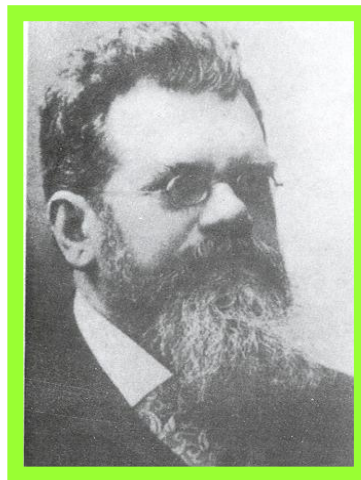


6.6 玻尔兹曼分布定律

无外场时，处于平衡态的气体分子遵守麦克斯韦速率分布定律。当气体处于外力场(如重力场)中时，玻尔兹曼从麦克斯韦速率分布定律出发，利用统计方法导出了气体分子数按能量的分布规律。



玻尔兹曼

麦克斯韦速率分布定律可用气体分子平动动能改写为

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_t}{kT}} \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{(速度空间体积元)}}$$

式中 $E_t = \frac{1}{2} m v^2$ —— 气体分子的平动动能

麦克斯韦速率
分布定律:

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_t}{kT}} \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{(速度空间体积元)}}$$

玻尔兹曼分布定律:

当系统在外力场中处于平衡态时, 分子的坐标处于 $x-x+dx$ 、 $y-y+dy$ 、 $z-z+dz$ 区间内, 速度处于 $v_x-v_x+dv_x$ 、 $v_y-v_y+dv_y$ 、 $v_z-v_z+dv_z$ 区间内的分子数为

$$dN_{v_x, v_y, v_z; x, y, z} = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_t + E_p}{kT}} \underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{\text{(速度空间体积元)}} \underbrace{dx dy dz}_{\text{(坐标空间体积元)}}$$

这就是玻尔兹曼分布定律, 式中 n_0 表示势能 $E_p = 0$ 处的分子数密度。

讨论1: 气体分子数密度随空间位置的分布

将玻尔兹曼分布对所有可能的速度积分, 得到空间 (x, y, z) 附近体积元 $dx dy dz$ 中的分子数

$$dN_{x,y,z} = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_p}{kT}} dx dy dz \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{E_t}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$
$$= n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} dx dy dz \quad \text{—— 此式也称为玻尔兹曼分布定律}$$

分子数密度: 空间 (x, y, z) 附近单位体积中的分子数

$$n(x, y, z) = \frac{dN_{x,y,z}}{dx dy dz} = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad \text{—— 气体分子数密度随空间位置的分布}$$

在地球表面附近, 气体分子的势能 $E_p = mgh$ (取 $z=h$),

$$n(h) = n_0 e^{-mgh/kT} = n_0 e^{-\mu gh/RT} \quad \text{—— 重力场中气体分子数密度随高度的分布}$$

讨论2：等温气压公式

假设大气是理想气体，且不同高度的气体分子近似处于平衡态，则可得气体压强随高度的分布

$$p = nkT = n_0 kT e^{-mgh/kT} = p_0 e^{-mgh/kT} = p_0 e^{-\mu gh/RT}$$

—— 等温气压公式

式中 $p_0 = n_0 kT$ 是高度 $h = 0$ 处的压强。

适用条件： 温度 T 和重力加速度 g 不随高度变化。

对于实际大气，高度变化不大时，上式近似成立。

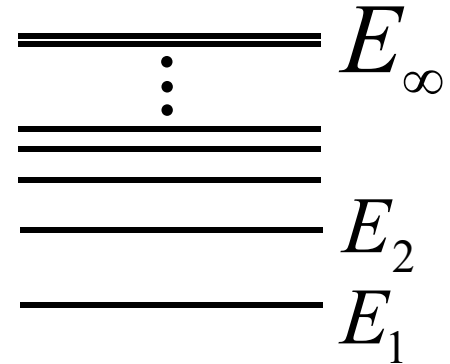
用途： 高度计 (高度不超过2000m)

讨论3: 粒子能量取分立值时的玻尔兹曼分布

玻尔兹曼分布定律不仅适用于气体, 也适用于固体和液体中的微观粒子, 此时粒子的能量(电子能级)将是量子化的, 即取一系列不连续的分立值:

$E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_N$ ——称为能级

能级越高, 间隔越小, 最后变成连续态.



玻尔兹曼分布: 处于 E_i 能级的粒子数 $N_i = C e^{-E_i/kT}$

对于任意两个能级, 有 $\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$

若 $E_2 > E_1$, 则 $N_2 < N_1$

在正常状态下, 能级越低, 粒子数越多。

粒子总是优先占据低能级状态——能量最低原理

例：氢原子基态能级 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ，第一激发态能级 $E_2 = -3.4 \text{ eV}$ ，求出在室温 $T = 27^\circ\text{C}$ 时原子处于第一激发态与基态的数目比。

解：

$$\begin{aligned}\frac{N_2}{N_1} &= e^{-(E_2 - E_1)/kT} \\ &= e^{-10.2 \times 1.6 \times 10^{-16} / 1.38 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= e^{-394.2} = 1.58 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

可见，在室温下，氢原子几乎全部处于基态。

6.7 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程

(Mean Free Path)

