



# 第一章 气体

## 1.1 气体分子动理论

## 1.2 分子运动的速率分布

## 1.3 气体分子的能量分布

## 1.4 气体分子的几种性质

## 1.5 实际气体



# 1.1 气体分子动理论

1. 理想气体状态方程
2. 气体分子动理论
3. 对几个经验定律的解释



# 理想气体状态方程

## 1. 理想气体状态方程

从Boyle and charles' 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。



# 1.1 理想气体状态方程

(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。

② **忽略**分子间之间的相互作用力。

(2) 理想气体实际上是不存在的，是假想的、理想化的。



# 理想气体状态方程

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，

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 ( $P \rightarrow 0$ 才接近理想气体



# 理想气体状态方程

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{pV_m}{T} \right) = R$$

但当 $P \rightarrow 0$ 时， $V$ 很大，实验不易操作，采用外推法处理。

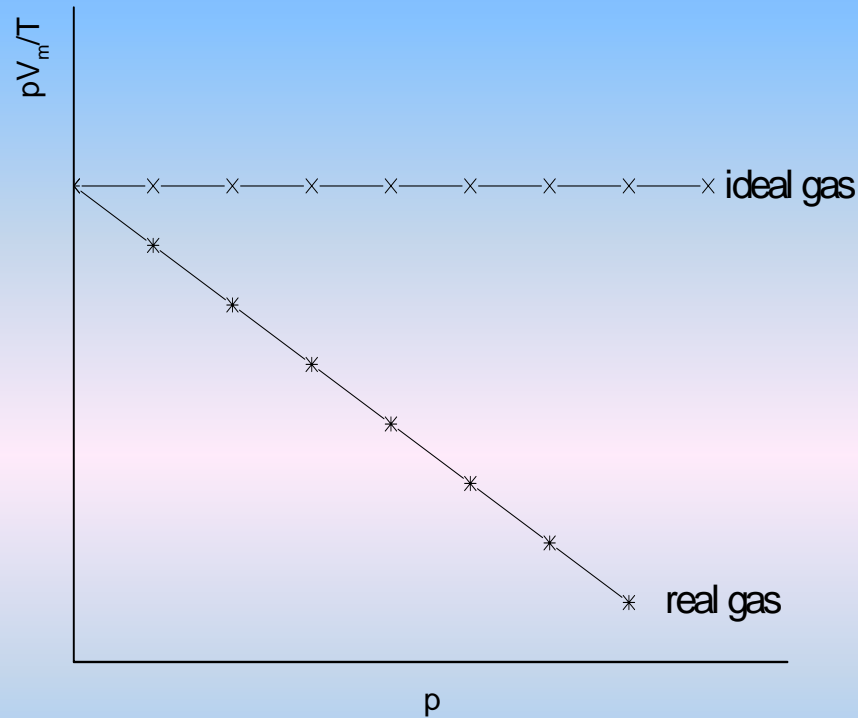
取1mol（如Ne，O<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>）， $T$ 一定时，

对理想气体 $PV_m = \text{常数}$ ，为一直线；

实气  $\frac{pV_m}{T} \sim p$ ， $PV_m$ 不恒定。



# 理想气体状态方程



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

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

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



# 理想气体状态方程

## (4) 理想气体状态方程的其它形式

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

$$\therefore pV = nRT = \frac{N}{L} RT = N \frac{R}{L} T = Nk_B T$$

$$k_B = \frac{R}{L} = \frac{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$





# 理想气体状态方程

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

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

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



# 气体分子动理论

## 2. 气体分子动理论

### (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，又不承认它的实在。

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。



# 气体分子动理论

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——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。



# 气体分子动理论

## (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。



# 气体分子动理论

## 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。

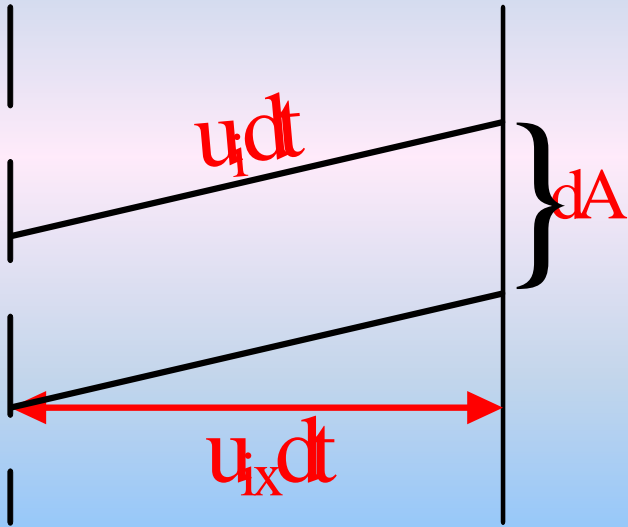
令单位体积中，速度为 $u_1$ 的分子数为 $n_1$ ，  
速度为 $u_2$ 的分子数为 $n_2$ ，  
速度为 $u_i$ 的分子数为 $n_i$ 。

