

## 1.5、理想气体的状态方程

---

- 状态方程 (State Equation)

热力学系统处于平衡态时，其状态参量之间满足的一定函数关系，称为该热力学系统的状态方程（简称物态方程）。

对于1摩尔的气体的状态方程为

$$f(P, V, T) = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p = p(V, T) \\ V = V(T, p) \\ T = T(p, V) \end{array} \right.$$

态函数   态参量

## 状态参量

- 广延量 extensive quantity

与系统中物质之量成正比，可相加。例如  $V$ ,  $L$ ,  $S$

- 强度量 intensive quantity

与系统中物质之量无关。例如  $P$ ,  $T$

状态  
方  
程



系统的重要特征

- 体膨胀系数
- 等温压缩系数
- 定体压强系数

状态方程  
由实验确定

# 理想气体状态方程

---

## 波意耳定律 (Boyle, 1662年)

若保持气体温度不变，则  
气体压强与体积之间有确定的  
函数关系。

$$PV = C(T)$$



英国物理学家波意耳  
Robert Boyle  
1627-1691

## 查理定律 (J.A.C. Charles, 1787)

若保持一定量气体的体积不变，则气体压强随温度的变化规律：

$$p = p_0(1 + \alpha_p t) \quad \alpha_p \text{ 压强系数}$$

## 盖-吕萨克定律 (L.J. Gay-Lussac, 1802)

若保持一定量气体的压力不变，则气体体积随温度的变化规律：

$$V = V_0(1 + \alpha_v t) \quad \alpha_v \text{ 体膨胀系数}$$

对理想气体， $\alpha_p$ 和 $\alpha_v$ 均为常数。

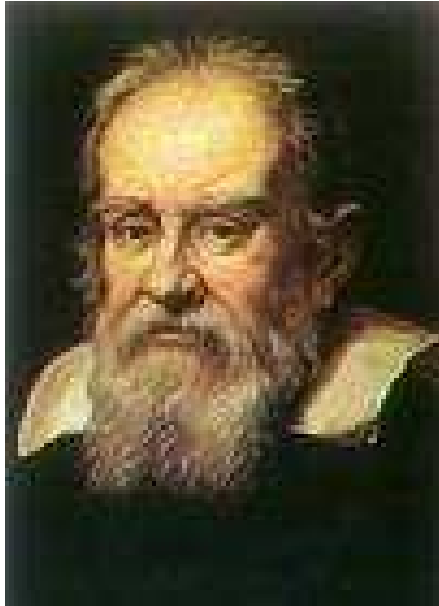
波意耳定律 (1662)  $PV = C(T)$

查理定律 (1787)  $p = p_0(1 + \alpha_p t)$   $\alpha_p$  压强系数

盖-吕萨克定律 (1802)  $V = V_0(1 + \alpha_v t)$   $\alpha_v$  体膨胀系数

三条定律近似适用于所有气体, 且对所有气体  $\alpha_p$  和  $\alpha_v$  的数值都很接近, 在无限稀薄的极限下, 趋于共同的极限。

$$\lim_{p \rightarrow 0} \alpha_v = \lim_{v \rightarrow \infty} \alpha_p = \frac{1}{T_0} \quad T_0 = 273.15^\circ \text{C}$$



**Galilei Galileo**  
**1564-1642**

**Galilei Galileo等人在1593年发明温度计。**

**无刻度，是Thermoscope, 而非Thermometer。**

# 实验确定物态方程的方法

---

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

- ✓ 固体、液体的 $p$   $V$   $T$ 之间关系复杂，为了从实验上确定这些关系，固定其中之一，考察其它2个量间的关系，且考察变化的相对值

- ✓ 等压膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  SI:  $K^{-1}$

- ✓ 等体压强系数  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  SI:  $K^{-1}$

- ✓ 等温压缩系数  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  SI:  $Pa^{-1}$

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

三者不独立  $\alpha = \beta \kappa p$

- 固体、液体的  $\alpha, \kappa$  系数都很小，在一定温度范围内可近似成常量
- 固体的  $\beta$  值很难测，可由  $\alpha, \kappa$  值求得
- 根据以上系数，可得物态方程