气体分子
平均速率

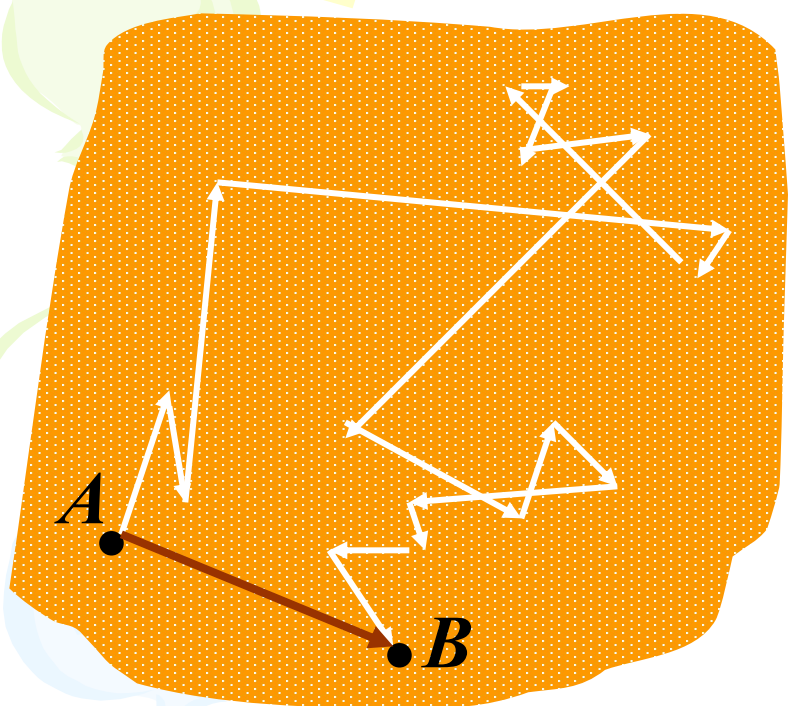
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

氮气分子在27°C时的平均速率为476m·s⁻¹.

矛盾

气体分子热运动平均速率高，
但气体扩散过程进行得相当慢。

克劳修斯指出：气体分子的速度虽然很大，但前进中要与其他分子作频繁的碰撞，每碰一次，分子运动方向就发生改变，所走的路程非常曲折。



在相同的 Δt 时间内, 分子由 A 到 B 的位移比它的路程小得多

$$\text{扩散速率} < < \text{平均速率}$$

(位移/时间) (路程/时间)

自由程： 分子在相邻两次碰撞之间自由通过的路程。



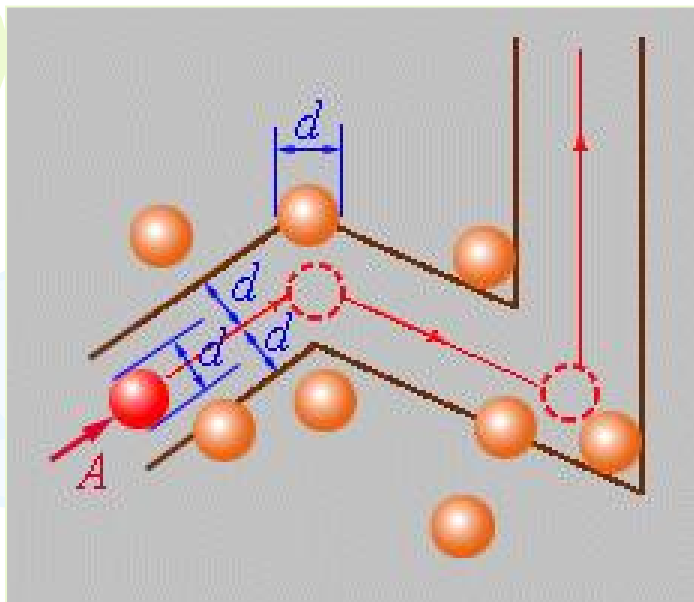
◆ 分子的平均自由程($\bar{\lambda}$): 每两次连续碰撞之间, 一个分子自由运动的平均路程。

◆ 分子的平均碰撞频率(\bar{Z}): 单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数。

简化模型

1. 分子为刚性小球;
2. 分子有效直径为 d (分子间距平均值);
3. 其它分子皆静止, 某一分子以平均相对速率 \bar{u} 相对于其他分子运动。

“跟踪”一个分子 A ，认为其它分子不动， A 以平均相对速率 \bar{u} 相对于其它分子运动。



A 球心轨迹：折线。

质心与折线距离 $< d$ 的分子将与 A 相碰；
质心与折线距离 $> d$ 的分子将不与 A 相碰。

碰撞截面： πd^2

Δt 时间内， A 通过的折线长： $\bar{u} \Delta t$

以折线为轴的曲折圆柱体积： $\pi d^2 \cdot \bar{u} \Delta t$

Δt 时间内，能够与 A 球碰撞的分子数： $\Delta N = \pi d^2 \cdot \bar{u} \Delta t \cdot n$



Δt 时间内与 A 球碰撞的分子数: $\Delta N = \pi d^2 \cdot \bar{u} \Delta t \cdot n$

分子的平均碰撞频率: $\bar{Z} = \Delta N / \Delta t = \pi d^2 \bar{u} n$

考虑其他分子的运动: $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$ (证明见后)

$$\Rightarrow \bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

◆ 分子平均碰撞频率

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

$$p = nkT$$

◆ 平均自由程: $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

T 一定时 $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$

p 一定时 $\bar{\lambda} \propto T$

关于分子的平均相对速率 $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$

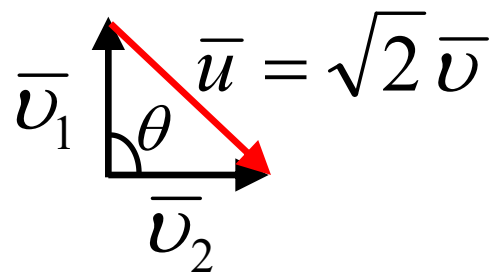
可由麦克斯韦速率分布定律严格证明, 这里给出几种不严格的简化证明.