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



# 气体分子动理论

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

所以i群分子产生的动量为

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



# 气体分子动理论

## iii 冲击的总动量

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

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'

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



# 气体分子动理论

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

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。





# 气体分子动理论

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

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

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

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



# 气体分子动理论

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

∨ 分子在各个方向运动的几率相等，各方向压力一样

∴  $p_x = p_y = p_z = p$

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

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



# 气体分子动理论

所有分子  $\sum_i n_i u_i^2 = \sum_i n_i u_{ix}^2 + \sum_i n_i u_{iy}^2 + \sum_i n_i u_{iz}^2$  (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



# 气体分子动理论

$$\text{即 } \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{\sum n_i u_i^2}{n}} = \overline{u} = u \quad \therefore \overline{u^2} = 3\overline{u_x^2}$$

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

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



# 气体分子动理论

## (3) 压力的微观解释

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

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

$p$ 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。



# 气体分子动理论

## (4) 温度的统计概念

$$\therefore pV = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_t} \quad pV = Nk_B T \quad (\text{理气})$$

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

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

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，则是一个确定值。



# 气体分子动理论

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。

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。所以除了考虑  $\overline{E_{t,m}}$  以外，还要考虑转动能、振动能。



# 对几个经验定律的解释

## 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。

$$pV = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_t} = c$$

### (2) 查理定律 (Charles's law)

定压下，一定量气体，其体积与T成正比。

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

$$\therefore V = \frac{2}{3} \frac{N}{P} \overline{E_t} = \frac{N}{P} k_B \cdot T = c \cdot T$$





# 对几个经验定律的解释

## (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

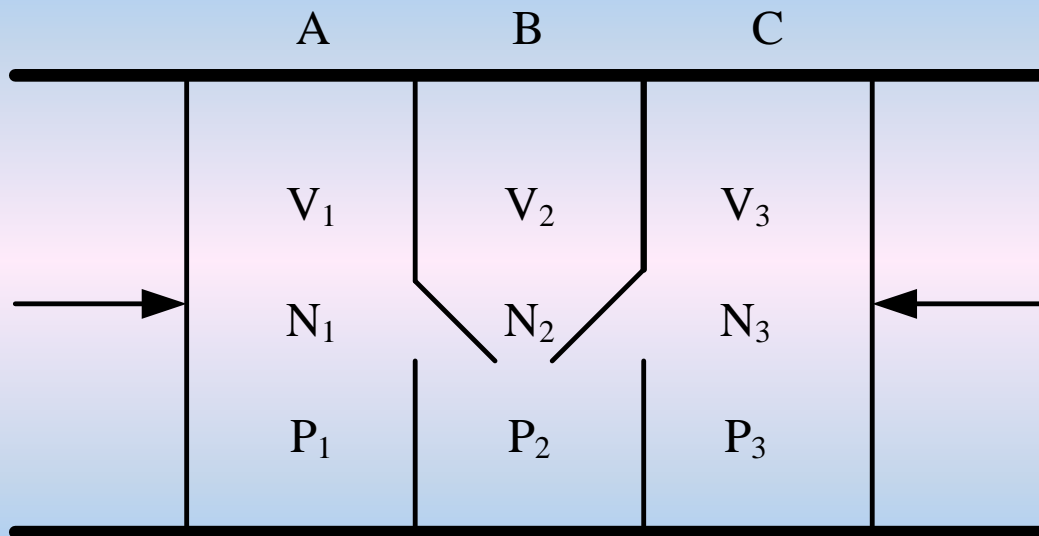
在恒压下，混合气体的总压力等于各个组分的分压之和。所谓分压是指在同温、同体积下，各组分单独存在的压力。

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



# 对几个经验定律的解释

设：T相同，A、B、C三种不反应气体



$$V_1 = V_2 = V_3$$

A、C气体全部推进到V2中



# 对几个经验定律的解释

混合前：分压  $p_1 = \frac{2}{3} \frac{N_1}{V_1} \overline{E_1}$        $p_2 = \frac{2}{3} \frac{N_2}{V_2} \overline{E_2}$

$$p_3 = \frac{2}{3} \frac{N_3}{V_3} \overline{E_3}$$

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

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

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



# 对几个经验定律的解释

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

若任一气体分压除以总压

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{2N_i}{3V} \cdot \overline{E}_i}{\frac{2N_{\text{总}}}{3V} \cdot \overline{E}_{\text{总}}} = \frac{N_i}{N_{\text{总}}} = x_i$$