根据波意耳定律、盖-吕萨克定律和查理定律：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

## 阿伏伽德罗定律 (Avogadro Law)

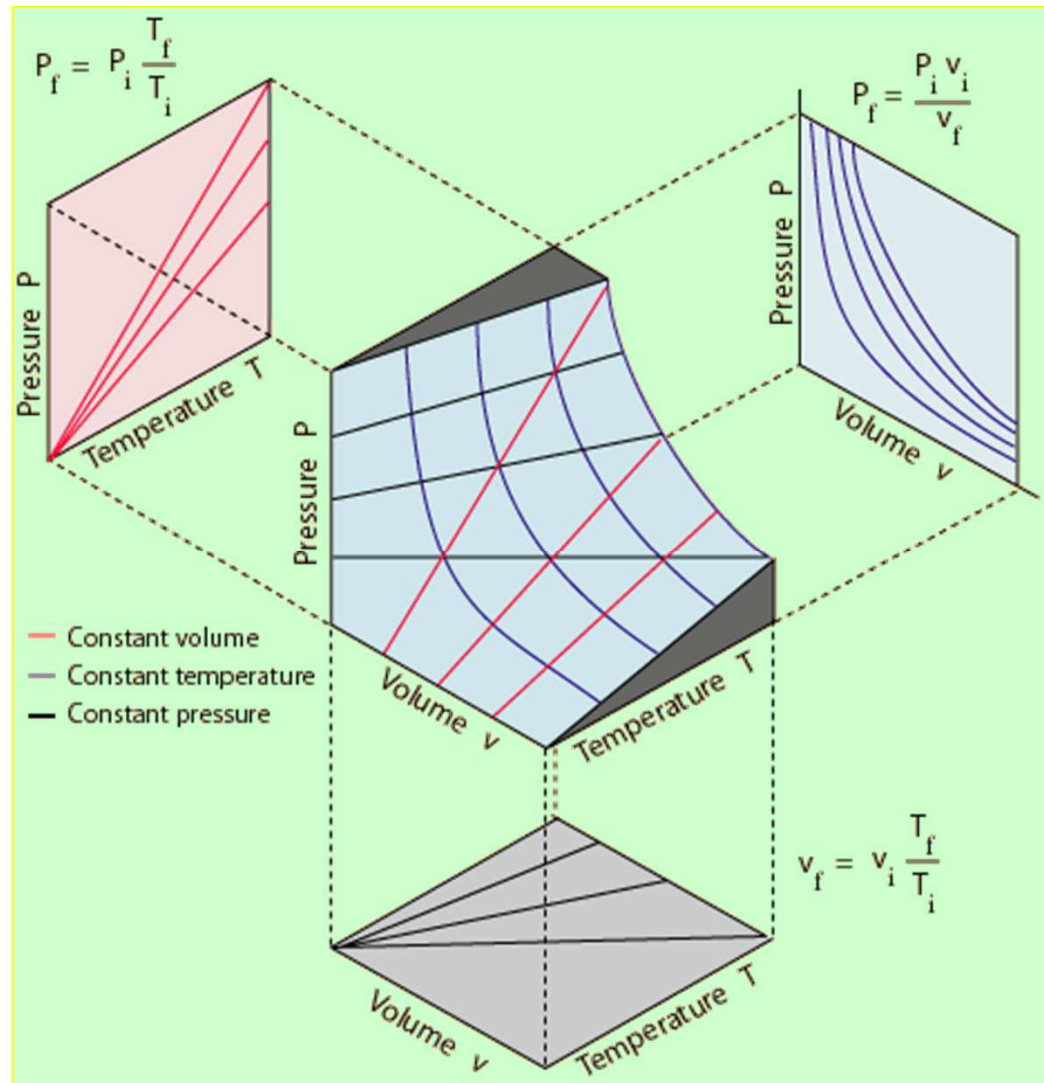
一摩尔理想气体在同温同压下所占有的体积都相等。在标准状态下( $T_0=273.15\text{K}$ ,  $P_0=1$ 标准大气压), 此体积为22.4144升。

$$\frac{PV}{T} = \frac{M}{\mu} \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{M}{\mu} R$$