方法1: 两个分子的平均相对速率, 相当于一个分子不动, 而另一个分子以折合质量相对运动的平均速率。

折合质量: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, m_1 = m_2 = m \Rightarrow \mu = \frac{m}{2}$

相对运动平均速率: $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{2 \times \frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \bar{v}$

方法2: 两分子间的夹角 $0 < \theta < \pi$,
平均值 $\theta = \pi/2$.



方法3: 由余弦定理, 得

$$\bar{u}^2 = \bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 - 2\bar{v}_1\bar{v}_2 \cos \theta = 2\bar{v}^2, \Rightarrow \bar{u} \approx \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{2} \sqrt{\bar{v}^2} \approx \sqrt{2} \bar{v}$$

讨论:

理想气体的分子模型，在推导压强与温度公式、能量均分定理和分子平均碰撞自由程时有何区别？

在推导压强与温度公式时，理想气体分子被当做有质量而无大小的质点(忽略内部结构)；

在能量均分定理中，理想气体分子被当做有内部结构的质点组(原子的集合)，可以发生转动和振动；

在推导分子平均碰撞自由程时，理想气体被当做有一定大小的刚性小球。

由此可见，对不同的问题，我们采用不同的理想模型来进行研究，只要抓住问题的本质即可。

例. 试估计下列两种情况下空气分子的平均自由程：

(1) 273 K、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时；

(2) 273 K、 $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时.

(空气分子有效直径： $d = 3.10 \times 10^{-10} \text{ m}$)

解：
$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.013 \times 10^5} \text{ m} = 8.71 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.333 \times 10^{-3}} \text{ m} = 6.62 \text{ m}$$

非平衡态下气体各部分性质不均匀。

热运动+碰撞 →

{ 热传导：温度不均匀 → $\bar{\epsilon}_{\text{热}}$ 的迁移；
内摩擦：定向速度不均匀 → 定向动量的迁移；
扩散：密度不均匀 → 质量的迁移。

最终实现气体内各部分趋于均匀和平衡，此现象称
内迁移或输运过程

一般而言，三种过程同时存在，但为了简单起见，
将分别说明。

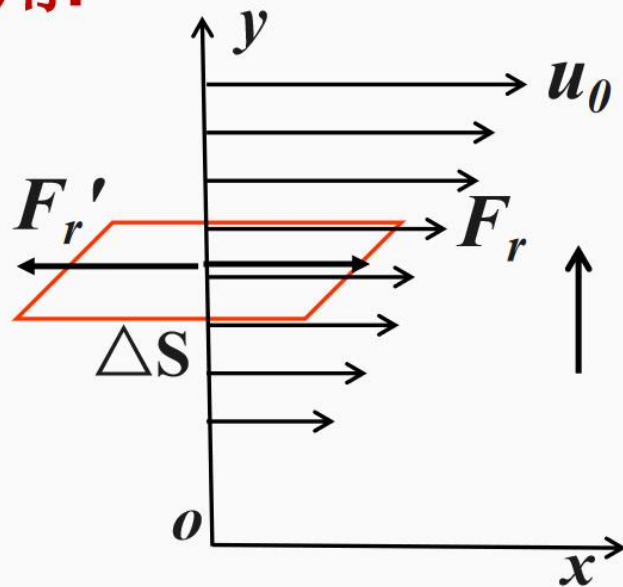
一、内摩擦（粘滞）现象

气体中各层间有相对宏观运动时, 各层气体流速不同, 气体层间存在粘滞力的相互作用.

令气体的密度和温度都均匀

速度梯度: u 沿 y 轴的变化量 $\frac{du}{dy}$

实验表明: $F_r = \eta \frac{du}{dy} \Delta S$



上式称牛顿黏性定律

η 称流体的黏性系数或黏度, 与气体性质和状态有关。

可证: $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$

$$\left. \begin{aligned} F_r &= \frac{dp}{dt} \\ F_r &= \eta \frac{du}{dy} \Delta s \end{aligned} \right\} dp = -\eta \frac{du}{dy} \Delta s dt$$

