_i$$

$$V_i = V x_i$$

§ 1.2 分子运动的速率分布

1. Maxwell 速率分布定律

无法知道分子具有某一速率的分子有多少？但可提出这样的问题：速率在某一间隔 ($v \sim v + dv$) 内的分子有多少？落在某一间隔的分子数为最多？它们的分布如何？找出这样的分布称速率分布。

设容器内有 N 个分子，速率在 $v \sim v + dv$ 间隔内的分子数为 dN ，

则 $\frac{dN}{N}$ 表示大量分子速率在 $v \sim v + dv$ 间隔之间的分子数占总分子数的分数（或几率）

又∵ dN 与 N 有关，又与 dv 有关（N 多，dV 大，dN 也多；dv 相同，v 不同，dN 也不同，说明 dN 与 v 有关）

∴ $dN \propto N \cdot dv$ （N 增加，dN 也增加； dv 增加，dN 也增加； dv 相同，v 不同，dN 也不同）

写成等式： $dN = f(v) \cdot N \cdot dv$

$f(v)$ 称为分布函数， $f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$

$f(v)$ 的物理意义：分子速率在 $v \sim v+1$ 之间的分子数占总分子数的分数（几率）

Maxwell 经典推导方法

(1) 基本假设

- ① 气体处于平衡态时，分子的速率分布与时间无关。
- ② 气体分子在各方向运动的几率相同，即分子各方向的速率分布相同。
- ③ 三维坐标的分速率分布彼此独立，互不相干。

即：分子在 x 方向的分布只与 x 方向的分速度 v_x 有关，与分速度 v_y ， v_z 无关。

(2) 结论

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 \cdot dv$$

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2$$

说明：① M-B 速率分布适用于热平衡系统。

即：系统各部分温度相等，或者系统温度不随时间而变化。

② 上式是三维空间速率分布方程

对于二维空间 $\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v \cdot dv$

一维空间 $\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dv$

2. 速率分布图形

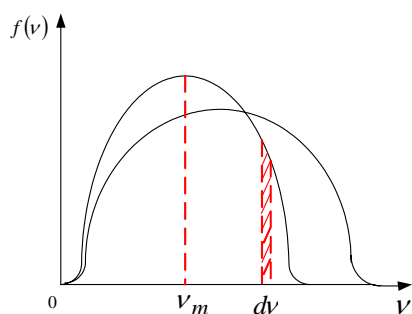
用 $f(v) \sim v$ 作图

从三维公式可知: $v \rightarrow 0$ 时, $f(v) \rightarrow 0$

$v \rightarrow \infty$ 时, 由指数项决定, $e^{-\infty} \rightarrow 0, f(v) \rightarrow 0$

$\therefore f(v) \sim v$ 图形要出现最高点

即: 两头小, 中间大, 分子速率很小或很大的分子占总分子数很小。



① 曲线上最高点: 表示速率为 v_m 的分子数占总分子数的分数最大。

$\therefore v_m$ 称为最概然速率 (最可几速率)

② 温度升高, 曲线的高峰下降而平坦。说明速率大的分子数增多, 但总面积不变 (积分为 1)。

3. 几种速率

(1) 最概然速率 (most probable rate)

最高点: $\frac{df(v)}{dv} = 0$, 极值

$$\therefore f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

$$\therefore \frac{df(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \left[2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} + v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left(-\frac{2mv}{2kT} \right) \right]$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \left[v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) \right] = 0$$

$$\therefore \text{只有 } 2 - \frac{mv^2}{kT} = 0$$

$$\therefore v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

v_m 与 $M^{1/2}$ 成正比，同 T、M 小， v_m 大。

(2) 数学平均速率 (v_a) (mathematical average rate)

定义： v_a 就是所有分子速率的数学平均值，若具有 v_1 速率的分子有 N_1 个，具有 v_2 速率的分子有 N_2 个，余类推。

$$v_a = \frac{v_1 N_1 + v_2 N_2 + \dots}{N} \quad \text{由于分子很多，它们的速率可认为是连续的，可用积分。}$$

$$\begin{aligned} v_a &= \int_0^{\infty} \frac{v dN}{N} = \int_0^{\infty} v \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad \left(\because \int_0^{\infty} e^{-ax^2} \cdot x^3 dx = \frac{1}{2a^2} \right) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \cdot \frac{1}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

$$\therefore v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

(3) 根均方速率 (u) (root mean square rate)

$$\therefore \text{平均平动能 } \overline{E_t} = \frac{3}{2} kT, \text{ 而 } \overline{E_t} = \frac{1}{2} mu^2, \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} mu^2$$

$$\therefore u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

说明：① $v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{M}} : \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1 : 1.128 : 1.224$ ， $u > v_a > v_m$