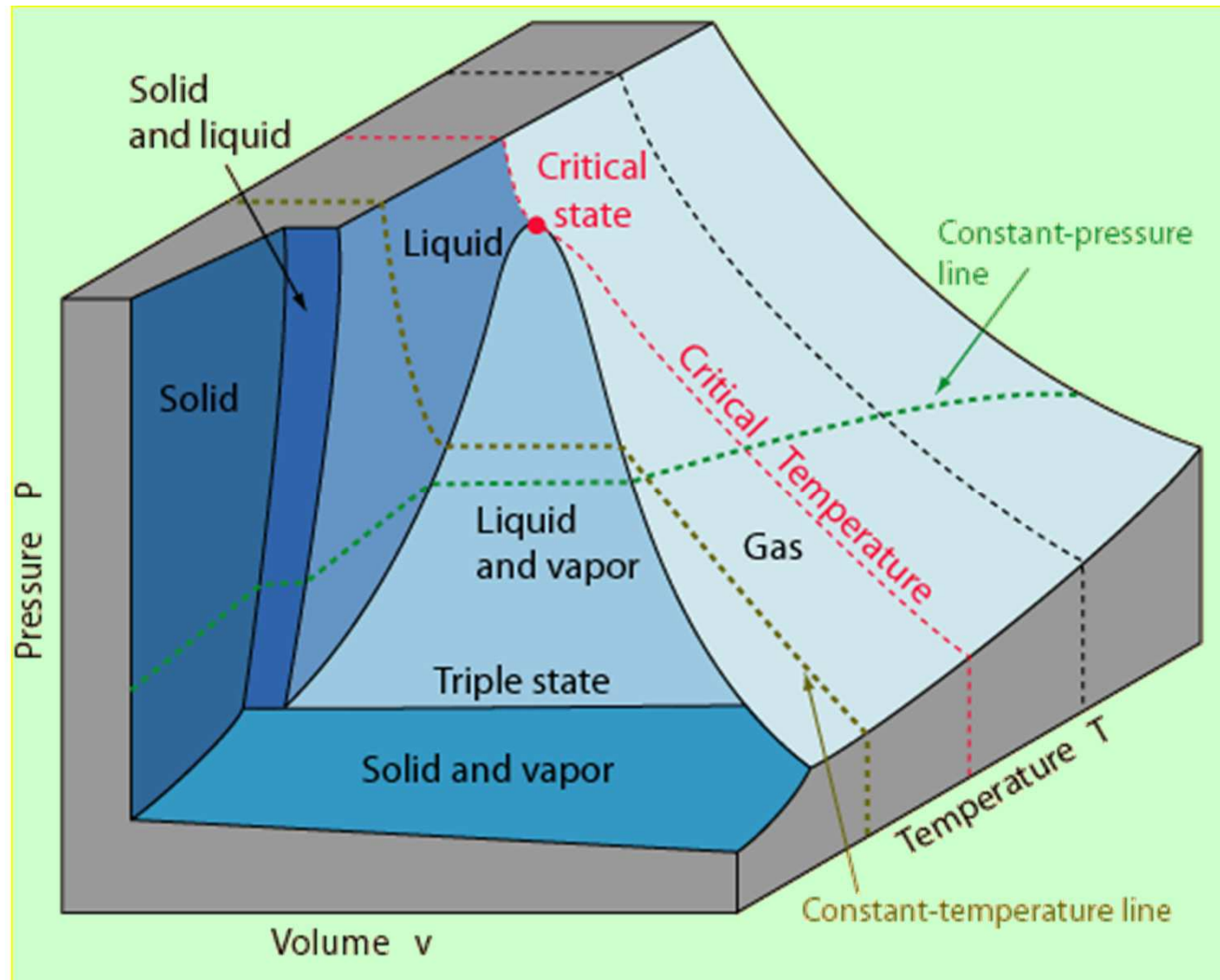
$$R = \frac{P_0V_0}{T_0}$$



意大利物理学家  
阿伏伽德罗  
Amadeo Avogadro  
1776-1856

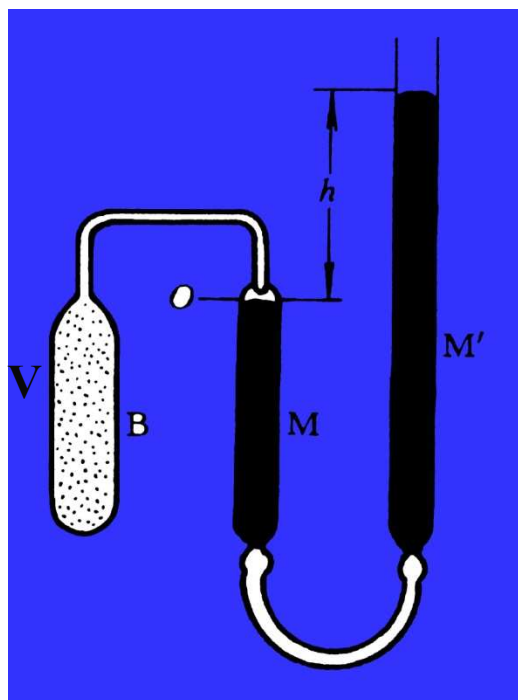


**PVT surface for Ideal Gas**

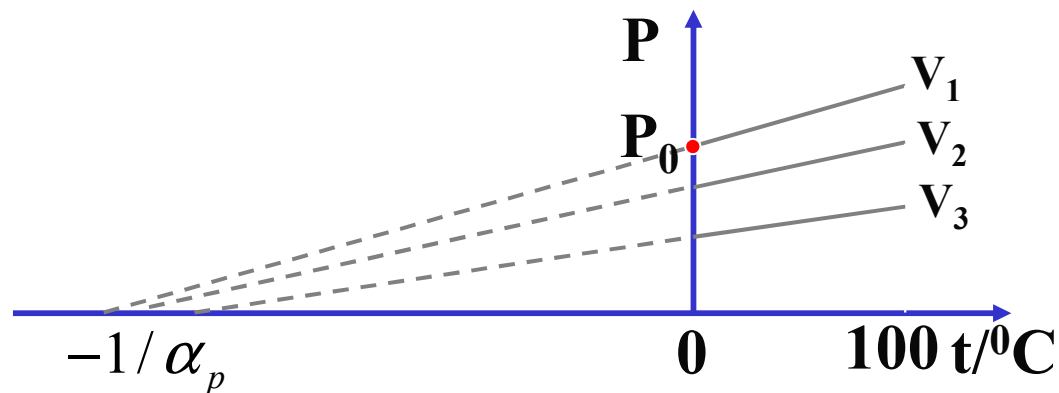


**PVT surface for Substance which expands upon freezing**

## 实验:



定体气体温度计



$$1/\alpha = T_0 = 273.15^\circ \text{C}$$

$$T = -273.15^\circ \text{C} \quad \text{绝对零度}$$

以绝对零度为起点的温度现改称为

**热力学温度**。与摄氏温度  $t$  的关系为:

$$T = t + T_0 = t + 273.15$$

单位: 开(Kelvin), K

# 标准状态(STP-Standard Temperature and Pressure )

---

在标准状态下( $T_0=273.15\text{K}$ ,  $P_0=1$ 标准大气压),  
一摩尔理想气体的体积为22.4144升。

Standard temperature:  $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$

Standard pressure = 1 atmosphere = 760 mmHg = 101.3 kPa

Standard volume of 1 mole of an ideal gas at STP: 22.4 liters

**压强单位** Pa atm bar Torr mmHg

SI - le Système international d'unités  $1\text{Pa}=1 \text{ N/m}^2$

非SI  $1\text{atm}=101325\text{Pa} = 760\text{mmHg}$

$1\text{bar}=10^5 \text{ Pa}$

$1\text{Torr}=1\text{mmHg}=1/760\text{atm}$

## 理想气体状态方程

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

$M$  : 质量,  
 $\mu$  : mol 质量,  
 $\mu V$  : 理气活动空间

$$R = \frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.41410 \text{ L}}{273.15 \text{ K} \cdot \text{mol}}$$
$$= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.41410 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{273.15 \text{ K} \cdot \text{mol}} = 8.314510 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