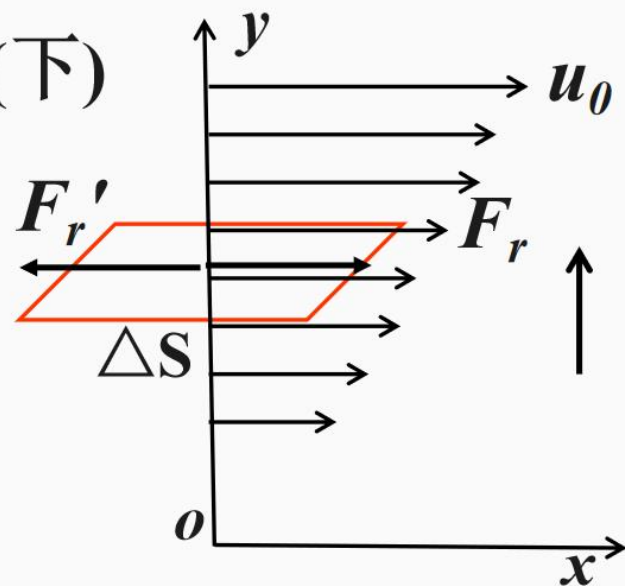
动量沿 u 减小的方向输运

较慢流层(上层): 得到定向运动动量

较快流层(下层): 失去定向运动动量

定向动量输运方向: 从快(上)往慢(下)

各薄层内气体定向动量不同,
通过热运动相互交换分子造成
定向动量的迁移, 宏观上表现
为内摩擦。



7.8 气体内的迁移现象

黏性现象的微观定量讨论：

两步走

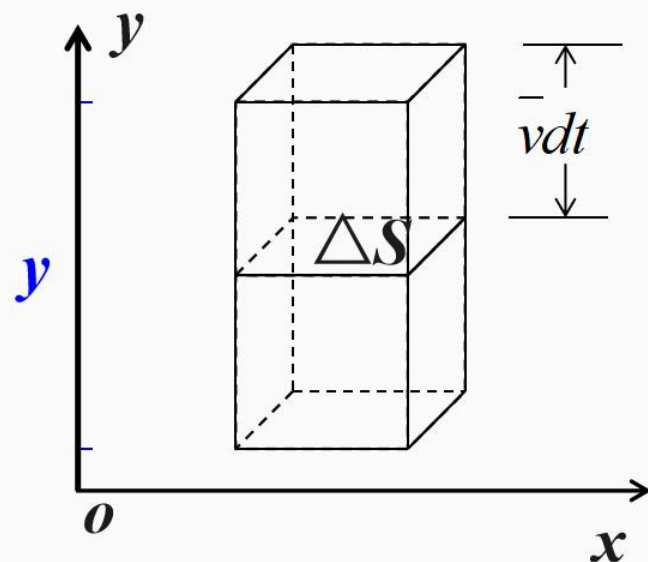
①求 dt 内 ΔS 面交换的分子对数

②每交换一对分子所传输的定向动量

首先作近似处理：

- (1)沿任一坐标轴正负两方向运动的分子的概率相等，
故沿 y 轴向上或向下穿越 ΔS 的分子数为全部的 $1/6$ ；
- (2)无规则运动平均速率 \bar{v} 相同；
- (3)分子数密度均匀；

dt 内 ΔS 面交换的分子对数：
$$dN = \frac{1}{6} n \bar{v} dt \Delta S$$



7.8 气体内的迁移现象



平均而言，最后一次碰撞发生在距离分界面 $\bar{\lambda}$ 处，具有此处的定向动量，故交换一对分子带来的动量迁移为：

$$\Delta p_1 = m u_{y+\bar{\lambda}} - m u_{y-\bar{\lambda}}$$

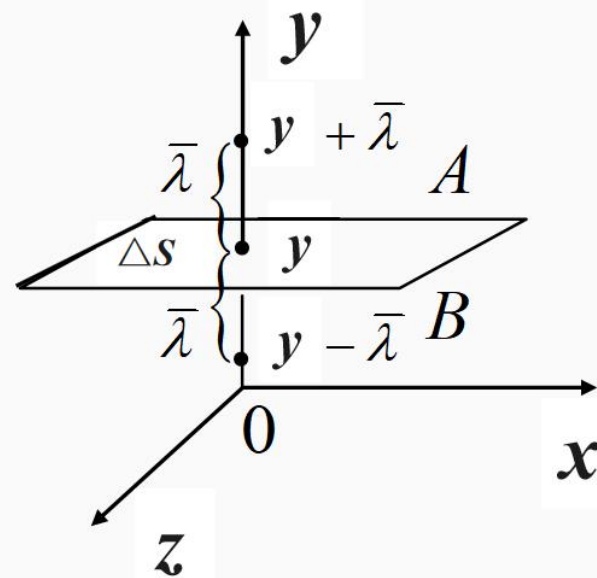
$$\text{又 } u_{y+\bar{\lambda}} - u_{y-\bar{\lambda}} = 2\bar{\lambda} \frac{du}{dy}$$

$$\text{故： } \Delta p_1 = 2m\bar{\lambda} \frac{du}{dy}$$

$$dN = \frac{1}{6} n \bar{v} dt \Delta S$$

$$\text{上两式相乘得： } dp = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \frac{du}{dy} \Delta S dt$$

$$\text{与 } dp = \eta \frac{du}{dy} \Delta s dt \text{ 比较，有： } \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