② 计算分子的平均能时用根均方速率 u ，计算分子运动的平均距离时用数学平均速率 v_a ，计算分子的速率分布时用最概然速率 v_m 。

③ 单位：M ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)，R ($8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)，速率 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

若用 $m = \frac{M}{L} \text{kg}$ (m 是一个粒子的质量)， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

§ 1.3 气体分子的能量分布

1. 分子平动能的分布

(1) 能量分布函数

$$\text{三维 } \frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \quad \left(\because E = \frac{1}{2}mv^2, \therefore dE = mv dv, \therefore dv = \frac{dE}{mv} \right)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-E/kT} \cdot \left(\frac{mv^2}{2} \right)^{1/2} \cdot \frac{mv}{2} \cdot \frac{dE}{mv}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{1/2} \cdot dE$$

$$\therefore f(E) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{1/2} \text{—— } f(E) \text{ 能量分布函数：分子能量为}$$

$E \sim E+1$ 之间的分子数占总分子数的分数（几率）

同理二维：

$$\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v dv \quad \left(E = \frac{mv^2}{2}, dv = \frac{dE}{mv} \right)$$

$$= \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot mv \cdot \frac{dE}{mv} = \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot dE$$

$$f(E) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dE} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{E}{kT}}$$

(2) 求能量大于某一定值 (E_i) 的分子百分数 (即 $E_i \rightarrow \infty$ 积分)

$$\text{三维: } \int \frac{dN_E}{N} = \int_E^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{1/2} \cdot dE$$

$$\text{令 } x^2 = \frac{E}{kT}, \text{ 则 } E = x^2 \cdot kT \quad (E^{1/2} = \sqrt{kT} \cdot x, \quad dE = kTd(x^2))$$

$$\int \frac{dN_E}{N} = \int_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-x^2} \cdot (kT)^{1/2} \cdot x \cdot kTd(x^2)$$

$$= \int_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-x^2} \cdot x dx^2 \quad (\because e^{-x^2} dx^2 = -d(e^{-x^2}))$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty x d(e^{-x^2})$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[x \cdot e^{-x^2} \Big|_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty - \int_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty e^{-x^2} dx \right]$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[-\left(\frac{E}{kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \right] + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{E}{kT}}}^\infty e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{E}{kT} \right)^{1/2} \left[1 + \left(\frac{kT}{2E} \right) - \left(\frac{kT}{2E} \right)^2 + \dots \right]$$

$$\therefore \frac{N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \left(\frac{E}{kT} \right)^{1/2}$$

物理意义: 分子能量大于等于 E_i 的分子数占总分子数的分数。

$$\text{二维: } \int \frac{dN_E}{N} = \int_E^\infty \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

$$\frac{N_E}{N} = e^{-\frac{E}{kT}}$$

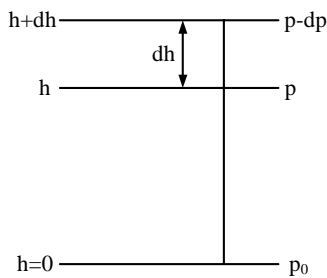
如：同温下，能量超过 E_2 与能量超过 E_1 分子数的比值。

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

2. 气体分子在重力场中的分布

气体分子受两种相互作用，分子热运动——力求分子均匀分布；重力场作用——力求分子聚集往下沉。考虑气体P随h的分布：

h 与 h+dh 处两层压力差



$$dp = -\rho g dh \quad (g \text{ 为重力加速度, } 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{---①}$$

$$\text{设气体为理气, } \rho = \frac{MP}{RT} \quad \text{---②}$$

$$\text{②代入① } \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{Mg}{RT} dh$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}, \quad p = p_0 \cdot e^{-\frac{Mgh}{RT}} = p_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

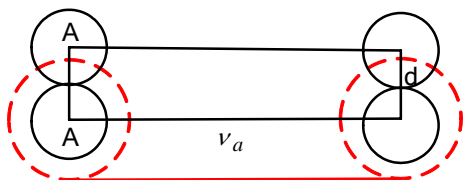
在同一温度，同一种气体

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n}{n_0} \quad \therefore \rho = \rho_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