**$R$  -- 普适气体恒量**

根据理想气体状态方程制定的温标，叫做理想气体温标。

对于 n 种组分的理想气体，每一组分的状态参量都满足理想气体状态方程，则有

$$p_i V_i = \nu_i RT$$

假设各个组分体积相同，则有

$$\sum p_i V = \sum \nu_i RT = RT \sum \nu_i = \nu RT$$

所以，混合理想气体的状态方程为

$$pV = \nu RT$$

其中  $p = \sum p_i$

即：混合理想气体的压强为个组分分压强之和。

——道尔顿分压定律(Dalton Law of Partial Pressure)

假定各个组分压强相同，也有：

$$pV = \nu RT$$

其中

$$V = \sum V_i$$

即：混合理想气体的体积为各组分分体积之和。



# 理想气体压强的初级微观理论

---

估算理想气体分子的间距:

由阿伏伽德罗定律, 在标准状态下,  
1 *mol* 气体的体积为22.4升, 其中的分子  
数为 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 个/*mol*

分子的间距:

$$\bar{l} = (V_c / N_A)^{1/3} = 3.34 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.34 \text{ nm}$$

约为分子大小的10倍

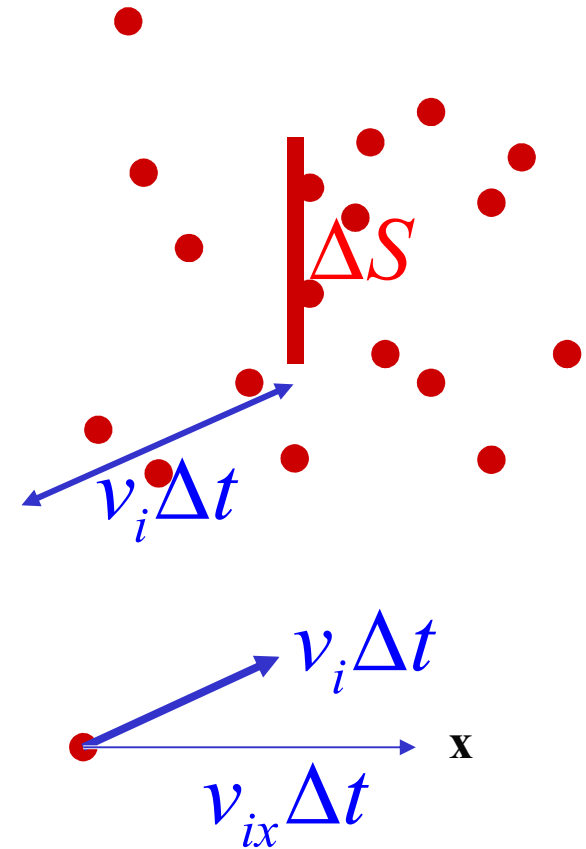
# 理想气体的微观模型

---

- 组成理想气体的分子看作质点, 有质量无体积;
- 分子间相互作用为零, 除碰撞瞬间外作自由运动;
- 遵从经典力学定律, 分子与器壁碰撞是完全弹性碰撞。

“三无”：无大小 无作用 无能损

在气体中取面元 $\Delta S$ ，取一组速度为 $V_i$ （大小、方向都相同）的粒子。在 $\Delta t$  时间内只有在底面积为 $\Delta S$ 、高为 $V_{ix} \Delta t$  的柱体内的粒子可以对面元 $\Delta S$ 施以作用。



每个粒子传递的动量  $= 2mv_{ix}$  (完全弹性碰撞)

设粒子数密度为  $n_i$ , 则

柱体内的粒子数  $= n(v_{ix})v_{ix}\Delta t\Delta S$

传递的总冲量:  $I(v_{ix}) = 2mn(v_{ix})v_{ix}^2\Delta t\Delta S$

不同速度的所有粒子对元面积的总冲量:

$$dI = \sum_{v_{ix}>0} dI(v_{ix}) = \sum_{v_{ix}>0} 2mn(v_{ix})v_{ix}^2 dt dS$$

细致平衡原理:  $n(v_{ix})|_{v_{ix}>0} = n(v_{ix})|_{v_{ix}<0}$

总冲量:  $dI = \sum_{\vec{v}_i} mn(v_{ix})v_{ix}^2 dt dS$

压强：

单位时间内作用在单位面积上的冲量的平均值。

$$p = \frac{\overline{dI}}{dt dS} = \sum_{v_{ix}} mn(v_{ix}) \overline{v_{ix}^2}$$

气体粒子速度 x 分量的平方的统计平均值：

$$\overline{v_x^2} = \sum_{v_{ix}} n(v_{ix}) v_{ix}^2 / n$$

则  $p = mn \overline{v_x^2}$

同样可以得到：

$$p = mn\overline{v_y^2}, \quad p = mn\overline{v_z^2}$$

$$\text{令： } \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

——气体速度平方的统计平均值

理想气体的压强公式：

$$p = \frac{1}{3} mn\overline{v^2} = \frac{2n}{3} \left( \frac{1}{2} m\overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n\overline{E}$$

——宏观量压强与分子平均动能的关系

**例题** 一个人呼吸时，若每吐一口气都在一定时间（几十年）均匀混合到大气中，估算另一个人每吸入一口气中有多少分子是那人在那口气吐出的？

**解** 一口气的体积约为  $1 L$ ：

$$\text{一口气中的分子数} : N = N_A \frac{l}{V_m} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1}{22.4} = 2.69 \times 10^{22}$$