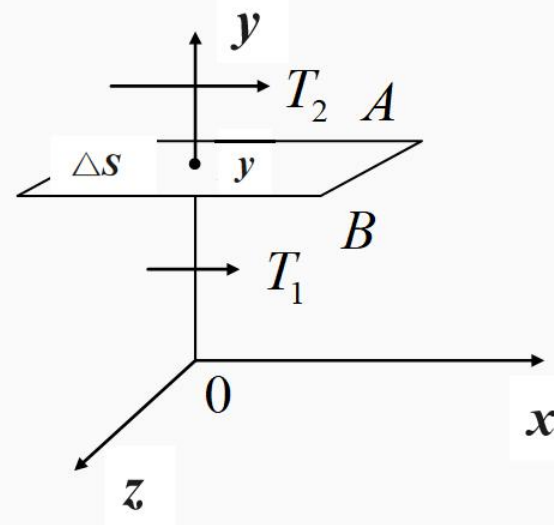


二、热传导现象

气体中各部分温度不均时，有热传导

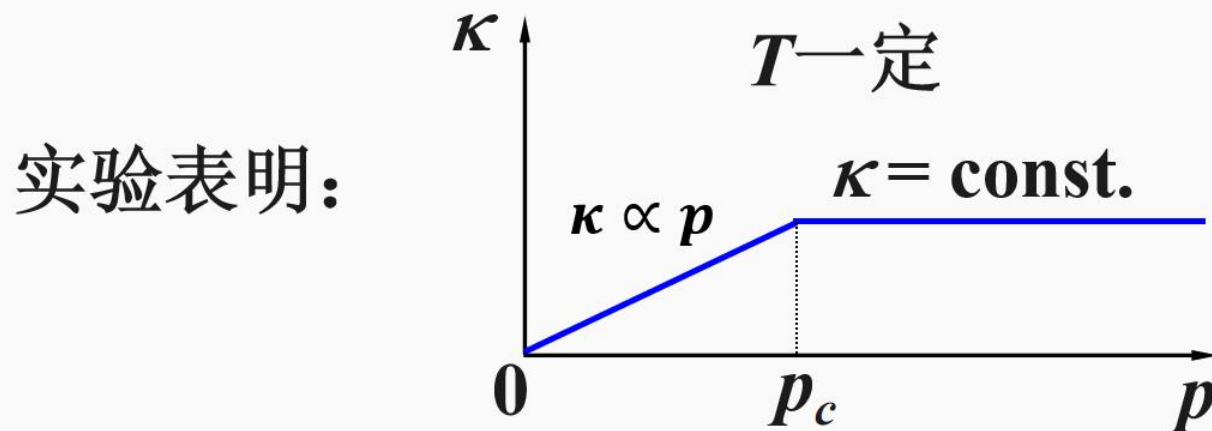
温度梯度： T 沿 y 轴的变化量 $\frac{dT}{dy}$

实验表明：
$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dy} \right) \Delta S \cdot dt$$



上式称傅立叶热传导定律，负号的意义？

κ ：导热系数，与气体性质和状态有关。

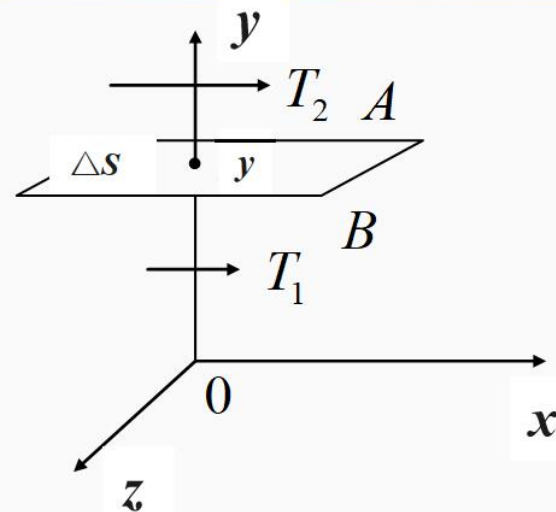


7.8 气体内的迁移现象



热传导的微观定量讨论：
两步走

- ①求 dt 内 ΔS 面交换的分子对数
 - ②每交换一对分子所传输的能量
- 首先作近似处理：



为保证纯热传导，无扩散，两侧交换分子数要相等，即在交换分子数上忽略 T 的差异，两侧分子具有相同的 \bar{v}

$$\therefore dN = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S dt$$

$$\text{又: } \Delta \varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B = \frac{i}{2} k (T_A - T_B) = \frac{i}{2} k 2 \bar{\lambda} \frac{dT}{dy}$$

$$\text{故: } dQ = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} k \frac{i}{2} \left(\frac{dT}{dy} \right) \Delta S dt$$

$$dQ = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}k\frac{i}{2}\left(\frac{dT}{dy}\right)\Delta Sdt$$

上式与傅立叶热传导定律 $dQ = -\kappa\left(\frac{dT}{dy}\right)\Delta S \cdot dt$ 相对比，有：

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}k\frac{i}{2}$$

定容摩尔热容： $C_{V,m} = \frac{i}{2}kN_0$

有：

$$\frac{i}{2}k = \frac{C_{V,m}}{N_0} = \frac{mC_{V,m}}{N_0m} = m\frac{C_{V,m}}{\mu} = mc_V$$