§ 1.4 气体分子的几种性质

1. 分子间的碰撞频率

(1) 同种分子的碰撞频率 (Z_{AA})



2 个 A 分子, 单位体积分子数 $n = \frac{N}{V}$

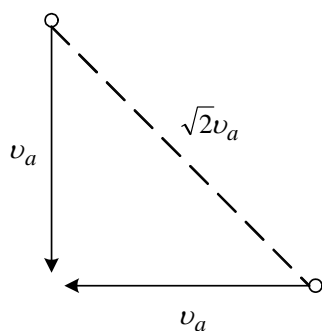
速率为 v_a (数学平均速率)

d_A 为 A 分子的直径 $d_{AA} = \left(\frac{d_A + d_A}{2} \right)$ (有效直径)

先设: 一个分子来碰, 其他分子不动

碰撞次数 $Z = \pi \cdot d_{AA}^2 \cdot v_a \cdot n$

其他分子都在动, 应该用相对速率 (v_r) 来代替 v_a



一个 A 分子碰其他动的分子的碰撞次数

$Z' = \pi \cdot d_{AA}^2 \cdot \sqrt{2}v_a \cdot n$

同种分子的互碰频率

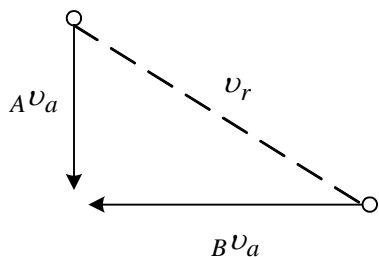
$Z_{AA} = \frac{1}{2} Z' \cdot n = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot d_{AA}^2 \cdot n^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

(2) 不同种分子的 Z_{AB}

A、B 分子 $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$

A 分子运动, B 分子不动 $Z = \pi \cdot d_{AB}^2 \cdot v_a \cdot n_B$

A、B 分子都在运动 (一个 A 分子与 B 分子碰) $Z'_{AB} = \pi \cdot d_{AB}^2 \cdot v_r \cdot n_B$



$$v_r = \sqrt{A v_a^2 + B v_a^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi u}} \quad \left(u = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \right)$$

A、B 分子互碰

$$Z_{AB} = Z' \cdot n_A = \pi \cdot d_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi u}} \cdot n_A \cdot n_B$$

便于记忆:

$$\text{通式: } Z = \pi \cdot \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi u}} \cdot n_A \cdot n_B \cdot \frac{1}{g} \quad (g: \text{同种分子 } g=2; \text{不同分子 } g=1)$$

影响 Z 的因素及程度 (从上式可看出)

① d 越大, Z ↑; 但 d 大, M 也大, 可抵消一部分, 故 d、M 对 Z 影响较小。

② $Z \propto \sqrt{T}$, 影响并不显著。

③ $Z \propto n^2$, n 对 Z 影响最大, $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$, ∴ p 影响最大。影响程度: p 最大, T 次之,

d、M 较小。

2. 平均自由程 (mean free path)

定义: 分子每两次连续碰撞之间所经过的平均路程 (\bar{l})

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

∴单位时间内的一个分子平均速率为 v_a ，与其它分子相碰的次数为 Z'

∴ \bar{l} 是一个统计平均值

$$\therefore n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

$$\therefore \bar{l} = \frac{0.707kT}{\pi d^2 p}, \quad \bar{l} \text{ 与 } p \text{ 成反比, 与 } T \text{ 成正比。}$$

3. 分子与器壁的碰撞

(1) 分子与器壁的碰撞

∴只有 $\overline{v_x}$ 为正值的分子可能与 dA 碰撞

$$\therefore \text{单位时间内, 与 } dA \text{ 面碰撞的分子数} = \overline{v_x} \cdot dA \cdot \frac{n}{2}$$

单位时间, 分子与单位面积的碰撞频率 (总分子数)

$$z'' = \frac{\overline{v_x} \cdot dA \cdot \frac{n}{2}}{dA} = \overline{v_x} \cdot \frac{n}{2}$$

求 $\overline{v_x}$ (一维与 v_a 的求法一样, 只是一维)