$$\therefore p_i = px_i$$



# 对几个经验定律的解释

## (5) 阿马格 (Amagat) 分体积定律

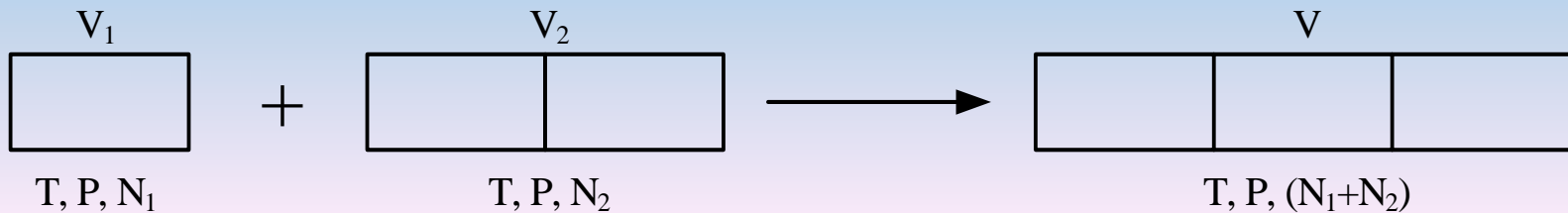
在一定  $T$ 、 $P$  下，混合气体的体积，等于各组分的分体积之和。所谓分体积是指同温同压下，各组分单独存在时所占据的体积。

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



# 对几个经验定律的解释

设：相同T、P下，A、B气体体积分别为 $V_1$ 、 $V_2$ 。



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

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



# 对几个经验定律的解释

$$T \text{ 相同, } p \text{ 相同, } \quad \overline{E}_1 = \overline{E}_2 = \overline{E}_{\text{总}}$$

$$\therefore V = V_1 + V_2$$

同理

$$\frac{V_i}{V} = \frac{\frac{2 N_i}{3 p} \cdot \overline{E}_i}{\frac{2 N_{\text{总}}}{3 p} \cdot \overline{E}_{\text{总}}} = \frac{N_i}{N_{\text{总}}} = x_i$$

$$V_i = V x_i$$



# 1.2 分子运动的速率分布

1. Maxwell 速率分布定律

2. 速率分布图形

3. 几种速率

最概然速率

数学平均速率

根均方速率





# Maxwell速率分布定律

## 1.2 分子运动的速率分布

### 1. Maxwell速率分布定律

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（几率）。

又 $\because$   $dN$ 与 $N$ 有关，又与 $dv$ 有关；  $\therefore dN \propto N \cdot dv$

$$dN = f(v) \cdot N \cdot dv$$



# Maxwell 速率分布定律

$f(v)$  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 (or 几率)。

## (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。



# Maxwell 速率分布定律

(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。

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

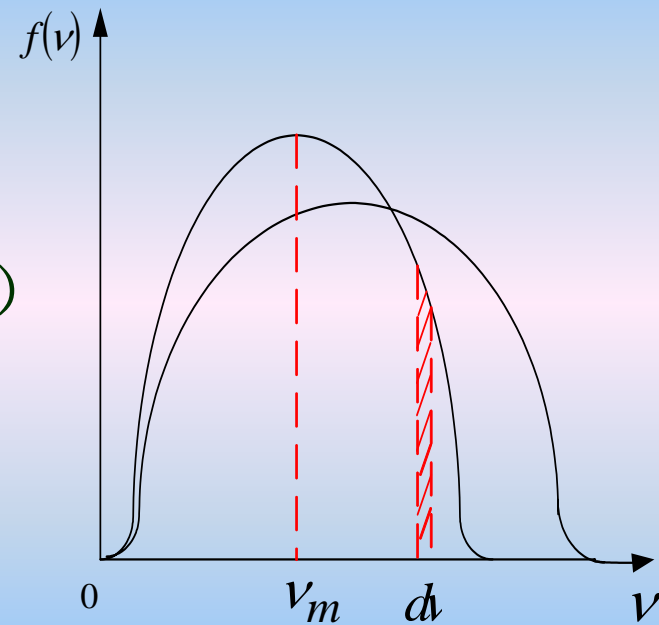


# 速率分布图形

## 2. 速率分布图形

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。





# 几种速率

## (1) 最概然速率 (most probable rate)

最高点:  $\frac{df(v)}{dv} = 0$  , 极值

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

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



# 几种速率

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

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

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

$\therefore v_m$  与  $M^{1/2}$  成正比，同T、M小， $v_m$  大。



# 几种速率

## (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。

$$v_a = \frac{v_1 N_1 + v_2 N_2 + \dots}{N}$$

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



# 几种速率

## (3) 根均方速率 ( $u$ ) (root mean square rate)

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

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mu^2$$

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





# 几种速率

$$\textcircled{1} \quad v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{M}} : \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

$$u > v_a > v_m$$

② 计算分子的平均能同时用根均方速率 $u$ ，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 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$\text{若用 } m = \frac{M}{L} \text{kg}, \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