故：

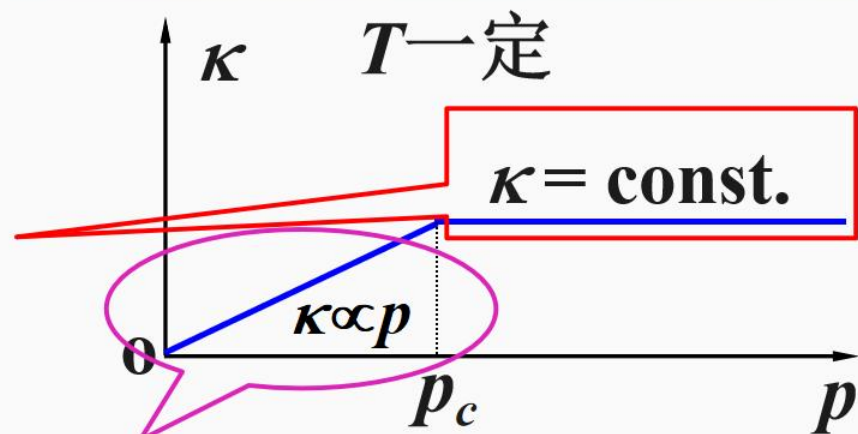
$$\kappa = \frac{1}{3}mn\bar{v}\bar{\lambda}c_V = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V$$

结论只适用于 $\Delta T (=T_A - T_B)$ 不太大的气体。

7.8 气体内的迁移现象



$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{3} m n \bar{v} \bar{\lambda} c_V \\ &= \frac{1}{3} m n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} c_V \propto \sqrt{T}\end{aligned}$$



当 $p \leq p_c$ 时, $\bar{\lambda} = l$ (容器线度) = **const.**

$$\therefore \kappa = \frac{1}{3} m \frac{p}{kT} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \bar{\lambda} c_V \propto \frac{p}{\sqrt{T}} \propto p \quad (T \text{ 一定时})$$

例1、已知保温瓶胆夹层厚 $l = 5\text{mm}$, 为了有效保温, 要抽空到多大压强以下?

解:

$$dQ = - \kappa \left(\frac{dT}{dy} \right) \Delta S \cdot dt$$

为保温需尽可能降低 κ , 故压强要低于 p_c

$$\text{令 } \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = l \quad \rightarrow p_c = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 l}$$

取 $T = 350\text{K}$, 空气分子 $d \approx 3.5 \times 10^{-10}\text{m}$,

$$p_c = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 l}$$

$$\approx \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 350}{1.41 \times 3.14 \times (3.3 \times 10^{-10})^2 \times 5 \times 10^{-3}}$$

$$\approx 2.00\text{Pa} \approx 2.00 \times \frac{\text{atm}}{1.013 \times 10^5}$$

$$\approx 1.97 \times 10^{-5}\text{atm} \approx 1.5 \times 10^{-2}\text{mmHg}$$

三、扩散现象

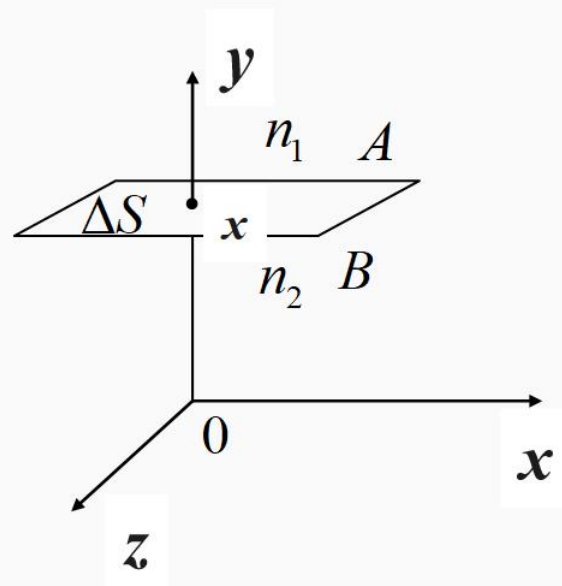
当物质中 n (粒子数密度)不均匀时, 分子的热运动使粒子从 n 高的地方迁移到 n 低的地方的现象称扩散

密度梯度: n 沿 y 轴的变化量 $\frac{dn}{dy}$

实验表明: $dN = -D \left(\frac{dn}{dy} \right) \Delta S dt$

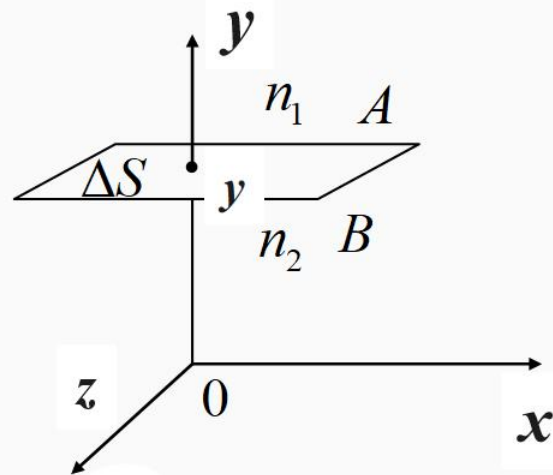
上式称斐克扩散定律, 负号的意义?