单位面积的空气摩尔质量（=大气压 /  $g \cdot$ 空气分子量）

$$\nu' = \frac{p}{g M_{\text{空气分子量}}} = \frac{1.013 \times 10^5 N/m^2}{9.8 m/s^2 \times 0.029 Kg/mol} = 356 mol/m^2$$

大气的总体积：（=总摩尔数 $\times$ 摩尔体积）

$$V = \nu V_m = (\nu' S_{\text{地}}) V_m = (\nu' 4\pi R_{\text{地}}^2) V_m$$

$$356 mol/m^2 \times 5 \times 10^{14} m^2 \times 22.4 L/mol = 3.86 \times 10^{21} L$$

平均密度： $\rho = N/V = 2.69 \times 10^{22} / 3.86 \times 10^{21} \approx 7 \text{个分子} / L$

**全人类同呼吸、共命运**

# 温度的意义

由理想气体状态方程:  $pV = \nu RT$

$$p = \frac{1}{V} \frac{M}{\mu} RT = \frac{1}{V} \frac{Nm}{N_A m} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT$$

其中  $k = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

波尔兹曼常数(Boltzmann):

描述一个粒子统计平均行为的普适常数

比较压强公式  $p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}$

气体分子的平均动能

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$



$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

- 温度标志系统内部的微观粒子无规则热运动的剧烈程度;平均动能越大, 热运动越剧烈
- 温度与大量分子的平均动能相联系, 温度是大量分子热运动的集体表现, 含有统计意义;
- $T \rightarrow 0$ 的情况: 分子热运动趋于停止?
  - 分子热运动永不停息
  - 热力学温度的零点永远不能达到
  - 低温时,公式不成立, 气体也不再是理想气体

# 理想气体压强的微观理论

## 1. 理想气体的微观模型 p.33

“三无”：无大小 无作用 无能损

## 2. 理想气体压强公式 压强的微观本质[p.31-33]

$$\left\{ \begin{array}{ll} p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} & \text{其中 } n = \frac{N}{V} \\ \text{宏观量} & \text{微观量} \\ p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} & \text{其中 } \overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \\ p = n k_B T & \text{其中 } k_B = \frac{R}{N_A} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{问题：} \\ \text{三者的关系？} \end{array}$$

三个公式：1/3, 2/3, 3/3公式

- 3/3公式的推导:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \rightarrow p = nk_B T$$

$$\text{其中 } k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

玻耳兹曼常量

使压强**p**增加有**2**种方法

# 讨论

- “1/3公式” 中的1/3来源是什么？
- “1/3公式” 中有 $V^2$ 的平均值，即两个 $V$ 相乘，每一个 $V$  源自何处？
- **推导理想气体压强公式中，何处用到了理想气体微观模型的基本假设？何处用到了气体处于平衡态的条件？何处用到了统计平均的概念？**

- 由2/3公式和3/3公式可得

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{其中 } \overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

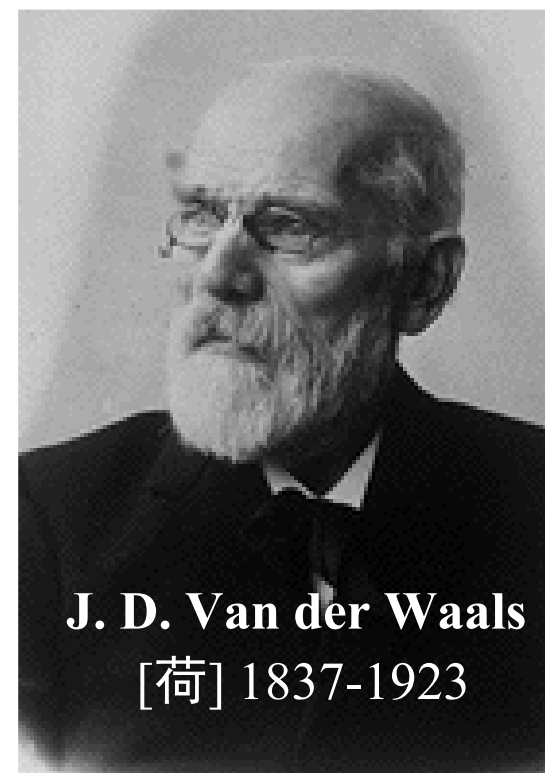
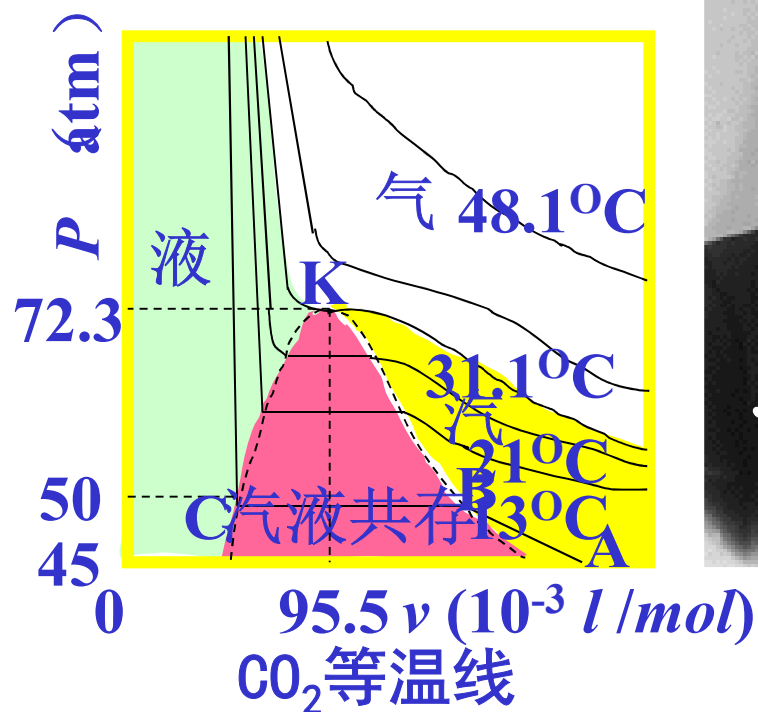
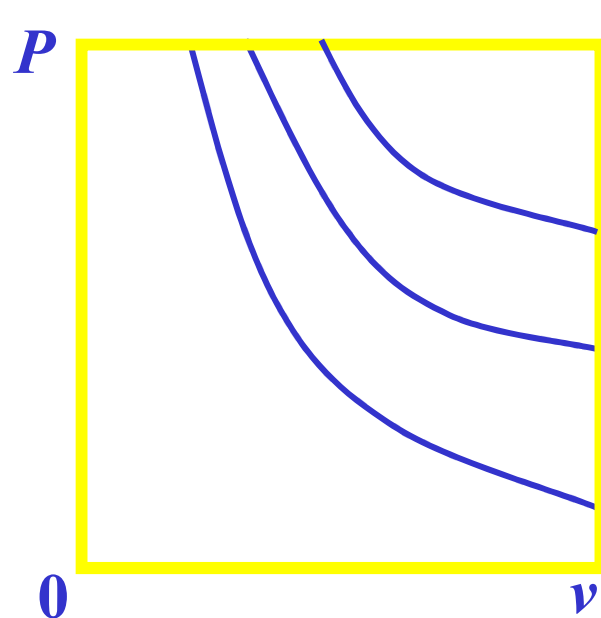
微观量      宏观量