# 1.3 气体分子的能量分布

## 1. 分子平动能的分布

能量分布函数

求能量大于某一定值 ( $E_i$ ) 的分子百分数

## 2. 气体分子在重力场中的分布



# 分子平动能的分布

## 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

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

$$\left( \because E = \frac{1}{2}mv^2, \quad \therefore dE = mv dv, \quad \therefore dv = \frac{dE}{mv} \right)$$

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



# 分子平动能的分布

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

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

$f(E)$  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）。



# 分子平动能的分布

同理

二维:

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

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

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



# 分子平动能的分布

(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)

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

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

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



# 分子平动能的分布

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

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。

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

如：同温下，能量超过 $E_2$ 与能量超过 $E_1$ 分子数的比值。

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



# 气体分子在重力场中的分布

## 2. 气体分子在重力场中的分布

分子热运动——力求分子均匀分布；

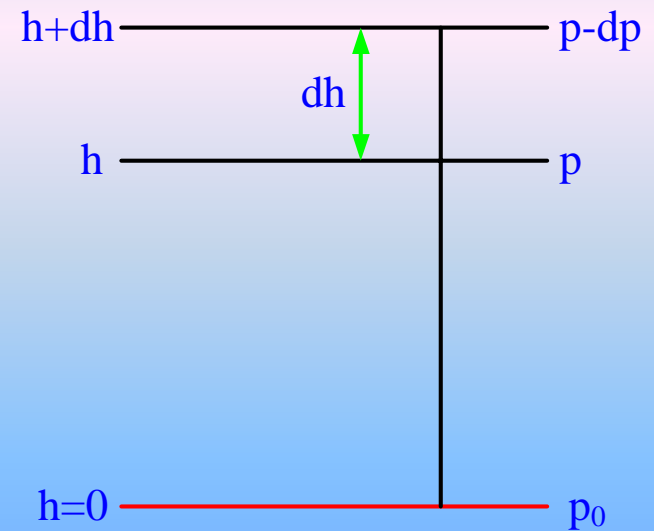
重力场作用——力求分子聚集往下沉。

气体P随h的分布：

h与h+dh处两层压力差

$$dp = -\rho g dh \quad \text{——①}$$

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







# 气体分子在重力场中的分布

设气体为理想气， $\rho = \frac{MP}{RT}$  ——②

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

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

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

同种分子的碰撞频率

不同种分子的碰撞频率

## 2. 平均自由程

## 3. 分子与器壁的碰撞

分子与器壁的碰撞

分子的隙流

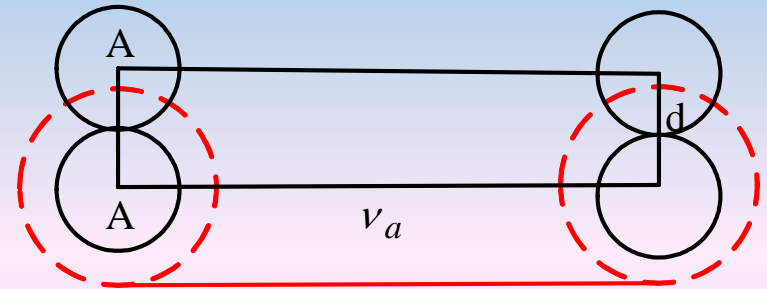


# 分子间的碰撞频率

## 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)

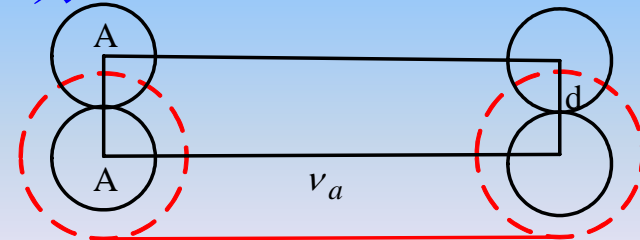
$d_A$ 为A分子的直径，  $d_{AA} = \left( \frac{d_A + d_A}{2} \right)$  (有效直径)



# 分子间的碰撞频率

先设：一个分子来碰，其他分子不动

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

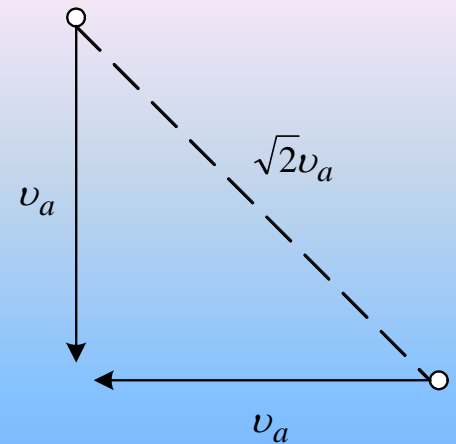


一个A分子碰其他动的分子的碰撞次数

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

同种分子的互碰频率

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





# 分子间的碰撞频率

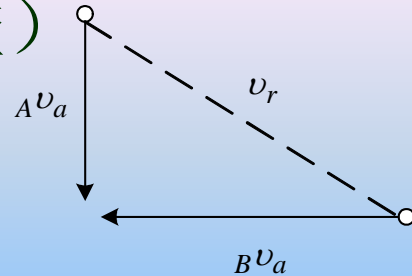
(2) 不同种分子的  $Z_{AB}$

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）

$$Z'_{AB} = \pi \cdot d_{AB}^2 \cdot v_r \cdot n_B$$



$$v_r = \sqrt{v_a^2 + v_b^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$



# 分子间的碰撞频率

A、B分子互碰

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

$$\text{通式: } Z = \pi \cdot \left( \frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu} \cdot n_A \cdot n_B \cdot \frac{1}{g}}$$