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &= \frac{\int_0^{\infty} v_x dn_x}{\int_0^{\infty} dn_x} = \frac{\int_0^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x}{\int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} v_x \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad \left(\because \int_0^{\infty} e^{-ax^2} \cdot x dx = \frac{1}{2a}, \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} \cdot dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) \end{aligned}$$

$$\therefore v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \therefore \overline{v_x} = \frac{1}{2} v_a$$

$$\therefore z'' = \overline{v_x} \cdot \frac{n}{2} = \frac{n}{4} \cdot v_a = n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\therefore n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

$$\therefore z'' = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

若单位时间、碰撞单位面积器壁的分子数以 mol 计，

$$z = \frac{z''}{L} = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (L \cdot m = M, L \cdot k = R)$$

(2) 分子的隙流 (effusion)

在器壁上开 dA 的小孔，碰到 dA 的分子都能流出，那么气体分子通过小孔向外流出称为隙流， z'' 就是隙流速度。

(dA 孔要小，防止在孔中互碰；容器要大，以保持体系内部气体基本不变)

$$v' = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad \text{——隙流速度}$$

$$\text{在一定 } T、P \text{ 时， } v' = \sqrt{\frac{1}{M}}, \quad \frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \text{——隙流定律}$$

隙流定律可以用来求气体的摩尔质量。例如，先测定两种气体的隙流速度的比值，若其中一种气体的摩尔质量是已知的，就能根据上式求出另一种气体的摩尔质量。

§ 1.5 实际气体

1. 实际气体的行为

(1) 实气与理气的偏差

理气	实气
①忽略分子本身体积, v_m 为分子活动空间	气体分子本身体积不能忽略, $v_m - b$ 才表示分子自由活动空间
②忽略分子间作用力	有作用力 (应加上 a)
③ $pV_m = RT$	$pV_m \neq RT$

用最简单方法 $pV_m = zRT$, z 压缩因子 (compressibility factor)

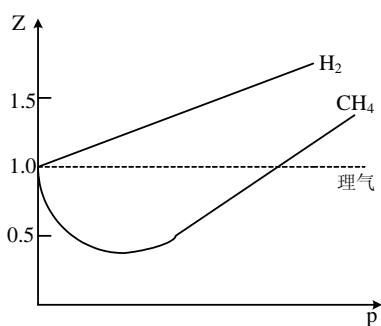
$z = \frac{pV_m}{RT}$, 若 $z=1$ 为理想气体;

$z \neq 1 \left\{ \begin{array}{l} z > 1, pV_m > RT, \text{说明实气难压缩} \\ z < 1, pV_m < RT, \text{说明实气易压缩} \end{array} \right\}$ z 称压缩因子的由来

$\therefore z$ 体现气体压缩的难易程度。

(2) $z \sim p$ 曲线 (等温线)

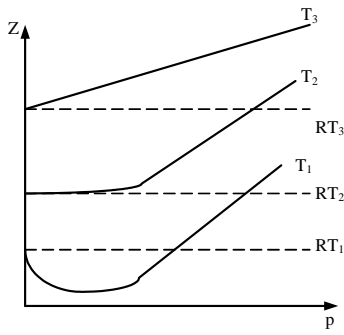
不同气体 (等温线)



H_2 : z 随 p 增加而单调增加 (若再降低 T , 也会出现最低点)

CH_4 : $p \uparrow, z \downarrow$, 最低点, $p \uparrow \uparrow, z \uparrow$

同种气体 (不同 T 时 $z \sim p$ 曲线)



$$T_3 > T_2 > T_1$$

(任何实气在不同 T 都会出现如右图)

T_2 线: (开始出现水平线, 即 $z=1$)

$$\text{即 } \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T, p \rightarrow 0} = 0, \text{ 此时 } T \text{ 称 } T_B \text{ (Boyle 温度)}$$

$$\therefore \text{在 } T_B \begin{cases} p \rightarrow 0, pV_m = RT \\ p \text{ 较大}, pV_m > RT \end{cases}$$

T_3 线: $T > T_B$, 则 $pV_m > RT$

$$T_1 \text{线: } T < T_B, \begin{cases} p \uparrow, pV_m < RT, \text{ 分子间引力为主,} \\ \text{出现最低点,} \\ p \uparrow \uparrow, pV_m < RT, \text{ 分子间斥力为主.} \end{cases}$$

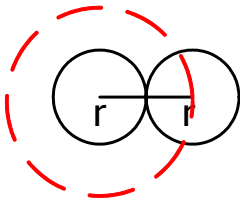
\therefore 当气体温度高于 T_B 时, 气体可压缩性小, 难以液化。