### □ (3) 温度的本质

温度是微观粒子无规则运动剧烈程度的度量  
平均动能 方均速率值

# 范德瓦尔斯方程 (1873年博士论文)

实际气体偏离理想气体非常远

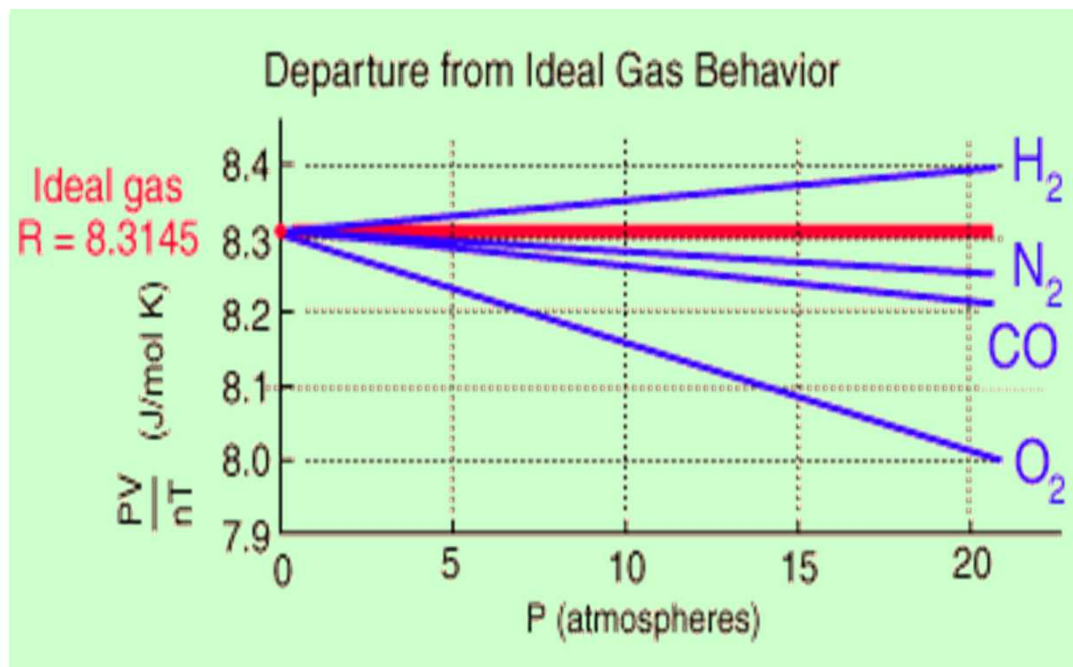


# 不同气体与理想气体的比较

理想气体状态方程

$$\frac{PV}{nT} = R$$

实际气体偏离此关系。但是在P小的情况下，所有气体均为理想气体。

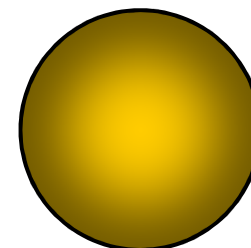


# 修正理想气体微观模型

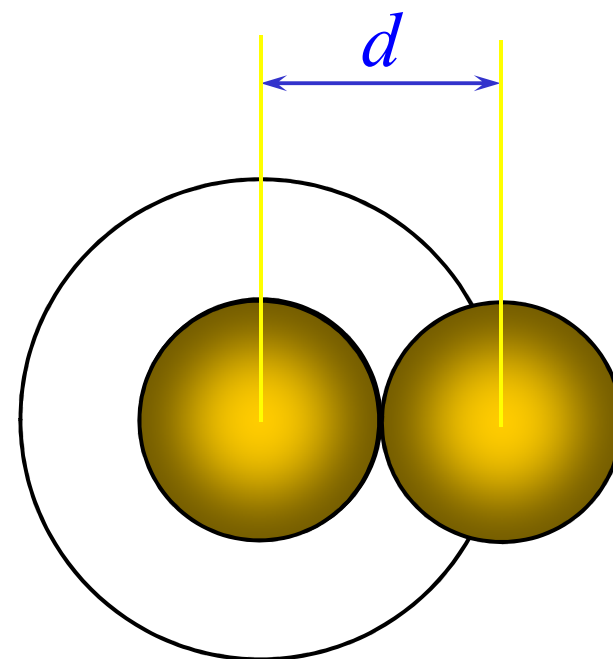
理想气体:分子看作质点, 有质量无体积;  
分子间相互作用为零

**修正:**

- 分子具有一定的体积,  
是刚性小球;
- 分子之间具有一定的吸引力,  
有一定的作用半径体积。



气体分子具有的体积



分子间有相互作用



## 1mol 理气状态方程

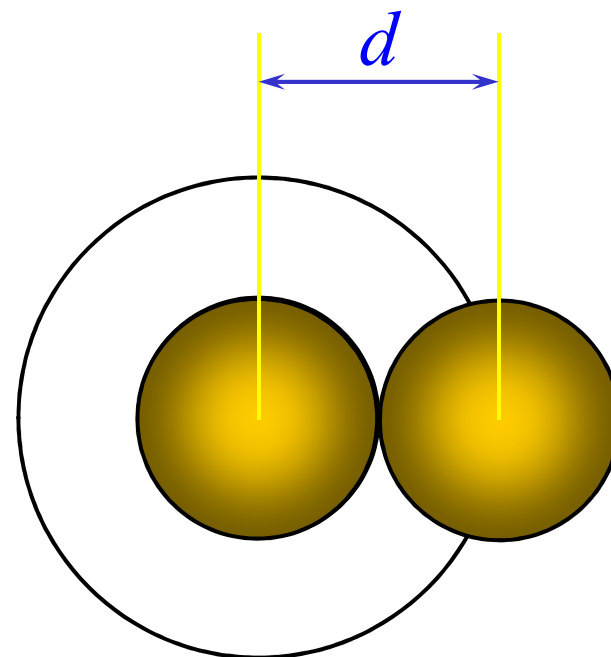
$$pV = RT$$

$V$ : 分子自由活动空间的体积

$V < \text{气体占有的体积}$

- 修正:

以  $V - b$  代替  $V$



气体分子占有的体积

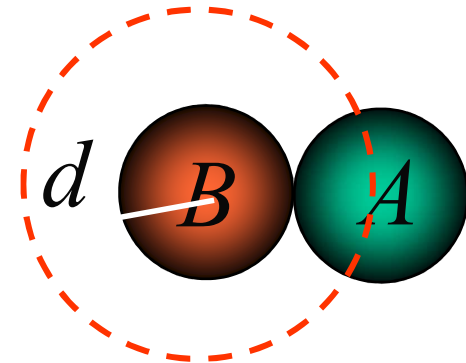
## 1. 斥力引起对活动空间的修正

一对分子空间体积为:  $\frac{4}{3}\pi d^3$

**1mol** 气体分子的空间体积为:


$$b = N_0 \frac{4}{3}\pi d^3 \cdot \frac{1}{2} = 4N_0 \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