D : 扩散系数, 可证: $D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}$



扩散的微观定量讨论：

若气体内 T 均匀而 n 不均，则 p 不均，形成宏观气流，发生的主要不是扩散，故为了是纯扩散，须令 T 、 p 处处均匀。



譬如两种气体化学成分相同 (^{12}C 和 ^{14}C)，总的 n 处处相等，但各自的 n 不等，存在扩散而无宏观气流，满足纯扩散。

$$dN = -\frac{1}{6} \bar{v} (n_1 - n_2) \Delta S dt = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{dn}{dy} \right) \Delta S dt$$

与斐克扩散定律 $dN = -D \left(\frac{dn}{dy} \right) \Delta S dt$ 对比知： $D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v}$

$$dp = -\eta \left(\frac{du}{dy} \right) \Delta S dt$$

$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dy} \right) \Delta S dt$$

$$dN = -D \left(\frac{dn}{dy} \right) \Delta S dt$$

原因：不均匀性

结果：输运（迁移）来消除不均匀性

气体输运过程的实质：

①当气体某宏观物理量分布不均匀时，

②分子热运动引起相邻部分之间交换分子，从而交换了此物理量，形成相应的流，

③最终实现此物理量的均匀分布。

6.9 非理想气体状态方程

理想气体：分子间无相互作用

$$pV = \nu RT, \quad E = \frac{i}{2} \nu RT = E(T)$$

真实气体：分子间有相互作用

T 较高， p 较小，满足理想气体状态方程；

T 较低， p 较大，不满足理想气体状态方程。

寻找真实气体状态方程的途径：

▲ 从实验中总结出经验或半经验公式。

▲ 修改理想气体模型，在理论上导出状态方程

1873年，范德瓦尔斯用简化的物理模型导出了真实气体的状态方程——范德瓦尔斯方程。

一. 范德瓦尔斯气体模型

对理想气体模型需要做两方面的修正:

- ▲ 考虑气体分子本身的体积
- ▲ 考虑分子之间的相互作用力

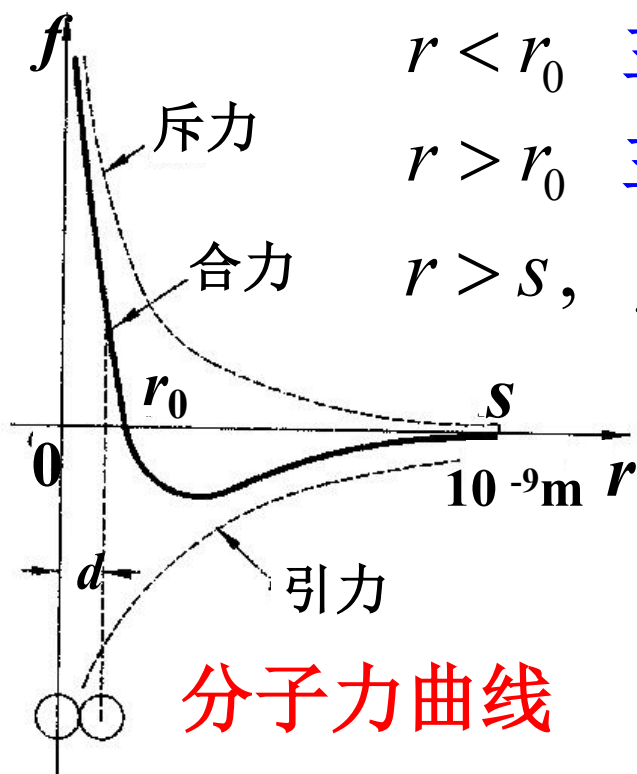
$r_0 \sim 10^{-10} \text{ m}$ 平衡点

$r < r_0$ 主要为斥力

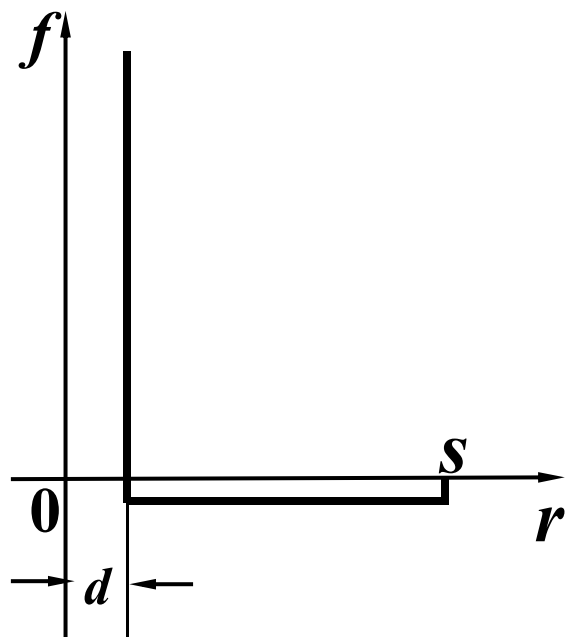
$r > r_0$ 主要为引力

$r > s, f \rightarrow 0$

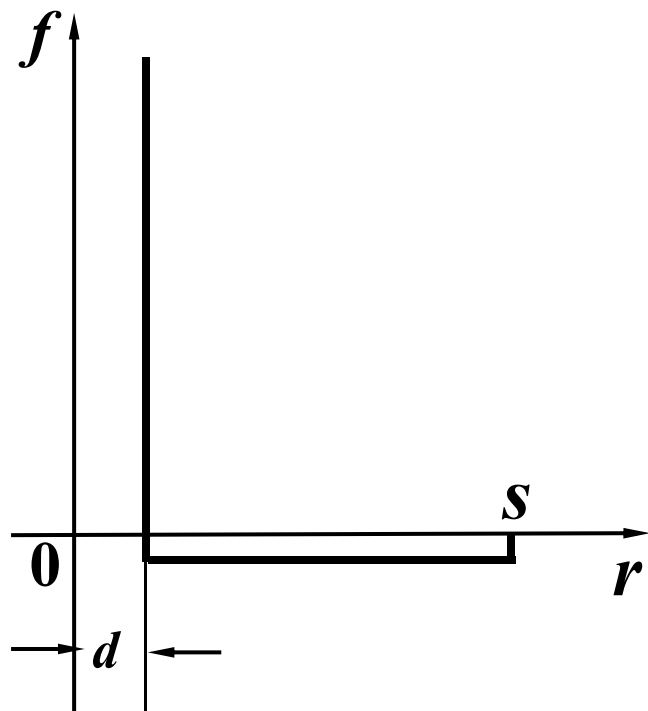
简化
→



分子力曲线



范德瓦尔斯气体模型



范德瓦尔斯气体模型：

(1) 分子是直径为 d 的刚球；

(2) 在 $d - s$ 的范围内，
分子间有恒定吸引力。

有引力的分
子刚球模型

二. 范德瓦尔斯方程

对1 mol 理想气体: $pV_0 = RT$

p — 实测压强

V_0 — 气体可被压缩的体积, 即气体分子自由活动空间的体积. 对理想气体, 它就是容器体积.

对真实气体:

1. 分子体积引起的修正

考虑分子大小, 分子自由活动空间体积减少:

$V_0 \Rightarrow V_0 - b$, b 是与分子体积有关的修正量, 约为所有分子总体积的 4 倍, $b \sim 10^{-5} \text{ m}^3$.

则, 1 mol 气体: $p(V_0 - b) = RT$

ν mol 气体: $V = \nu \cdot V_0$

$$\therefore p(V - \nu b) = \nu RT$$

} 诺贝尔方程

2. 分子间相互作用力引起的修正:

考虑分子间相互吸引力, 分子对器壁的压强减少:

$$1 \text{ mol 气体: } p = \frac{RT}{V_0 - b} - p_i$$


p_i 表示真实气体表面层单位面积上的分子受到内部分子的吸引力, 称为**内压强**.

$p_i \propto n^2$, 内压强与器壁附近单位面积上分子层内被吸引的分子数成正比, 又与容器内部施加吸引力的分子数成正比, 二者都正比于分子数密度 n .

$$n = \frac{N}{V_0}, n^2 = \frac{N^2}{V_0^2} \Rightarrow p_i = \frac{a}{V_0^2}$$

$$p = \frac{RT}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad \text{— 1 mol}$$


$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad \text{— } 1 \text{ mol}$$

常数 a , b 可由实验确定, 其量值取决于气体的性质, 不同气体 a , b 不同.

对 ν mol 气体: $V = \nu \cdot V_0$, 于是有:

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

— ν mol 气体的范德瓦尔斯方程

方程中 p 为实测压强, V 为容器的容积.

下表给出了 1 摩尔氮气在 $T = 273\text{K}$ 时的数据：

| 实 验 值 | | 计 算 值 | |
|--------------|----------------|-------------------|-----------------------------------------------|
| p (atm) | V_0 (l) | pV_0 (atm·l) | $(p + \frac{a}{V_0^2})(V_0 - b)$ (atm·l) |
| 1 | 22.41 | 22.41 | 22.41 |
| 100 | 0.2224 | 22.24 | 22.40 |
| 500 | 0.06235 | 31.17 | 22.67 |
| 700 | 0.05325 | 37.27 | 22.65 |
| 900 | 0.04825 | 43.40 | 22.4 |
| 1000 | 0.0464 | 46.4 | 22.0 |

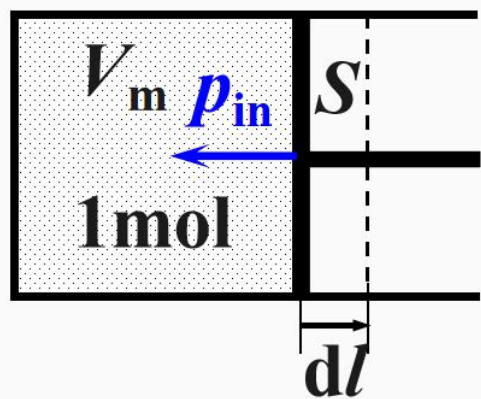
理想气体: $pV_0 = RT$; 范氏气体: $(p + \frac{a}{V_0^2})(V_0 - b) = RT$

此表说明范德瓦尔斯气体方程更符合实际。

三、范氏气体内能

动能借用理气: $E = \frac{i}{2}RT = E(T)$ (刚性)

范气势能: 求 N 个分子从某一位形 (V_m) 膨胀到零势能参考位形 (∞) 过程中相互吸引力做的功。非表面层内的分子合力为零不做功。固定器壁表面层内的分子有力无位移, 活塞表面层内的分子有力有位移。



p_{in} 作元功 $dA = -p_{in} S dl = -p_{in} dV_m$

$$E_p(V_m) = \int_{V_m}^{\infty} -p_{in} dV_m$$

$$= \int_{V_m}^{\infty} -\frac{a}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m}$$

1mol 范氏气体:

$$E = \frac{i}{2}RT - \frac{a}{V_m} = E(T, V_m) \quad (\text{刚性})$$

范德瓦尔斯由于在研究气态和液态的状态方程方面的贡献，
获1910年诺贝尔物理学奖。



范德瓦尔斯
(1837-1923)
荷兰人