

物理化学 课程教案

授课题目(教学章节或主题): 第一章 气体	授课类型	专业必修课
	授课时间	
教材分析: 本章讲述气体分子的特点，理想气体状态方程，分子运动的速率分布，分子的碰撞与分子的自由程以及实际气体的性质，等内容，通过本章的学习，可以使学生对气体分子的微观特征和宏观性质的关系有比较深入的了解，对于学习物理化学的各部分内容都会起到积极的作用		
教学目的与要求: 通过本章的教学使学生掌握理想气体状态方程，分子运动的速率分布，分子的碰撞与分子的自由程以及实际气体的性质，对比状态原理，同时学会用压缩因子图计算实际气体的性质等。		
重点与难点: 气体的微观特征和宏观性质的关系，气体分子运动论，气体分子的运动的速度分布以及分布公式的意义，实际气体的性质及其计算。		
教学内容与过程（设想、方法、手段）: 理想气体状态方程，分子运动的速率分布，分子的碰撞与分子的自由程，实际气体的性质，P-V 曲线及其和性质的联系，对比状态原理，压缩因子图，以及实际气体的性质计算。		
思考题、讨论题、作业 1. 课后全部复习题 2. 作业题：2, 5, 6, 9, 12, 16, 19, 20, 23, 25。		
参考资料(含参考书、文献等) 1. 胡英主编，《物理化学》 2. 天津大学主编，《物理化学》 3. 大连理工大学主编，《物理化学》 4. 各种习题解题辅导书 5. 课后所列各种参考读物		

第一章 气 体

物质的聚集状态通常有气，固，液，三种状态。等离子体(plasma state)。它与气，固，液三态在性质上有本质的不同，是物质的另一种聚体状态，被称为物质的第四态。广义的讲，物质的聚集状态远不止这些，例如有人把超高压，超高温下的状态称为第五态。此外，还有超导体，超流态等等。

历史上人们对气态物质的性质研究得比较多，获得了许多经验定律，然后对气体分子的运动设计微观运动模型，从理论的角度深入研究气体分子运动的规律。同时，由于在气体中分子的数量很大，需要采用统计学的方法来研究。

§1.1 气体分子动理论

一、状态方程(equation of state)

联系压力，体积和温度三者间的关系式称为状态方程(equation of state)。

对气体在低压及较高温度下的行为，在历史上曾经归纳出一些经验定律。如Boyle-Marriotte(波义耳-马里奥特)定律，Charles-Gay-Lussac(查理-盖.吕萨克)定律等。从这些经验定律可以导出低压下气体的 p, V, T 之间的关系式。即

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中 n 是物质的量，单位为 mol ， p 是压力，单位为Pa(帕[斯卡])， V 是气体的体积，单位为 m^3 ， T 为热力学温标，单位为 K (Kelvin)。

$$T = (t/^\circ C + 273.15)K \quad (1-2)$$

t 是摄氏温度； R 是摩尔气体常数，等于 $8.3145J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

压力越低，温度越高，气体越能符合这个关系式。我们把在任何压力，任何温度下都能严格遵从式(1.1)的气体叫做理想气体。所以，式(1.1)又叫做**理想气体的状态方程式**。

理想气体实际上是一个科学的抽象概念，客观上并不存在，它只能看作是实际气体在压力很低时一种极限情况。但是引入理想气体这样一个概念是很有用的，一方面是它反映了任何气体在低压下的共性；另一方面，理想气体的 P, V, T 之间的关系比较简单，根据理想气体公式来处理问题所导出的一些关系式，只要适当的予以修正，就能用于非理想气体或实际气体。

二、气体分子动理论的基本公式

在化学过程中，对一些复杂的系统，常常使用模型的方法，这种方法也称为模型拟合，使尚未十分清楚的问题简单化。

气体分子运动的微观模型可表述为：

(1) 气体是大量分子的集合体。相对于分子与分子间的距离以及整个容器的体积来说，气体分子本身的体积是很小的，可忽略不计，因此常可以将气体分子当作质点来处理。

(2) 气体分子不断地作无规则的运动，均匀分布在容器之中。

(3) 分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的。

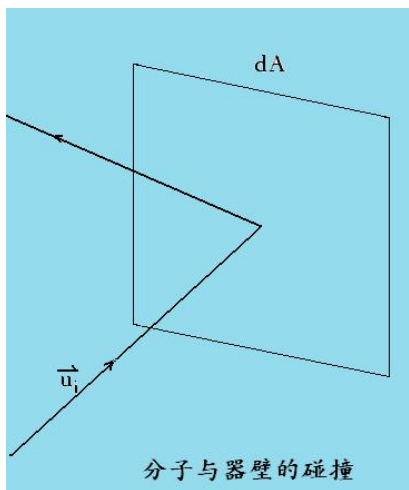
设在体积为 V 的容器内，分子总数为 N ，单位体积内的分子数为 $n(n = N/V)$ ，每个分子的质量为 m ，设想把容器中的分子分为很多群，每群分子的速度大小相等，方向一致。并令在单位体积中各群的分子数分别是 n_1, n_2, \dots

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots = \sum_i n_i \quad (1-3)$$

先考虑其中某一群的情况，然后再推及全体。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

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

如图 1.1 所示， x 轴与 dA 垂直，在 dt 时间内，第 i 群分子能够碰撞到器壁面积 dA 上的分子数目，等于包含在底面积为 dA ，垂直高度为 $u_{ix}dt$ 的柱形筒内这种分子的数目。柱形筒的轴与 u_i 的方向平行。



这个斜柱形筒的体积为 $u_{ix}dt \cdot dA$ ，其中包括第 i 群分子的数目为 $n_i u_{ix}dt \cdot dA$ 。这就是在时间内，第 i 群分子碰撞到面上的分子数。这一群分子中，每个分子在垂直于 dA 面的方向的动量为：

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

由于单位时间内碰到的分子不止一群，所以在 dt 时间内碰到 dA 面上的垂直总动量 (M_i) 应是对各群求和

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

式中 g 表示碰撞到 dA 面上的分子群数，各群的标号为 $1, 2, \dots, g, \dots$ 。求和号

$\sum_{i=1}^g$ 表示由第一群加到第 g 群。由于器壁的表面不一定理想的光滑平面，碰撞前后的投射角不一定相等，可能发生散射。每群分子于 dA 面碰撞散射回来后，一般可能不再属于原来的那一群，有可能重新组合成若干新群，设组合为 g' 群，各群的标号为 $g+1, g+2, \dots, g+g'$ ，这 g' 群分子垂直于 $dt \cdot dA$ 面上的总动量为

$$M_2 = -m \sum_{i=g+1}^{g+g'} m u_{i,x}^2 dt \cdot dA \quad (1-4)$$

式(1.4.)中负号表示这一群分子的速度在 x 轴上的分量，其方向与原来相反(参阅图 1.2)。由式(1.3.)，(1.4)可以算出气体分子与 dA 面碰撞后，在垂直于 dA 面上的总动量的总变化量为：

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

上式中的求和号表示，不论投射的分子群或反射的分子群都一齐加和起来量。从方向上来考虑，无非是一些群的运动方向是朝向 dA 的。另一些群是远离 dA 的，所以在单位体积内，全部的分子都应包含在这个加和号之内了。