2. Van der Waals 方程

目前描述实气的状态方程有 200 多种, 可分为两类: 第一类, 考虑物质的结构。如范氏方程, 物理意义明确, 具有普遍性, 但参数由实验确定; 第二类, 经验式、半经验式。适用于特定气体, 工业上常使用。

(1) Van der Waals 方程

① 体积修正项



理想气体： v_m 指 1mol 分子活动的空间。

实际气体： $v_m - b$ 指 1mol 分子活动的空间。

b ：1mol 气体分子本身占有的体积，相当于 1mol 气体分子真实体积的 4 倍。

为何 4 倍？

设分子半径 r ，两个质心间的最短距离为 $2r$

$$\text{球形“禁区”体积} = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

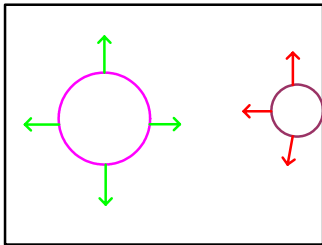
$$\text{每个分子的“禁区”体积} = \frac{1}{2} \times 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (\text{禁区为 2 个分子共有})$$

$$1\text{mol 气体分子“禁区”体积 } b = 4 \cdot L \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

$\therefore b$ 相当于 1mol 气体分子真实体积的 4 倍，故

$$p(V_m - b) = RT$$

②分子间引力修正项



内部分子：各方向的引力可互相抵消，处于平衡状态；

表面分子：内部分子对它吸引，使表面分子向后拉回，这种作用力称 p_i 内压力 (internal pressure)

由于 p_i 作用，必然降低分子对器壁的碰撞，所以实气压力要比理气压力小。

$$p_{\text{理}} = p + p_i$$

讨论 p_i , p_i 与内部分子数及表面分子数有关。

$$\therefore p_i \propto N^2$$

$$\therefore N \propto \rho \text{ 而 } \rho \propto \frac{1}{V_m}$$

$$\therefore p_i \propto \frac{1}{V_m^2} \text{ or } p_i = \frac{a}{V_m^2} \text{ (a 与分子间引力、种类有关。a 表明分子间相互作用力的强弱, a 值小, 相互作用力小)}$$

弱, a 值小, 相互作用力小)

\therefore 只考虑分子间相互作用力 (不考虑体积)

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

③两者都考虑:

$$1\text{mol 实气, } \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$n\text{mol 实气, } V_m = \frac{V}{n}, \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a、b 都是气体的特征常数, 但 a、b 看不出与 T 关系。

a、b 既反映了实气的共性 (有体积、作用力), 又反映了实气的个性 (不同气体其 a、b 值不同)

(2) 对 $pV_m \sim p$ 等温线的解释

$$\text{展开: } pV_m = \frac{RTV_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m} \quad \left(\text{先同除 } V_m - b, \frac{a}{V_m^2} \text{ 移项, 再两边同乘 } V_m \right)$$

$$= RT + \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \qquad \frac{RTV_m}{V_m - b} = \frac{RTV_m + bRT - bRT}{V_m - b}$$

$$= \frac{RT(V_m - b)}{V_m - b} + \frac{bRT}{V_m - b}$$

讨论: ①当 $p \rightarrow 0$, 此时 $a \approx 0, b \approx 0$, $\therefore pV_m = RT$ (理气)

② $T > T_B$ (即高温, 分子间作用力可忽略, a 很小)

$$\therefore bRT > a, \text{ 即 } \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} > 0$$

$\therefore pV_m > RT$, 解释了 TB 以上曲线

③ $T < T_B$ 时, 低温时, a 较大, $bRT < a$, 后两项还要进一步假设

当 p 较小时, b 较小

$$V_m - b \approx V_m, \therefore \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} = \frac{bRT - a}{V_m} < 0, \text{ 斥力为主}$$

$$\therefore pV_m < RT$$

当 p 较大时, b 较大

$$V_m - b < V_m, \text{ 即证明: } \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} > 0, \text{ 引力为主}$$

$\therefore pV_m > RT$, 解释了 pV_m 先随 p 增加而减小, 后增大。

④ $T = T_B$ 时, 且 $p \rightarrow 0$ 时

$$\text{即 } bRT = a \quad \text{且 } V_m - b = V_m$$

$$\therefore pV_m = RT$$

得 $T_B = \frac{a}{bR}$, T_B 与分子间作用力、本身体积有关。

a 大, T_B 高, 气体易液化 ($\because a$ 大, 分子间引力大, 易液化)

a 小, T_B 低, 气体难液化 ($\because a$ 小, 分子间引力小, 难液化)