(g: 同种分子g=2; 不同分子g=1)



# 分子间的碰撞频率

## 影响 $Z$ 的因素及程度

①  $d$ 越大,  $Z \uparrow$ ; 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,  $n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$ ,  
 $\therefore p$ 影响最大。

影响程度:  $p$ 最大,  $T$ 次之,  $d$ 、 $M$ 较小。



# 平均自由程

## 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 ( $\bar{l}$ )

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

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

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





# 分子与器壁的碰撞

## 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

∴ 单位时间内，与  $dA$  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）

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



# 分子与器壁的碰撞

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

若单位时间、碰撞单位面积器壁的分子数以mol计，

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

$$(L \cdot m = M, L \cdot k = R)$$



# 分子与器壁的碰撞

## (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， $v'$ 就是隙流速度。

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

在一定 $T$ 、 $P$ 时， $v' \propto \sqrt{\frac{1}{M}}$ ，

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \text{——隙流定律}$$



# 1.5 实际气体

1. 实际气体的行为
2. Van der Waals 方程
3. 其他状态方程式
4. 气体的液化
5. 压缩因子图



# 实际气体的行为

## 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 $pV_m = RT$	$pV_m \neq RT$



# 实际气体的行为

用最简单方法  $pV_m = zRT$

$$z = \frac{pV_m}{RT}$$

若  $z=1$  为理想气体；

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

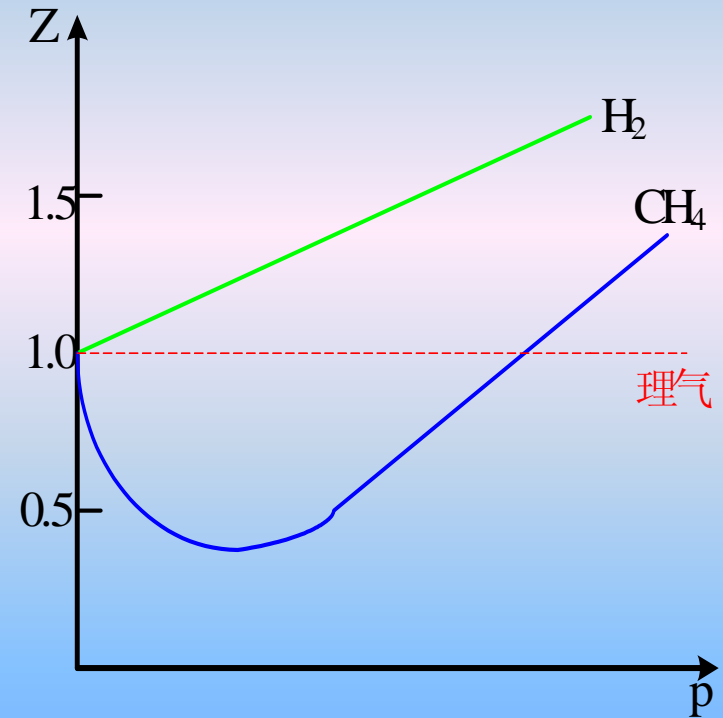
$\therefore z$ 体现气体压缩的难易程度。



# 实际气体的行为

## (2) $z \sim p$ 曲线 (等温线)

不同气体 (等温线)