根据压力的定义，压力是作用在单位面积上的力（这实际上是压强，但在通常情况下，压力和压强这两个名词常混同使用），或单位面积上，单位时间内动量的变化，

因此

$$p_x = \frac{m \sum_i u_{i,x}^2 \cdot n_i \cdot dA}{dA} = m \sum_i u_{i,x}^2 \cdot n_i \quad (1.5)$$

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

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

$$\overline{nu_x^2} = \sum_i n_i u_{i,x}^2$$

或

代入式(1.5)得

$$p_x = m \overline{nu_x^2},$$

$$p_y = m \overline{nu_y^2},$$

$$p_z = m \overline{nu_z^2}$$

由于分子运动得无规则性，当气体处于平衡态时，分子向各方向运动的机会均等。

因此，各方向的压力应相同

$$p_x = p_y = p_z$$

对于某一个分子而言，根据 (1.2)， $u_i^2 = u_{i,x}^2 + u_{i,y}^2 + u_{i,z}^2$ 若对于所有的分子而言，显然应有

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

上式左右两边同除以 n 得

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

若令

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

u 称为根均方速率，则

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

根据 (1.6) 和 (1.7)，则得

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

等式两边同乘以 V ，则得

$$pV = \frac{1}{3} m N u^2 \quad (1-6)$$

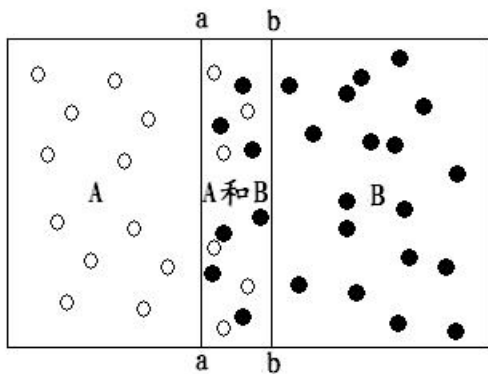
这就是根据气体分子动理论所导出的基本方程式，式中是 N 个分子与器壁碰撞后所产生的总效应，它具有统计平均的意义，式中根均方速率也是一个微观量的统计平均值，它不能由实验直接测量，而 p 和 V 则是直接由实验量度的宏观量。因此，式 (1.10) 是联系宏观可测量与微观不可测量之间的桥梁。

在以上讨论中。我们没有考虑到分子在趋向器壁的过程中在没有达到器壁之前可能因与其它分子碰撞而被折回或转向的情形。实际上，这种情况的存在并不影响讨论的结果。因为就大量分子的统计效果来讲，当速度为当分子因碰撞而速度发生改变时，必然由其他分子因碰撞而具有的速度。

三、压力和温度的统计概念

从以上的讨论可以清楚地看出压力的统计平均意义。

温度的概念来源于热力学第零定律，这将在下一章中讨论。我们暂时接受这一概念，仅对温度的统计含意作如下的简要说明。



温度与分子动能间关系的示意图

设想有图 1.3 所示的情况， aa' ， bb' 是两个半透膜， aa' 仅允许 A 分子出入， bb' 仅允许 B 分子出入，A, B 两种分子在中间的区域可以因互碰而交换能量，如果起始时 A 的平动量较 B 大（平动量有时也称作直动能），则由于 A 和 B 分子进入中间区域后，在那里彼此能量，结果 A 分子的平均动能将减小，B 分子的平均动能将真加，交换能量后的分子又各自有机会在回到原来的区域，同时又不断有新的 A, B 分子进入交换区，如此往复，直到双方平均平动能相等为止。最后净结果是 A 种分子失去能量，B 种分子得到了动能。这种情况与两个温度不同的物体互相接触时，温度高者自动降低，低者升高，

最后趋于相等的情况完全一致。因此可以认为分子的平均平动能 $\varepsilon = \frac{mu^2}{2}$ ，Boyle-Marriote 和温度具有平行的关系，温度越高分子的平均平动能越大，如用函数的形式来表示，可写成： $mu^2/2$ 。

我们还可以从另一角度来理解这一问题。我们知道通常测量气体温度的一种方法，是把温度计直接插入气体中，等到平衡后由温度计的读数来确定气体温度。当温度计插到气体中时，运动着的气体分子与构成温度计的物质的表面分子发生碰撞而交换能量。当延续到一定时间，最后达到热平衡，气体分子和温度计到宏观状态都不发生改变。此时能量都交换虽没有停止，但由于是等量交换。所以实际上没有净的能量迁移，也就没有热的净传导。它们处于热平衡状态。当气体与温度计具有相同的温度，并用温度计的状态作为标记，来指示气体的温度，此时气体分子的平均平动能应当具有一定的数值，可以认为，气体分子的平均平动能是温度的函数。

假如把上面讨论过的温度计插入第二种气体，达到平衡后。如果指示出来的标记与前相同，即说明第一种气体与第二种气体温度相同，两种气体平均平动能也相同。这进一步说明了温度与平均平动能之间的关系。

如上所述，温度与大量分子平均平动能具有函数关系，所以温度也具有宏观的统计概念。它反映了大量分子无规则运动的剧烈程度，和压力一样讨论少数或某一个气体分子的温度等于多少是没有意义的。

四、气体分子运动对几个经验定律的说明

早在 17 至 18 世纪，不少学者研究了低压下气体的行为，根据实验归纳成若干个经验规则，用气体分子的运动论可以对这些经验规律进行说明。

1. Boyle-Marriote 定律
2. Charles-Gay-Lussac 定律
3. Avogadro 定律
4. 理想气体状态方程

五、分子平均平动能与温度的关系

已知气体分子的平均平动能是温度的函数，即

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} mu^2 = f(T) \quad (1-7)$$

根据气体分子运动的基本公式，可以导出 $\langle E_i \rangle$ 与 T 的定量关系。

从
$$pV = \frac{1}{3} Nmu^2 = \left(\frac{1}{2} mu^2 \right) \left(\frac{2}{3} N \right) = \langle E_i \rangle \left(\frac{2}{3} N \right)$$

和
$$pV = NkT$$

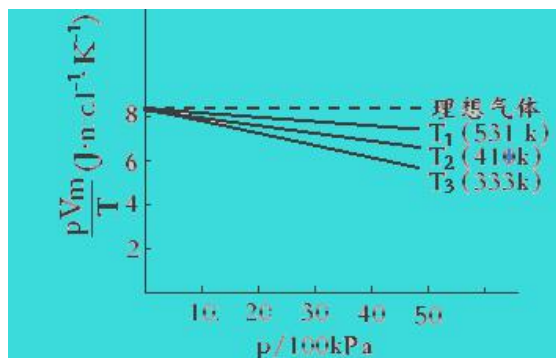
可得
$$\langle E_i \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1-8)$$

对一数量为 1mol 的分子而言，其平均平动能为

$$\langle E_i \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (1-9)$$

式中
$$k = R / T$$

所以气体分子的平均平动能仅与温度有关，且与热力学温度 T 成正比，在相同温度下，各种气体分子的平均平动能相等。



同时还可以证明根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

§ 1.2 摩尔气体常数 (R)

在原则上，可以对运动量的气体直接测定 p, V, T 的数值，然后代入 $R = PV/nT$ 一式来计算 R ，但这个公式是理想气体的状态方程式，真实气体只有在压力很低时才接近与理想气体。而当压力很低时，实验不易操作，不易得到精确数据。