3. 其他状态方程式

主要三大类: 显压型, 显容型, 维利型

只讲一种维利型: Kammerlingh-Onnes (卡末林—昂尼斯)

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

或者 $pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots$ (A 、 B' 、 C' 称为 Virial coefficient, 都是 T 的函数)

当 $p \rightarrow 0$ 时, $V \rightarrow \infty$, 后两项忽略

还原为 $pV_m = RT$ ($A = RT$)

此方程可从范氏化为维利

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

$$pV_m + \frac{a}{V_m} = \frac{RT \cdot V_m}{V_m - b} = \frac{RT}{\left(1 - \frac{b}{V_m} \right)} = RT \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^{-1}$$

$\because b \ll V_m$ 用级数展开 $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$

$$\begin{aligned} \therefore pV_m &= RT \left(1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right) - \frac{a}{V_m} \\ &= RT + \frac{RTb}{V_m} + \frac{RTb^2}{V_m^2} + \dots - \frac{a}{V_m} \\ &= RT + \frac{RTb - a}{V_m} + \frac{RTb^2}{V_m^2} \\ &= RT + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} \end{aligned}$$

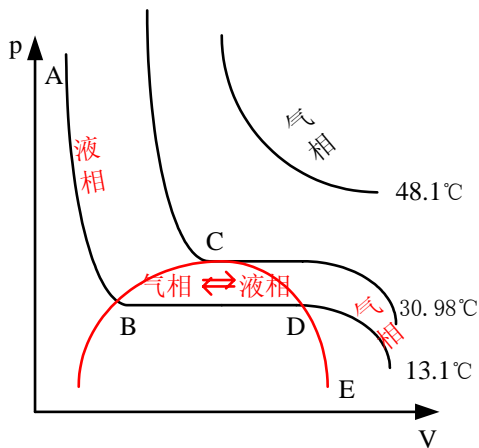
注意: 维利方程并不是从范氏方程推导而来, 只是一种近似。

因为维利方程有严格的理论基础, 可用统计热力学推导而来。

4. 气体的液化

(1) 气体与液体的等温线

以 CO_2 为例



C 点——临界点 (Critical Point)，就是物质的气液两相能否平衡共存的一个边缘状态。即：临界状态下，气液两相的一切差别都消失，气液界面也消失，比容（体积除以质量）相同，汽化热等于 0，表面张力等于 0。