# 实际气体的行为

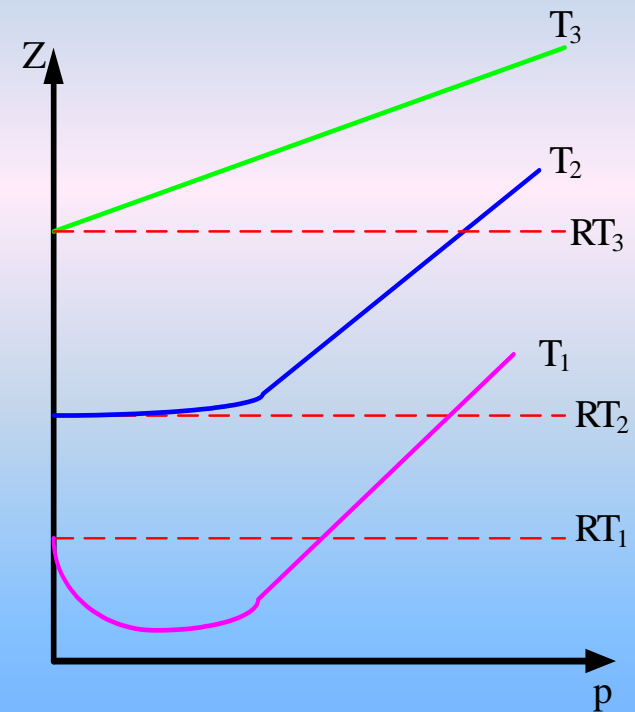
同种气体（不同T时曲线）

$$T_3 > T_2 > T_1$$

$T_2$ 线：（开始出现水平线，即 $z=1$ ）

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

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





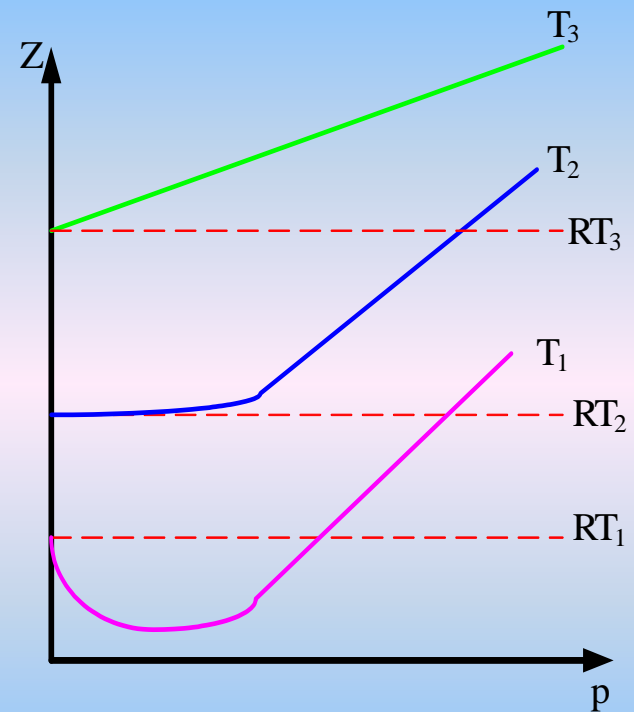


# 实际气体的行为

$T_3$ 线:  $T > T_B$ , 则  $pV_m > RT$

$T_1$ 线:  $T < T_B$

$\left\{ \begin{array}{l} p \uparrow, pV_m < RT, \text{分子间引力为主,} \\ \text{出现最低点,} \\ p \uparrow\uparrow, pV_m < RT, \text{分子间斥力为主。} \end{array} \right.$



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



# Van der Waals方程

## 2. Van der Waals方程

### (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。



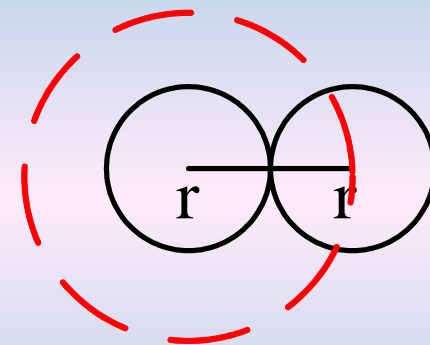
# Van der Waals方程

设分子半径 $r$ ，两个质心间的最短距离为 $2r$

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

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

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



$\therefore b$ 相当于1mol气体分子真实体积的4倍，

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

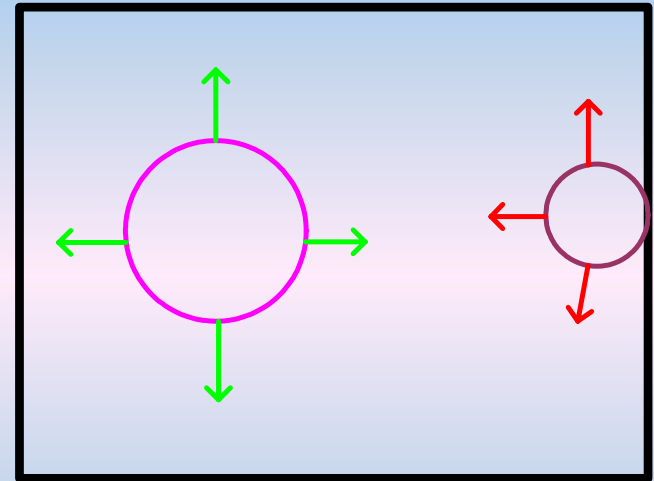


# Van der Waals方程

## 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。



$$p_{\text{理}} = p + p_i$$



# Van der Waals方程

$p_i$ 与内部分子数及表面分子数有关

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

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

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

$\therefore$ 只考虑分子间相互作用力（不考虑体积）

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



# Van der Waals方程

③两者都考虑:

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

$$n \text{ mol 实气, } V_m = \frac{V}{n}$$

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$



# Van der Waals方程

(2) 对  $pV_m \sim p$  等温线的解释

$$\begin{aligned} \text{展开: } pV_m &= \frac{RTV_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m} \\ &= RT + \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \end{aligned}$$

讨论:

① 当  $p \rightarrow 0$  , 此时,  $a \approx 0, b \approx 0$

$$\therefore pV_m = RT(\text{理气})$$



# Van der Waals方程

②  $T > T_B$  (即高温, 分子间作用力可忽略,  $a$ 很小)

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

$$\therefore pV_m > RT$$

③  $T < T_B$  时, 低温时,  $a$ 较大,  $bRT < a$ ,

当 $p$ 较小时,  $b$ 较小

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





# Van der Waals方程

$$\therefore pV_m < RT$$

当 $p$ 较大时， $b$ 较大

$$V_m - b < V_m$$

即证明： $\frac{bRT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} > 0$ ，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

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



# 其他状态方程式

## 3. 其他状态方程式

主要三大类：显压型，显容型，**维利型**

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

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

当  $p \rightarrow 0$  时， $V \rightarrow \infty$ 。还原为

$$pV_m = RT \quad (A = RT)$$



# 其他状态方程式

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

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

$$\therefore b \ll V_m$$

$$\therefore pV_m = RT \left( 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right) - \frac{a}{V_m}$$



# 其他状态方程式

$$= RT + \frac{RTb}{V_m} + \frac{RTb^2}{V_m^2} + \dots - \frac{a}{V_m}$$

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

$$= RT + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2}$$

**注意：** 维利方程并不是从范氏方程推导而来，只是一种近似。



# 气体的液化

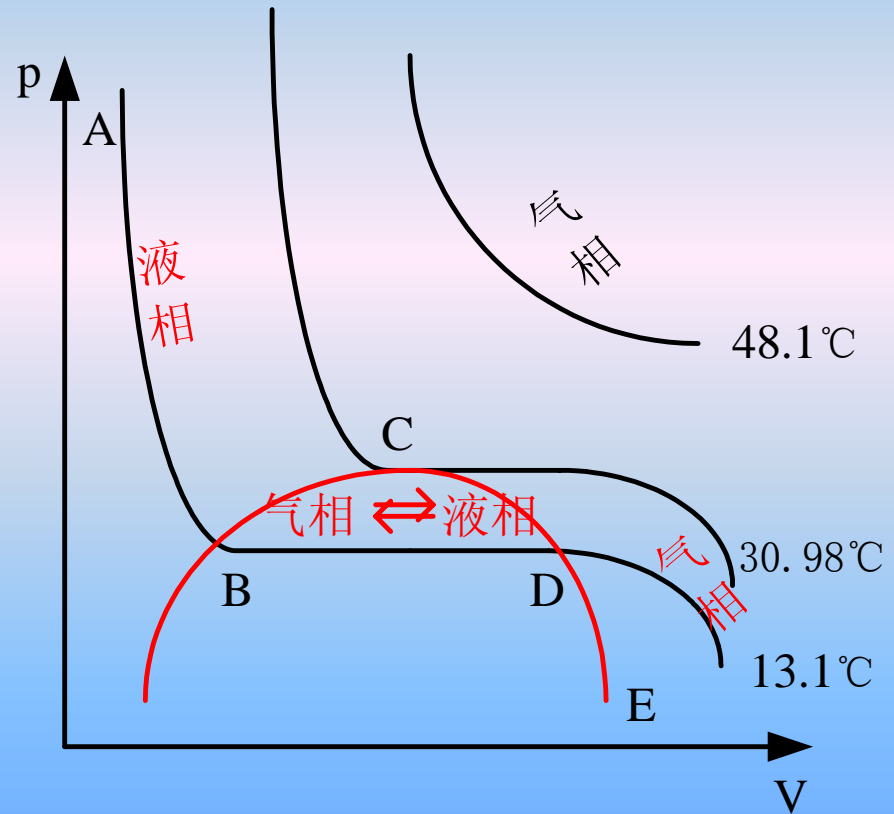
## 4. 气体的液化

### (1) 气体与液体的等温线

以CO<sub>2</sub>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，**比容相同**，**汽化热等于0**，**表面张力等于0**。