所以常采用外推法来求出 $(pV)_{p \rightarrow 0}$ 的数值。合理的外推法时常常被采用的一种科学方法。

如图 1.14 所示，各种不同的气体不论温度如何，但当压力趋于 0 时， $(pV_m/T)_{p \rightarrow 0}$ 均趋于一个共同的极限值 R ， R 称为摩尔气体常数，可得到：
 $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

§ 1.3 理想气体的状态图

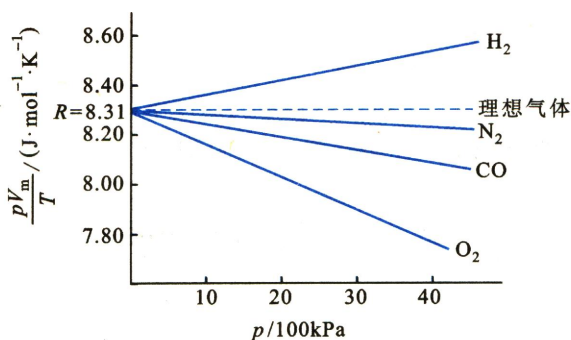
对一定量的理想气体，例如是 1 mol ， $pV_m = RT$ ，式中三个变量 p, V, T 中只有两个变量是独立的。如以 p, V, T 为空间坐标，当给定 p, T 值后， V_m 值就不是任意的，其值由状态方程来决定。在 p, V, T 空间坐标中就可用一个点来表示该气体的状态。若再给定另一个 p, T 值，则空间坐标中又有一个点代表该状态，于是众多状态点在空间坐标中可构成一个曲面，所有符合于理想气体的气体都能出现在这个曲面上，且都满足如下关系：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-10)$$

这个曲面就是理想气体的状态图，也称为相图 (phase diagram)。

用等温面切割就得到等温线 (isotherm)

如用等压面切割，就得到等压线 (isobar)



(b) 在同一温度下不同气体的实验结果

图 1.4 各种气体在任何温度时，当压力趋于零时， pV_m/T

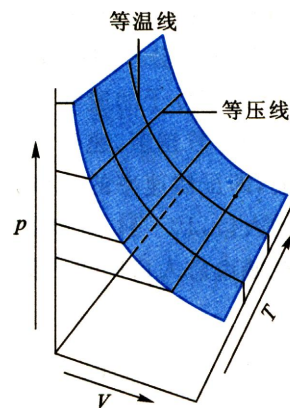


图 1.5 理想气体的状态图

§ 1. 4 分子运动的速率分布

Maxwell 速率分布公式

气体分子都在作无规则的运动，它们之间碰撞频繁，对一个分子来说，运动的速度不断的变化，我们不能判断某一时刻一个分子的运动的速度是多少，但从整体来说，分子运动的总动量或平均运动速率在定温下保持不变。当分子处于稳定状态时，速率的分布呈现一定的统计规律。

人们无法知道在某一给定时刻处于某一给定速率的分子数是多少，但却可以确定分子运动速率处于 $v \rightarrow v + dv$ 间隔内的分子数是多少，落在哪一速度间隔内的分子数最多。

Maxwell 于 1859 年首先导出了分子速率分布公式，后来 Boltzmann 用统计力学的方法也得到相同的公式，从而加强了公式的理论基础。

设容器内有 N 个分子，速率在 $v \rightarrow v + dv$ 范围内的分子有 dN_v 个， dN_v / N 表示分子速率在此间隔内的分子占总分子数的分数。对于一个分子来说，就是该分子的速率在间隔 $v \rightarrow v + dv$ 中的概率。 dN_v 显然与 N 和 dv 有关。即总分子数越多，速率间隔越大，则 dN_v 必越大，同时 dN_v 也与速率 v 的大小有关。即虽然速率的间隔相同，而速率不同，则其分子数也不同（这正如在一个城市的人口，10~11 岁和 20~21 岁，两个年龄段都有相差 1 岁，但这两个年龄段人口在城市人口中所占的分数可能是不同的）。即

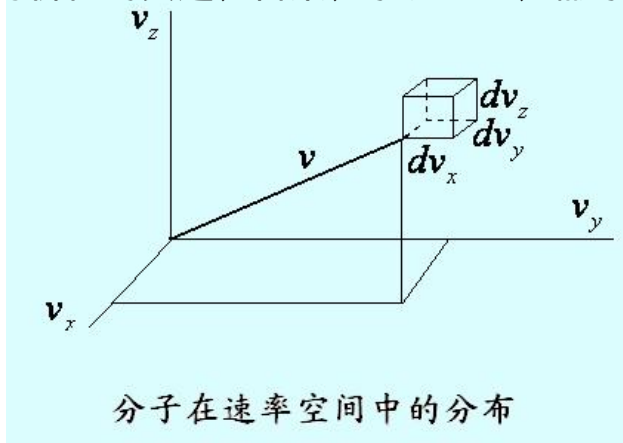
$$dN_v \propto N dv \quad \text{或} \quad dN_v = N f(v) dv$$

$f(v)$ 是一个与 v 及温度有关的函数，称为分布函数，它的意义相当于 $dv = 1$ 时，即速率在 v 至 $v+1$ 之间的分子在总分子中所占的分数。Maxwell 证明

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (1-11)$$

Maxwell 速率分布公式的推导

设：分子的速率为 v ，在直角坐标系上可分解为 v_x, v_y, v_z ，设以 v_x, v_y, v_z 为轴，绘出速率空间。每一个分子都将出现在速率空间中，并有一个代表点。如令 dN_{v_x} 代表速率在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$ 之间分子数，它必然与分子总数 N 有关，与所取的 dv_x 间隔的大小有关，且都有正比关系（ N 越大， dv_x 越大，则 dN_{v_x} 越大）。此外还与 v_x 有关，即在同样的间隔，由于 v_x 不同，所包含的分子数也不同（例如，速率在 100~101 m/s 和 200~101 m/s 的间距同为 1m，但其中的分子数不同）。 dN_{v_x} 与



v_x 的关系，可以函数表示。这个函数就叫做分布函数。

$$dN_{v_x} = Nf(v_x)dv_x$$

或
$$dN_{v_x} / N = f(v_x)dv_x$$

dN_{v_x} / N 代表速率在

$v_x \rightarrow v_x + dv_x$ 之间的分子占总分子的分率（也就是分子落在该速率区间中的概率）。同理有

$$dN_{v_y} / N = f(v_y)dv_y$$

$$dN_{v_z} / N = f(v_z)dv_z$$

Maxwell 认为 v_x, v_y, v_z 互不相干，且具有相似的关系。同理，分子运动速率落在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x, v_y \rightarrow v_y + dv_y, v_z \rightarrow v_z + dv_z$ 区间的分子数

$$d^3 N_{v_x, v_y, v_z} = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$(1-12)$$

在体积元 $dv_x dv_y dv_z$ 中的点密度

$$\rho = d^3 N_{v_x, v_y, v_z} / dv_x dv_y dv_z = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

ρ 是 v_x, v_y, v_z 的函数，则有

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{\partial \rho}{\partial v_x} dv_x + \frac{\partial \rho}{\partial v_y} dv_y + \frac{\partial \rho}{\partial v_z} dv_z \\ &= Nf'(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x + Nf(v_x)f'(v_y)f(v_z)dv_y + Nf(v_x)f(v_y)f'(v_z)dv_z \end{aligned}$$

若考虑的体积元处于和的壳层中，在此壳层中， $d\rho = 0$ ，上式各项同除

$$f'(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z = 0 \quad (1-13)$$

当速度指定为 v 时， $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ，所以

$$v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0 \quad (1-14)$$

)