T_C 临界温度：在这个温度之上，无论加多大压力，气体不能液化， 30.98°C

T_C 也是物质以液态形式出现的最高温度。

p_C 临界压力：在 T_C 进行液化时，所需的最小压力。 $7.375 \times 10^6 \text{ MPa}$

V_C 临界体积：在 p_C 、 V_C 下，所表现 1 mol 物质的相应体积。 $0.0957 \text{ dm}^3 / \text{mol}$

- ① 在 T_C 以上，没有液相存在，只有气相。
- ② 在 T_C 以下，任何一条 $p-V$ 线可分成三段（即黑线）

ED 线： $p \uparrow$ ， $V \downarrow$ ，服从气态方程。

DB 线：D 点开始液化，B 点完全液化。

DB 线为气液两相平衡线，此时， $V \downarrow$ ， p 基本不变。所以压力 p 为该温度 T 下液体的饱和蒸气压。

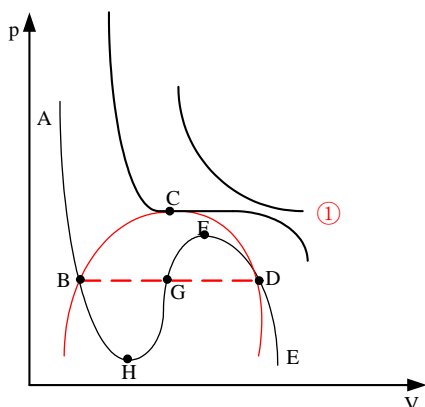
BA 线：液体不易压缩。

- ③ T_C 时： DB 线缩成一点，C 点

临界点时，各种气体的 T_C 、 p_C 、 V_C 都有一定数值。

上图可分为三个相区。

(2) 范氏方程的等温线



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

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

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

当 a、b、T 一定时，每代入一个 p，可得三个 V_m 值

这三个根可有三种可能情况：

一实根，二虚根：为曲线①；

三个相等的实根：为 C 点；

三个不相等的实根：即 B、G、D 点。

根据计算，应为曲线形，后来做仔细的试验，得到两种情况：

DF 段： $p \uparrow$ ，从 D 到 F 气体还不液化，过饱和蒸气。

BH 段： $p \downarrow$ ， $A \rightarrow H$ 液体还不气化，为过热液体。

HGF 段：至今实验还未得到，即 $p \uparrow$ ， $V \uparrow$ 。

下面：a、b 与临界常数的关系

① a、b 与 T_C 、 p_C 、 $V_{m,c}$ 关系

C 点：曲线的极大点，极小点、拐点三点重合点。

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

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad \text{①}$$

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

$$\text{①/②} \quad \frac{V_m - b}{2} = \frac{V_m}{3}$$

$$\therefore V_{m,c} = 3b \quad b = \frac{1}{3}V_{m,c}$$

$$\text{代入①式: } T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

将 $V_{m,c}$ 、 T_c 代入范氏方程

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad a = 3p_c V_{m,c}^2$$

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

但由于 $V_{m,c}$ 误差较大，实验应用时往往由 T_c 、 p_c 求 a、b 值。

$$\frac{T_c}{p_c} = \frac{8a/27Rb}{a/27b^2} = \frac{8b}{R}$$

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

再把 $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ 带入 $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ ，得

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

可从 T_c 、 p_c 求 a、b 值。

$$\therefore R = \frac{8 p_c \cdot V_{m,c}}{3 T_c} \quad \therefore \frac{RT_c}{p_c \cdot V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667, \text{ 即一切满足范氏方程的气体}$$

$$\frac{RT_c}{p_c \cdot V_{m,c}} = 2.667。$$

②对比状态 (corresponding state)

范氏引用两个校正因素 (a, b), 较符合, 但不同气体 a, b 值不同。又 a, b 与 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 相联系, 提出对比状态, 消除 a, b 更具有普遍性。

$$\therefore a = 3 p_c V_{m,c}^2, \quad b = \frac{1}{3} V_{m,c}, \quad R = \frac{8 p_c \cdot V_{m,c}}{3 T_c} \text{ 代入范氏方程:}$$

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

两边同除 p_c 、 $V_{m,c}$

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

$$\text{令 } \frac{p}{p_c} = \pi \text{ (对比压力), } \frac{V_m}{V_{m,c}} = \beta \text{ (对比体积), } \frac{T}{T_c} = \tau \text{ (对比温度)}$$

$$\therefore \left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau \text{ (对比状态方程)}$$

说明: ①凡是符合范氏气体, 都能满足对比状态方程, 因为此式是从范氏方程推导而来。

②对比状态方程既保留了范氏方程的优点, 又摆脱了范氏方程的缺点。因为范氏关键抓住 a, b, 对比状态方程从范氏推导而来, 故保留其优点。但对比方程中又没有 a, b, 摆脱了其缺点, 所以更具普遍性。

③对于任何两种气体, 只要有相同的 τ , 相同的 π , 那么它们的 β 必然相等——对比状

态定律。

即 $\tau_1 = \tau_2$, $\pi_1 = \pi_2$, 则 $\beta_1 = \beta_2$ 。

此定律较好地确定结构相近的物质某些性质, 反映了不同物质之间的内部联系, 把个性与共性统一起来。

5. 压缩因子图 (compressibility factor chart)

$\because pV_m = RT$, 把 $p = \pi p_c$, $V_m = \beta V_{m,c}$, $T = \tau T_c$ 代入上式

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c \cdot V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$$

对比定律, 相同 π 、 τ 下具有相同的 β 转变为具有相同的 Z 。

结论: 对于不同的气体, 在相同的 π 、 τ 下, 具有相同的 Z 。

若 $\tau_1 = \tau_2$, $\pi_1 = \pi_2$, 则 $Z_1 = Z_2$

根据这一结论, 没有必要对每一种气体画出一张 Z 图, 而是画在一张图 (Z 图), 对所有气体都适用。

P55 图 1.21 压缩因子图, 纵坐标 Z , 横坐标 π ($Z \sim \pi$ 图), 图中每一条线为固定 τ 。计算时, 先确定 π 、 τ , 再找出 Z 。