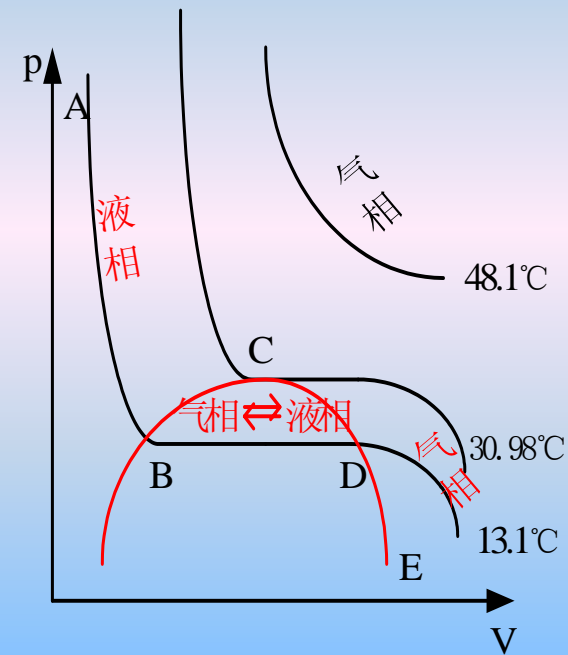
# 气体的液化

$T_C$  **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, 任何一条线  $p-V$  可分成三段。





# 气体的液化

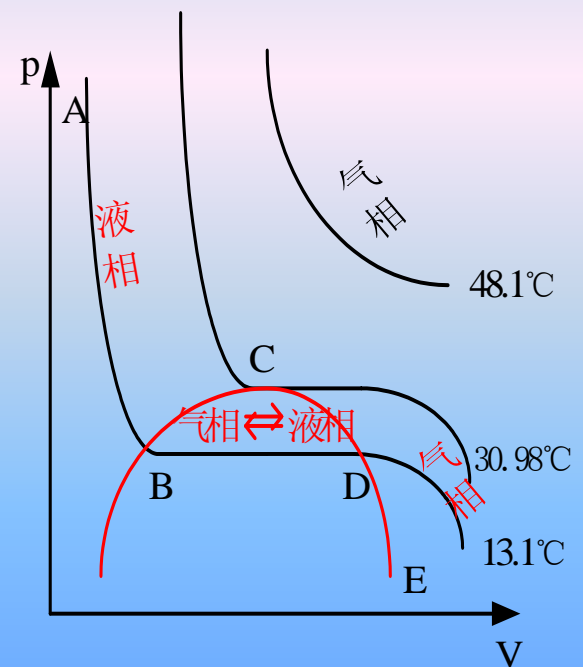
ED线： $p \uparrow$ ， $V \downarrow$ ，服从气态方程。

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。





# 气体的液化

## (2) 范氏方程的等温线

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

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





# 气体的液化

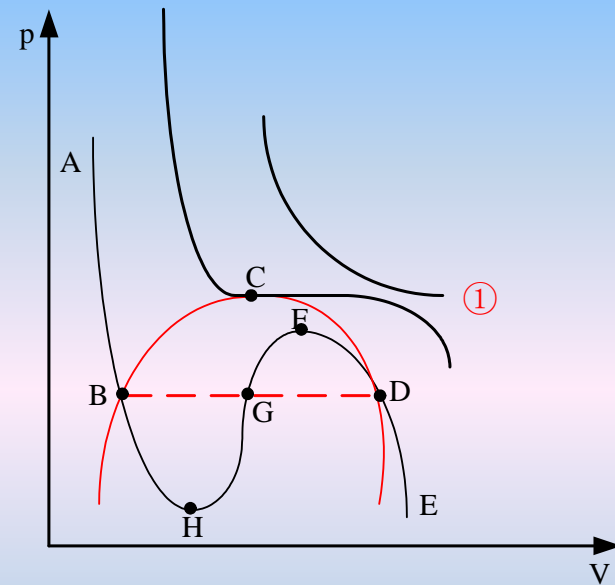
这三个根可有**三种**可能情况：  
一实根，二虚根：为**曲线①**；  
三个相等的实根：为**C点**；  
三个不相等的实根：即**B、G、D点**。

根据计算，应为  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  $p \uparrow$ ， $v \uparrow$ 。





# 气体的液化

## 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。

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

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

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



# 气体的液化

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

① / ②

$$\frac{V_m - b}{2} = \frac{V_m}{3}$$

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

代入①式:  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$



# 气体的液化

将  $V_{m,c}$ 、 $T_c$  代入范氏方程

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

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

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



# 气体的液化

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  $p_c$ 、 $T_c$  求  $a$ 、 $b$  值。

$$\because R = \frac{8 p_c \cdot V_{m,c}}{3 T_c} \quad \therefore \frac{RT_c}{p_c \cdot V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

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



# 气体的液化

## ②对比状态 (corresponding state)

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

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

两边同除  $p_c$ 、 $V_{m,c}$

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



# 气体的液化

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

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

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。



# 气体的液化

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。

③对于任何两种气体，只要有相同的  $\tau$ ，相同的  $\pi$ ，那么它们的  $\beta$  必然相等——**对比状态定律**。

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





# 压缩因子图

## 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  $\pi$  、 $\tau$  下具有相同  $\beta$  转变为具有相同  $Z$ 。

结论:

对于不同的气体, 在相同的  $\pi$  、 $\tau$  下, 具有相同的  $Z$ 。

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