在式(1-13)中，相当于在式(1-14)的条件下，求 ρ 的极值，由 Lagrange 乘因子法，在给(1-14)乘因子 λ 后，再与式(1-13)相加，得到

$$1-15) \quad \left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right] dv_x + \left[\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right] dv_y + \left[\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right] dv_z = 0 \quad ($$

上式中每一个括号必须为零，就有
$$\left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right] = 0$$

这三个括号完全是相似的，只需解出其中的一个，则有

$$\frac{1}{f'(v_x)} \frac{df(v_x)}{d(v_x)} + \lambda v_x = 0 \qquad d \ln f(v_x) = -\lambda v_x dv_x$$

积分后得

$$(1-16)$$

$$f(v_x) = \alpha \exp(-\lambda v_x^2 / 2)$$

令 $\beta^2 = \lambda / 2$ ，上式可以写作

$$\begin{aligned} f(v_x) &= \alpha \exp(-\beta^2 v_x^2) \\ f(v_y) &= \alpha \exp(-\beta^2 v_y^2) \\ f(v_z) &= \alpha \exp(-\beta^2 v_z^2) \end{aligned}$$

代入(1-12)式

$$\begin{aligned} d^3 N_{v_x, v_y, v_z} &= N \alpha^3 \exp[-\beta^2 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z \\ &= N \alpha^3 \exp[-\beta^2 v^2] dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

上式表示分子运动速率落在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x, v_y \rightarrow v_y + dv_y, v_z \rightarrow v_z + dv_z$ 区间的分子数。在该区间的分子密度为

$$\rho = \frac{d^3 N_{v_x, v_y, v_z}}{dv_x dv_y dv_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 v^2]$$

$$(1-17)$$

在 $v \rightarrow v + dv$ 间的壳层其体积为 $4\pi v^2 dv$ ，所以落在该壳层中的这种分子数为

$$dN_v = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 v^2] \cdot 4\pi v^2 dv$$

速率在 $0 \rightarrow \infty$ 间的分子数目为全部速率范围内对上式进行积分，结果应为系统中全部

分子数，即

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} dN_v = \int_0^{\infty} N\alpha^3 \exp[-\beta^2 v] \cdot 4\pi v^2 dv \\ &= 4\pi N\alpha^3 \int_0^{\infty} v^2 \exp[-\beta^2 v] dv \end{aligned} \quad (1-18)$$

由积分表知，上述积分值等于 $\frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}$ ，所以 $\alpha^3 = \beta^3 \pi^{-3/2}$

此式表示 α 和 β 的关系，所以有
$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 v^2 \exp[-\beta^2 v^2] dv$$

又根据均方根速率 u (root square rate) 的定义，
$$u^2 = \frac{\int v^2 dN_v}{N}$$

即：所有粒子的速率的平方值，除以粒子数 N ，得到速率平方的平均值，然后再开方，称为根均方速率。为了符号的统一，这是我们仍用符号 u 代表根均方速率，得

$$\begin{aligned} u &= \left[\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 \int_0^{\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned}$$

(经查积分表，式中的积分值等于 $\left[\frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5} \right]$ ，且已知 $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$)。

所以
$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \quad (1-19)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad (1-20)$$

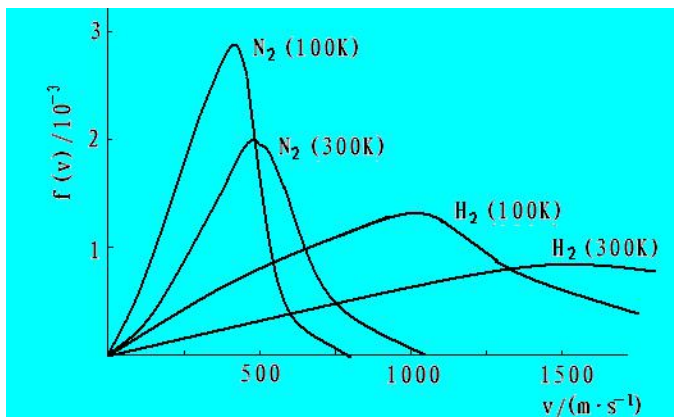
将 α 和 β 的值分别代入 dN_v 的表示式，则得

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) dv \quad (1-21)$$

或
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right)$$

上式就是 Maxwell 的速率公式。

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) \cdot v^2 dv$$



分子速率分布曲线与温度及分子质量的关系

左图是根据上式所画出的图

形，图中纵坐标 $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_v}{dv}$ [即 $f(v)$] 代表速率介于 $v \rightarrow v + dv$ 之间的分子占总分子数的分数，横坐标代表速率。每一条曲线的面积恒等于 1。

当温度升高时，速率的分布曲线变的宽而平坦，最高点下移。这表明高温时，速率的分布较宽广，而温度较低时曲线陡峭，分子速率的分布较为集中。

上式以及上图代表大量分子的速率分布规律，则符合统计的规律。这就表明个别分子和大量分子的运动发生了从量变到质变的变化。个别分子的速率随时间的变化是偶然的，而大量分子的集合体，其速率的统计平均值具有一定的分布规律。这就是事物的偶然性与必然性的辩证关系。

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 速率分布曲线上有一最高点，该点表示具有这种速率的分子所占的分数最大，这个最高点所对应的速率称之为最概然速率 (v_m)。

令
$$y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_v}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right)$$

当 y 为极值时， $\frac{dy}{dv} = 0$ ，可以求得

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \text{或} \quad v_m = \sqrt{\frac{2MRT}{m}} \quad (1)$$

式中 M 为气体的摩尔质量。由此可见，最概然速率与质量的平方根成反比。在相同的温度下，摩尔质量小的分子，其最概然速率大。

分子的数学平均速率的求算方法如下，由于分子数目很多，它们的速率分布可以认为是连续的。

$$v_a = \frac{\int v_i dN_i}{N}$$

则有

$$v_a = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1.5} \int_0^{\infty} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

所以有

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

又前已证明，根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

这三种速率之比为：
$$v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

在三者中，最概然速率最小，根均方速率最大，数学平均速率居中。在计算分子运动的平均距离时要用数学平均速率，而在计算平均平动能时要用根均方速率。

气体分子按速率分布的实验验证—分子射线束实验

Maxwell 的气体分子速率分布规律也可以通过分子射线束实验予以验证。

§ 1.5 分子平动能的分布

从分子的速率分布公式，很容易导出平动能的分布公式。

分子的平动能：
$$E = \frac{1}{2}mv^2$$
，所以 $dE = mv dv$

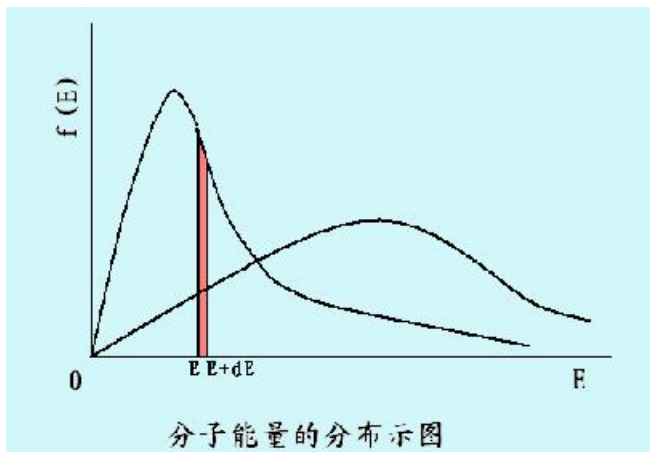
代入速率分布公式，则得

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

$\frac{dN_E}{N}$ 是分子能量处于 $E \rightarrow E + dE$ 之间的分子占总分子中的分数。令

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

称为能量分布函数。



如以 $\frac{dN_E}{NdE}$ 即能量分布函数 $f(E)$ 为纵坐标，以 E 为横坐标，得左图

此图与速率的分布图有大体相似之处，不同的是，曲线在开始时较陡，升高很快，而速率分布曲线在起始时接近于水平，能量分布曲线通过最高点后，迅速降低（即比速率分布曲线降低得快）

整个曲线下面的面积等 1，曲线下任一区间的面积（如图中的阴影面积），代表能量落在该区间的分子点总分子数中的分数。如要知道能量大于某定值的分子的分数，则需将上式积分，积分的下限为 E_1 ，上限为 ∞ 。

$$\int_{E_1}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

上式用部分积分法得到

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

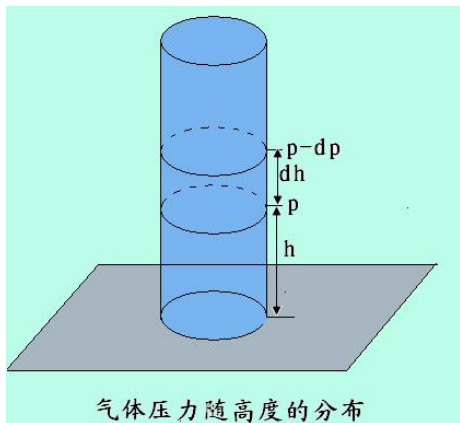
$N_{E_1 \rightarrow \infty}$ 是能量超过 E_1 的分子数，如果说 $E_1 \gg kT$ （实际上这个条件是易于满足的），则上式可仅取其第一项，得到

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

§ 1. 6 气体分子在重力场中的分布

通常我们所考虑的容器不是很大，总认为气体在容器中是均匀分布的，密度、压力也不随高度发生变化。但实际上不是这们的，在重力场的作用下，容器中不同高度处的密度、压力也是不同的，只是差别不大。当容器高度很大时，这

种差别不能忽略。



在重力场中，容器中的气体分子受两种相反的力的作用。一种是气体分子的热运动，它使气体分子趋向于均匀分布；另一种是重力，它使气体分子向下聚集。由于这两种相反的作用，在达到平衡时，气体的压力，密度随高度呈现一定的分布规律。在研究大气问题时，这种分布的不均匀性不能忽略。

设在高度为 h 处的压力为 p ，高度 $h + dh$ 处的压力为 $p - dp$ ，两层的压力差为

$$dp = -\rho g dh$$

式中 ρ 代表气体的密度， g 是重力加速度，其值为 $9.8 m \cdot s^{-2}$ ，假定气体符合理想气体公式，则 $\rho = (Mg / RT)$ ，代入上式后得

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

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

假定在 $0 \rightarrow h$ 的温度范围内温度不变，得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h$$

$$p = p_0 e^{-Mgh / RT} \quad \text{或} \quad p = p_0 e^{-mgh / kT}$$

在同一温度时，某种气体的密度与单位体积内该种气体的分子数成正比，与压力也成正比，所以上式也可以写成

$$\rho = \rho_0 e^{-Mgh / RT} \quad \text{或} \quad n = n_0 e^{-mgh / kT}$$

这些式子均称为 Boltzmann 公式，它指出了分子在重力场的分布规律。空气是以 N_2 、 O_2 及少量其它气体如 CO、Ar 等的混合物，由于不同气体摩尔质量不同，因此在地面上空气的组成与高空处不同。

利用上述几个公式，可以近似地估计在不同的高度处的大气压，或者反过来根据压力来计算高度。但由于在上述公式的积分过程中，均将温度看成是常数，所以只在高度相差不大的范围内，计算结果才与实际情况符合。

上边的式子反映了在重力场中由于位能不同导致不均匀分布，此式也可以推广使用于其它外场，如离心力场，电场或磁场中。例如在离心力场中，旋转着的离心机的顶端和中心部位，粒子的浓度是不同的，这也可以用公式来解释。

在液体中若有悬浮的微粒存在，则这些粒子受重力的影响也将随高度不同而不同。设悬浮的微粒的密度为 ρ ，质量为 m ，液体的，液体的体积为 V ，微粒周围液体的密度为 ρ_0 ，微粒总的受的向下的作用力为

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

令 $m^* = m \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) g$ ， m^* 是考虑了浮力后微粒的等效质量，则微粒所受净的向下的作用力为 $m^* g$ 。根据 Boltzmann 公式，粒子随高度的分布为

$$n = n_0 e^{-m^* gh / kT}$$

从空气中尘埃的分布与此有类似的关系。

§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程

分子的平均自由程

分子以很高的速度做无规则运动，它们彼此不断地相互碰撞。研究气体分子的碰撞过程，对了解气体的扩散、热传导、黏滞现象以及气相反应的速率等均具有重要的意义。

在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程叫做自由程（free path）。自由程也是在不断地无规则地改变着，其平均值叫做平均自由程（mean free path），用 \bar{l} 表示。

每一次碰撞过程实质上是在分子的作用力下，分子先是互相接近而后再散开的过程。分子是由原子构成的，原子是由电子和原子核组成的。当分子相距极近时，它们之间的相互作用力是斥力，并且这种斥力随着分子间距减少而很快增大。所以当分子趋向另一个分子，当它们之间的距离小到某一程度，斥力变得很大，分子就要改变原来的方向而相互远离。这就完成了一次碰撞过程。两个分子的质心碰撞时所能达到的最短距离称为有效直径（或称为碰撞直径），其数值往往要稍大于分子本身的直径。

设单位时间内一个分子的平均速度为 v_a ，在单位时间内与其它分子相碰的

次数为 z' ，显然

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

在一群分子里（单位体积的分子数设为 n ），我们先跟踪某一个分子，这个分子以平均速度 v_a 而移动，先设其他分子都不动，求出这个分子与其他静止分子的碰撞次数。设分子的有效半径为 r ，有效直径为 d 。如果移动着的分子能与静止的分子相碰，则这两个分子的质心在运动方向的投影距离必须小于 d 。运动着的分子，其运动的方向与纸面垂直，以有效直径 d ($d = 2r$) 为半径作虚线圆，这个面积称为分子碰撞的有效截面积。凡是另一个分子的质心，其投影落在虚线所示的截面之内者，都有可能与这个移动着的分子相碰。由于分子与其它分子碰撞，它移动的轨迹是不规则的，呈“之”字形折线。移动着的分子，在时间 t 内走过的路程，其有效截面所掠过的体积为 $v_a t \pi d^2$ ，凡是落在这个体积内的静止分子，都会与移动着的分子发生碰撞。所以，移动着的分子在单位时间内与其它分子相碰的次数为

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

这是假定只有一个分子移动，其他分子静止不动而得到的结果。实际上每个分子都是移动的，应该用相对速度来代替上式中的平均速率。考虑到分子的混乱运动，分子平均相对运动速度与各自运动的速度关系为 $\bar{v}_r = \sqrt{2} v_a$

由此可以得到分子运动的平均自由程为

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

分子的互碰频率

设单位体积内的分子个数为 n ，每一个分子在单位时间内与 z' 个分子相碰，所以单位时间、单位体积内分子碰撞的总次数为 nz' 次。但是每一次碰撞都需要两个分子，所以实际上上述总次数多算了一倍。即单位时间、单位体积中分子平均相碰撞的总次数 z 应为

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

已知数学平均速率与根均方速率之间的关系是： $v_a = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}u$ ，代入上式，得

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

分子的互碰次数很大，而平均自由程却是很短的。

以上讨论的是指一种气体，即相同分子间的互碰情形，如系统是由 A、B 两种分子所构成的，相关的公式应略加修改。其表达式为（证明从略）

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

式中， d_{AB} 代表 A、B 分子的有效半径之和， μ 代表折合质量（reduced mass）。不同分子的碰撞与化学反应直接有关。

分子与器壁的碰撞频率

气体分子与器壁碰撞实际上就是气体与某一固定表面的碰撞，研究这种碰撞频率对讨论气体在固体表面上的吸附、多相催化作用以及隙流等密切相关。

只有速度的分量 v_x 为正值分子才有可能与器壁的面积 dA 相碰，我们先求出 v_x 的平均值。设在 x 方向分速度介于 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$ 间的分子数为

$$dn(v_x) = n f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT}$$

v_x 的平均值

$$\overline{v_x} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

已知平均速度 $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ，所以 $\overline{v_x} = \frac{1}{2} v_a$

设 n 为单位体积中的分子数，其中只有 v_x 为正值分子，其 x 方向的分速度为正值（另一半为负值），在单位时间内能与相碰的分子数应等于以 dA 为底，以 $\overline{v_x} dA$ 为高的柱体内而且 v_x 为正值分子数，所以单位时间与单位面积器壁的碰撞频率为：

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

如单位时间内碰到单位器壁面积上的分子数以 mol 计，则

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

此式在讨论化学反应动力学时有用。

分子隙流 (effusion)

气体分子通过小孔向外流出称为隙流。设想器壁上的面积元 dA 是一个小孔，则碰撞到 dA 上的分子都从 dA 上流出，因此隙流速度

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

隙流速度与其摩尔质量的平方根成反比，若两种气体在相同的情况下进行比较，则得

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

式中分别为气体 A 和 B 的隙流速度。

这就是 Graham (格拉罕姆) 的隙流定律 (law of effusion)，它最初只是一个经验公式，而有了气体运动论，就有了理论上的依据。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，倘若其中一种气体的摩尔质量是已知的，就能根据上式来求出另一种气体的摩尔质量。历史上就曾有人用这种方法来测定放射性气体氡的摩尔质量。利用隙流作用也可以分离摩尔质量不同的气体混合物，这在同位素分离中得到了应用。

§ 1.8 实际气体

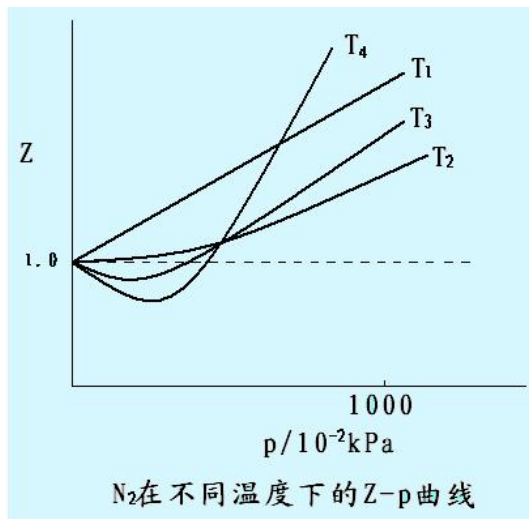
实验发现，在低温、高压时，真实气体的行为与理想气体定律的偏差很大。这是由于在低温、高压下，气体的密度增大，分子之间的距离缩小，分子之间的相互作用以及分子自身的体积就不能略去不计，不能把分子看作是自由运动的弹性质点，因此理想气体的分子运动模型需要予以修正。

实际气体的行为

在压力较高或温度较低时，实际气体与理想气体的偏差较大。今定义“压缩因子 (Z)” (compressibility factor) 以衡量偏差的大小。

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

理想气体的 $pV_m = RT, Z = 1$ 。对实际气体，若 $Z > 1$ ，则 $pV_m > RT$ ，表明在同温、同压下，实际气体的体积要大于按理想气体方程计算的结果。即实际气体的可压缩性比理想气体小。当 $Z < 1$ 时，情况则相反。



氮气的 $Z-p$ 曲线也示于下图。对于温度 T_2 ，在相当的温度范围内， $Z \approx 1$ ，随压力变化不大，并符合理想气体的状态方程，此时的温度称为 Boyle 温度 T_B 。在图形上表现为在此温度时，等温线的坡度等于零，即

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

Van der waals 方程式

到目前为止，人们所提出的非理想气体的状态方程式至少有 200 种以上。大体上可分为两类，一类是考虑了物质的结构(例如分子的大小，分子间的作用力等)，在此基础上导出来的。其特点是物理意义比较明确，也具有一定的普遍性。但这些公式的一些参量仍常需要通过实验来确定，而且有一定的使用范围，因为经验证明，实际气体不可能在较大的温度和压力范围内都能用一个较简单的方程式来表示。另一类是经验的或半经验的状态方程式，这一类状态方程式为数众多。它一般只使用于特别的气体，并且只在指定的温度和压力范围内能给出较精确的结果。在工业上常常使用后一类方程式。

第一类中以 Van der waals(范德华)方程式最为有名(以下简称为范氏方程)，即

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

它是 1873 年 Van der waals 在前人研究的基础上提出来的。范氏方程之所以特别受关注，并不是因为它比其它方程式更为准确，而是他在修正理想气体状态方程

时，在体积和压力项上分别提出了两个具有物理意义的修正因子 a 和 b ，这两个因子揭示了真实气体与理想气体有差别的更

根本原因。此外，根据范氏方程所导出的对比状态方程式，在一定程度上可以说明气体和液体互相转变的某些现象，。在计算较高压力下热力学函数时，也常常要用到对比态的概念，这在工业计算中是很有用的。

在理想气体的分子模型中，是把分子看成是没有体积的质点，在 $pV_m = RT$ 式中的 V_m 应理解为每个分子可以自由活动的空间，或称为自由空间，它等于容器的体积。这在低压下也是正确的，因为低压下，气体的密度小，分子的活动空间大，相对来说分子自身的体积可以忽略不计，分子之间的引力也可忽略不计。而当压力较高时，气体的密度大，分子的活动空间小，相对来说，分子自身的体积就不能忽略，分子之间的引力也不能忽略。当考虑分子自身的体积是，每个分子的活动空间不再是 V_m ，而是从中减去与分子自身体积有关的修正项 b ，即应把 V_m 换为 $(V_m - b)$ ，得 $p(V_m - b) = RT$ 。

设想分子是一个半径为 r 的圆球，当两个分子相碰时，它们质心间的最短距离 $d = 2r$ 。如下图所示，以这个质点不可能进入以第一个分子的质点为圆心，以 $2r$ 为半径画出一个球形禁区，第二个分子的质心就不能进入这个禁区之内，这个球形禁区的体积等于

$$\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

即等于分子自身体积的 8 倍。这样，任一个分子的中心都不能进入其余 $(L-1)$ 个分子的禁区里(L 是分子个数)，这些禁区的总体积等于

$$8L \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

由于 L 是很大的数值，则 $(L-1 \approx L)$ 。

同时还要注意到，不论某个分子向什么方向运动，对分子碰撞来说，都只有朝向运动方向的一半为禁区，因此有效禁区不是分子总体积的 8 倍而是 4 倍。即修正项，

第二个校正是分子间引力的修正因素项 a ，我们已知相互作用力正比于 r^{-2} （作用力是客观存在的，只有低压下，分子间距离很大时，才能略去不计）。

对于气体分子，由于平均在其周围各个方向都受到了其他分子相同的吸引，所以引力的总作用力是处于平衡状态，对于分子运动并不产生特殊的影响。但是

对靠近器壁的分子来说情况就有所不同，后面的分子对它施加吸引力，趋向于把分子向后拉回。所以气体施于器壁的压力要比忽略引力时小（见右图）。这个差额叫做内压力。这样，当进一步考虑了分子引力后，气体施于器壁的压力应等于：

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

既然内压力是由于分子间的互相吸引而产生的，所以它一方面与内部气体的分子数目(N)成正比，另一方面又与碰撞器壁的分子数目(N)成正比，即 p_i 正比于 N^2 。对于定量的气体（设为 1mol），在定温下，由于分子数目正比于密度(ρ)，所以 p_i 正比于 ρ^2 。又与体积成反比，所以

$$p_i \propto \frac{1}{V_m} \quad \text{或} \quad p_i = \frac{a}{V_m} \quad (a \text{ 为比例系数})$$

所以范氏方程要以表示为

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

范氏方程可以大体上对实际气体的 $pV_m - p$ 图给予一定的解释。将范氏方程展开，可得

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

在高温时，分子间的互相吸引可以忽略，即含 a 的项可以略去，得到

$$pV_m = RT + bp$$

所以 $pV_m > RT$ ，其超出的数值，随着 p 的增加而增加。这就是 Boyle 温度以上的情况。在低温时，反映分子间的引力项忽略。倘若气体同时又处于相对低压的范围，则由于气体的体积大，含 b 的项可以略去，因此范氏方程可以写作

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

即 $pV_m < RT$ ，其数值随 p 的增加而减小。但当继续增加 p ，达到一定限度后， b 的效应越来越显著，又将出现 $pV_m > RT$ 的情况。因此在低温时，是 pV_m 值先随 p 的增加而降低，经过最低点又逐渐上升，这就是 Boyle 温度以下的情况。

符合范氏方程的气体有时简称为 van der Waals 气体，van der Waals 气体的 Boyle

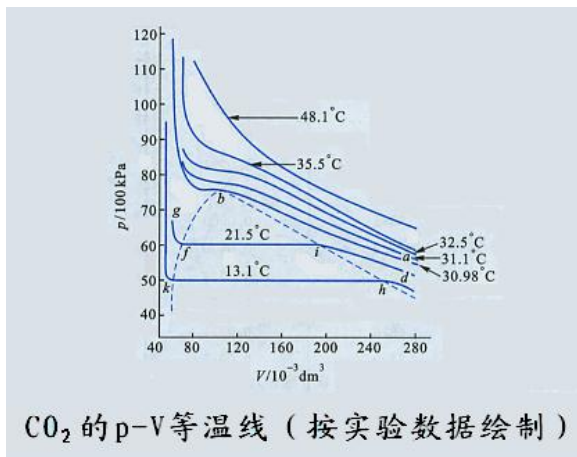
温度 T_B 可通过对 van der Waals 方程求导求得

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

§ 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

Andrews(安得鲁)在 1869 年,根据实验得到 CO_2 的 $p-V-T$ 图, 又称为 CO_2 的等温线, 如左理图所示。它和理想气体的等温线迥然不同。



(1) 图中在低温时, 例如 21.5°C 的等温线, 曲线分为三段: 在 di 段, 体积随压力的增加而减小, 与理想气体等温线基本相似; 在 i 点处(大约在 $6 \times 10^3 \text{ kPa}$), CO_2 开始液化。继续对 CO_2 进行压缩, 则液化继续进行, 由于液化过程中体积缩小, 体积沿水平线 if 线变化, 但压力却保持不变。

在 f 点 CO_2 全部液化。以后继续加压, 液体沿 fg 线迅速上升, 表示液体的体积变化很小, 不易压缩。在 if 段气液两相平衡, 所对应的压力就是在该温度下液态 CO_2 的饱和蒸汽压。 13.1°C 的等温线与 21.5°C 的等温线大体相同, 只是温度越高水平线段越短, 而相应的饱和蒸汽压也越高。

(2) 当温度升到 30.98°C , 等温线的水平部分缩成一点, 等温线在此出现拐点, 在此温度以上, 无论加多大的压力, CO_2 均不能液化。 30.98°C 称为的 CO_2 临界温度 T_c , 所谓临界温度就是在这个温度之上, 无论加多大的压力, 气体均不能液化。在临界温度时使气体液化所需要的最小压力称为临界压力 p_c , 在临界温度、临界压力时的体积称为临界体积 V_c 。 30.98°C 的那根等温线就称为临界等温线。

图中 b 点又叫做临界点 (critical point)。从图中还可以看到, 临界状态下的

比容是液体的最大比容，临界压力是液体的最大饱和蒸气压，而临界温度是气体可以通过等温压缩办法使气体液化的最高温度。

在临界状态下，气液两相的一切差别都消失了，比容相同，表面张力等于零，汽化热也等于零，因而气液界面也消失了。

(3) 在高于临界温度时，则是气态的等温线，温度越高曲线越接近于等轴双曲线，如图 48.1 的曲线接近于理想气体的等温线。即在高温或低压下，气体越接近于理想气体。

图中可以分为及格区，临界等温线以上只有气态存在。在临界温度一下的帽形区是气液共存区。在帽形线的左支与临界温度线所夹的区域为液相区。(当温度高于时，液相已不复存在，所以“蒸汽”(或“气”)一词严格来讲，只能用于临界温度以下的气体，因为“蒸汽”(或“气”)意味着有凝聚相存在，但通常用词时又常不予以严格的区别)。其他实际气体的等温线也与此类似。

在临界温度以下，液化过程经过液气两相共存的阶段。此时气相与液相的性质有明显的差别(例如密度不同，液相有表面张力而气相没有等等)。当温度上升，这些差异逐渐缩小。在临界温度时，气液性质的变化是连续的变化，气体的性质逐渐消失，液体的性质逐渐显出。最终在临界点时，物质呈乳浊现象，此时，液体与气体的界面完全消失。表 1.4 是集中气体的临界常数。

方程式的等温线

我们按照范氏方程画出等温线,然后与实测的等温线进行比较.把范氏方程展开后得

在定温下有一定的值.上式是体积的三次方程式,因此每一个值代入上式后应得到三个值,这三个根可以有三种情况:(1)一实根二虚根(如图中曲线 1),(2)三个数值不同的实根(如图中曲线 3 的三点)和(3)三个相等的实根(如图中曲线 2 的点).图是按范氏方程所绘的等温线,与前节的二氧化碳的实线大致一样.由此可见,范氏方程不仅能较好的表示实际气体的行为,并且能表示出液体微小的压缩性.所不同者在于液化过程一段,按照范氏方程所画出来的图形为波纹形,这与实际情况不合,实际情况是在气—液平衡的阶段,既出现水平段.后来经仔细的实验,可以得到波形段的一部分.若把气体在没有尘埃和电荷的空间中加压,如图中曲线 4 所示.在压缩过程中缺乏凝结核,从 E 点开始压缩,索然达到了饱和状态,气体仍可能不凝结,甚至可以超过饱和点 B,继续以蒸汽状态存在(即将 EB 线延长至 F 点),成为过饱和蒸汽.这是一种极不稳定的状态,只要引入一些带电粒子或微尘,过饱和蒸气既依此为核心而迅即凝结,并回到气—液平衡的 AB 线上.这一现象曾用于研究宇宙射线或放射性元素

所放射的带电粒子等。先使某一容器内的蒸气形成过饱和状态，然后再让高速粒子射入，当高速粒子与过饱和蒸气相碰撞时，蒸气分子就以这些粒子为核心而凝结，形成一连串很小的液滴，从而显现出高速离子的路径。云雾室就是根据这一原理而设计的，借以观察到放射性物质 α 粒子的路径。

同样，图中的 HA 段，当液体自 H 点等温减压，到达其饱和蒸气压 A 点后，仍不蒸发（当系统中没有带电粒子或尘埃时可能达到这种状态），于是就达到了过热液体的状态（既延 AG 段下降到 G 点）。在实际生产过程中这种状态是很危险的。锅炉中的水长期经多次煮沸后，容易过热，如果此时猛然加入带有空气的水，将引起剧烈的汽化，并因压力突然增加而引起爆炸。但中间一段 FG，至今完全不能实现，此时，压力增加，体积也增加，折实不可能的。

根据范氏方程所绘制的曲线，除了中间一段以外，其余部分与实际情况大致符合。因此我们可以根据范氏方程求气体的临界常数。由于临界点是曲线的极大点，极小点和转折点三点重合在一起，所以

将范氏方程写成

得

由此解得

代入式 (1.76) 得

将 V 和 T 再代入范氏方程，得

根据式 (1.77)、式 (1.78)、式 (1.79) 与范氏方程中的常数 a, b ，可以确定 T, P 和 V 。但实际上，往往是反过来，由试验测得的临界常数来求常数 a, b 。即

根据式 (1.80)，

对于一切能满足范氏方程的气体， Z_c 的值都应等于 2.667。但实际上，只有像氦、氢等最难液化的气体才接近这个数值，其他气体都有一定的偏差，有些甚至有较大的偏差。由此也可以看出范氏方程的近似性，它只能在一定的温度、压力范围内描述气体的行为。

对比状态和对比状态定律

将上节所得的 a, b, R 代入范氏方程式，得

两边同除以，得到

引入新变数，定义

π 称为对比压力， β 称为对比体积， τ 称为对比温度。代入上式，得

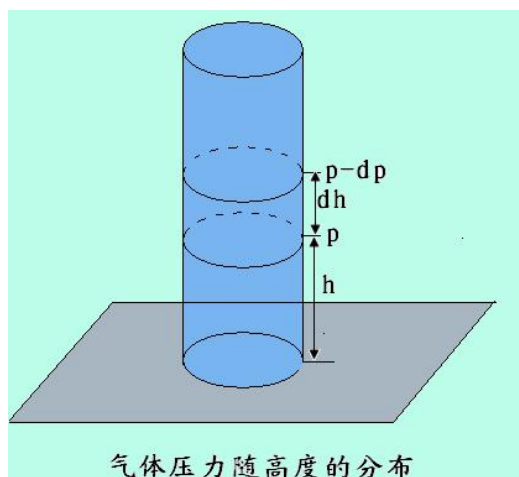
上式称为范氏对比状态方程式，此式不含有因物质而异的常数 a, b ，并且与物质的量无关。它是一个具有较普遍性的方程式。任何适于范氏公式的气体都满足上式，且在相同的对比温度和对比压力之下，就有相同的对比容积。此时，各物质的状态称为对比状态。这个关系称为对比状态定律。试验数据证明，凡是组成、结构、分子大小相近的物质能比较严格地遵守对比状态定律。当这类物质处于对比状态时，它们的许多性质如压缩性、膨胀系数、逸度系数、黏度、折射率等之间具有简单的关系。这个定律能比较好的确定结构相近的物质的某种性质，它反映了不同物质间的内部联系，把个性和共性统一起来了。

对比状态原理在工程上有广泛应用。许多流体的性质如黏度等都可以写成对比状态的函数。曾经说过：“对比状态原理确实可以看作范氏方程最有用的副产品，它不仅在研究流体热力学性质方面取得了巨大的成功，而且在传递方面的研究中，也同样有一席之地。”

§ 1.6 气体分子在重力场中的分布

通常我们考虑的容器一般不是很大，总认为气体在容器中是均匀分布的，密度也不随高度变化，且各处的压力是一样的。实际上，严格的讲在重力作用下，容器中上下各处的密度并不完全一样，只不过差别极其微小，可以忽略不计罢了。如果高度差别较大，这种差别就不能忽略。

在重力场中，气体分子受到两种互相相反的作用。无规则热运动将使气体分子均匀分布在它们所能到达的空间，而重力的作用则要使重的气体分子向下聚集。由于这两种相反的作用，达到平衡时，气体分子在空间中并非均匀分布，密度随高度的增加而减少，在研究大气层的问题时，此类问题就不能忽略。



设在高度为 h 处的压力为 p ，高度 $h+dh$ 处的压力为 $p-dp$ （参阅图 1.12），两层的压力差为

$$dp = -\rho g dh$$

式中 ρ 代表气体的密度； g 是重力加速度，其值为 $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，假定气体符合理想气体公式，则 $\rho = Mp/RT$ ，代入上式后得

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

对上式积分

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

假定在 $0 \sim h$ 的高度范围内温度不变，得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$
$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \left(\rho = \rho_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \right)$$

在同一温度下，某种气体的密度与每单位体积内该种气体的分子数目成正比，与压力也成正比，即

$$p / p_0 = n / n_0 = \rho / \rho_0$$

所以式 (1.52) 可以写作：

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \left(\rho = \rho_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \right)$$

所以式 (1.52) 式 (1.53) 称为 Boltzmann (玻耳兹曼) 公式。他指出了分子在重力场中的分布规律，指出压力，密度，单位体积中的分子数目与高度的关系。空气是 N_2, O_2 ，以及少量其他的气体如 CO, Ar 等的混合物，由于不同气体的摩尔质量不同，因此在地面上空气的组成与高空不同。

利用上述几个公式，可以近似估计在不同高度处的大气压，或者反过来根据压力计算高度。但由于上述公式的积分过程中，均将温度看做常数，所以只在高度相差不太大的范围内，计算结果才与实际情况符合。

式 (1.53) 是反映粒子在重力场中由于位能不同导致不均匀分布，此式也可以推广实使用于其他外力场，如离心场，电场，磁场中。例如在离心场中，旋

转着的离心管的顶端和中心部位，粒子的浓度是不同的，这也可以用 Boltzmann 公式来计算。

在液体（或溶液）中若有悬浮微粒存在，则这些粒子受到重力影响也将随着高度不同而分布不同。设悬浮微粒的密度为 ρ ，质量为 m 液体的体积为 V ，微粒周围液体的密度为 ρ_0 ，微粒总的受向下的作用力为

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

令： $m^* = m(1 - \rho_0 / \rho)$ ， m^* 是考虑了浮力后的等效质量，则微粒所受净的向下的作用力为 m^*g ，根据 Boltzmann