= 分子体积总和的4倍




刚性球  $d$

引入一个因子  $b$   
修正理想气体方程中的

$$v$$

$$v - b$$

1 *mol* 理想气体状态方程

$$Pv = RT$$


$$P = \frac{RT}{v - b}$$

$b$  实测, 与分子种类有关

## 2. 考虑分子间引力引起的修正

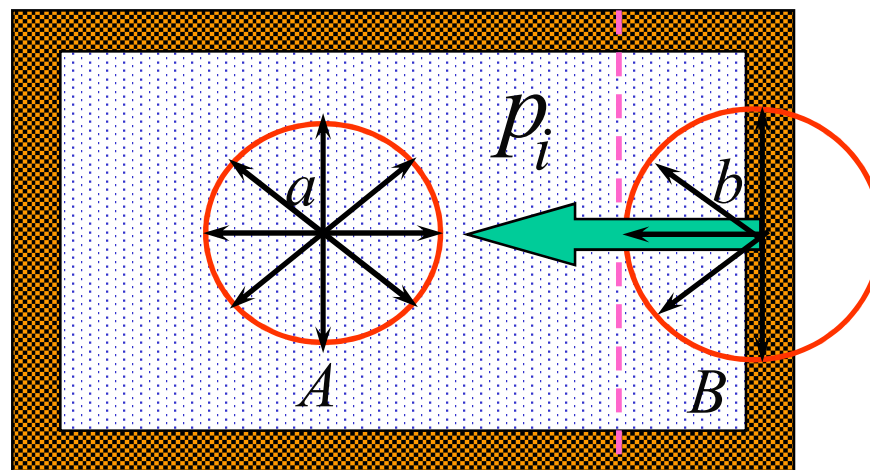
以分子a为中心，分子引力作用有效距离为半径做分子作用球。

- 分子作用球A在气体内部：

四周分子对中心分子a的作用力是球对称的，相互平衡，不影响分子a的运动；

- 分子作用球B的一部分在气体器壁外：

分子作用球B的受力不对称，分子作用球内分子对中心分子b的引力指向气体内部，其结果是减小分子b对器壁的冲量。

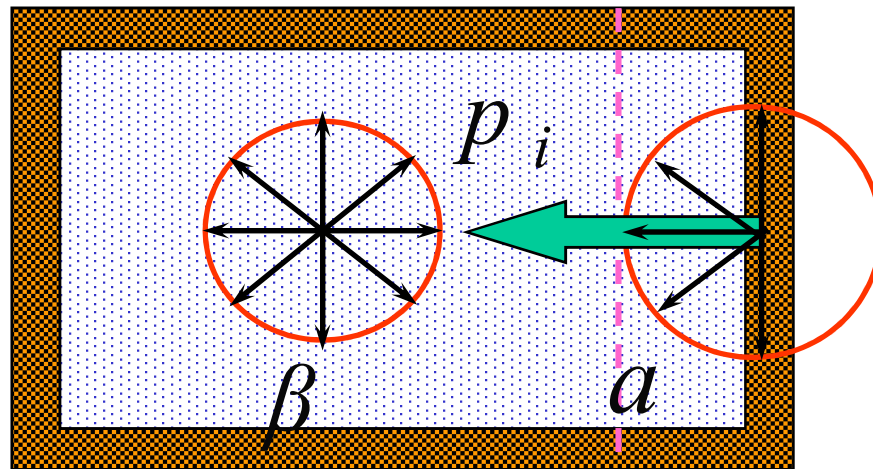


$P$  -- 分子碰壁的平均作用力

动量定理  $d(m\bar{v}) = \vec{F} dt$

理想气体  $d(m\bar{v}) = \vec{F}_{(\text{器壁})} dt$

真实气体  $d(m\bar{v}) = (\vec{F}_{\text{器壁}} + \vec{f}_{\text{内部分子}}) dt$



考虑了分子引力造成的冲量减小，压强修正为

$$P = \frac{RT}{v-b} - P_i$$

$P_i$  — 内压强

- 1) 与碰壁的分子数成正比
- 2) 与对碰壁分子有吸引力作用的分子数成正比

$$P_i \propto n \cdot n = n^2 \quad \text{即} \quad P_i \propto \frac{1}{v^2}$$

所以

$$P_i = \frac{a}{v^2}$$

1mol 范氏气体状态方程为

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

其中： $a$ 、 $b$ 是与分子有关的修正因子，称为 van der Waals 系数

$a$ 是对分子间作用力的修正；

$b$ 是分子尺寸的修正，是1mole气体中原子或分子的体积。

## 不同气体的 van der Waals 系数

气体	$a$ (Pa m <sup>3</sup> )	$b$ (m <sup>3</sup> /mol)
He	$3.46 \times 10^{-3}$	$23.71 \times 10^{-6}$
Ne	$2.12 \times 10^{-2}$	$17.10 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub>	$2.45 \times 10^{-2}$	$26.61 \times 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	$3.96 \times 10^{-1}$	$42.69 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	$5.47 \times 10^{-1}$	$30.52 \times 10^{-6}$

以H原子为例

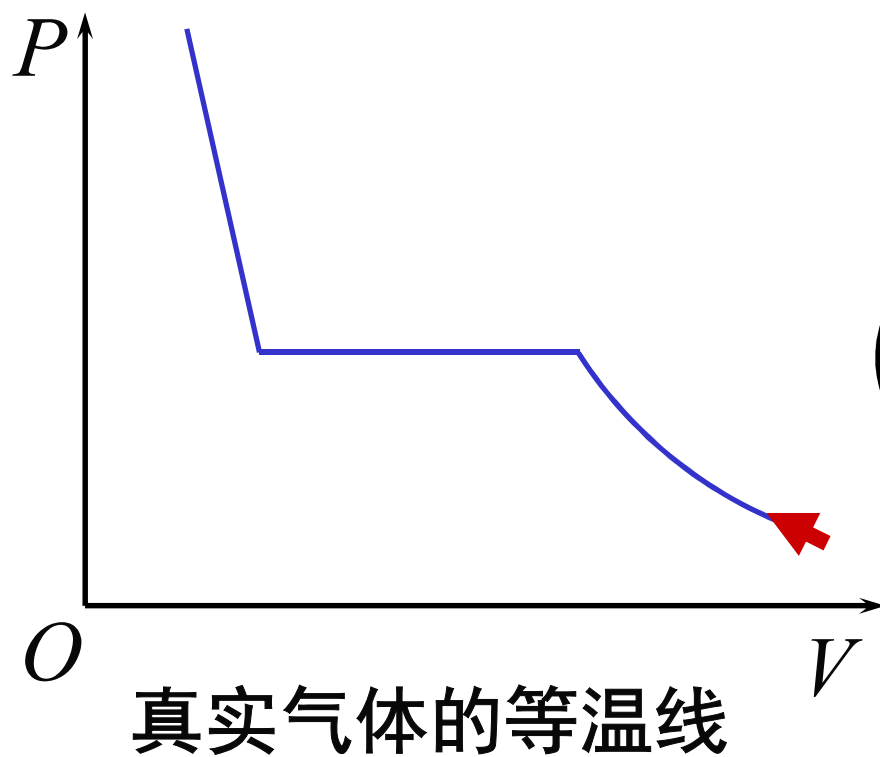
$$V = \frac{b}{N_A} = \frac{26.61 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecule} / \text{mol}} = 0.442 \times 10^{-28} \text{ m}^3 / \text{molecule}$$

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad r = 0.219 \text{ nm} \quad \text{实际H原子半径为 } r = 0.079 \text{ nm}$$

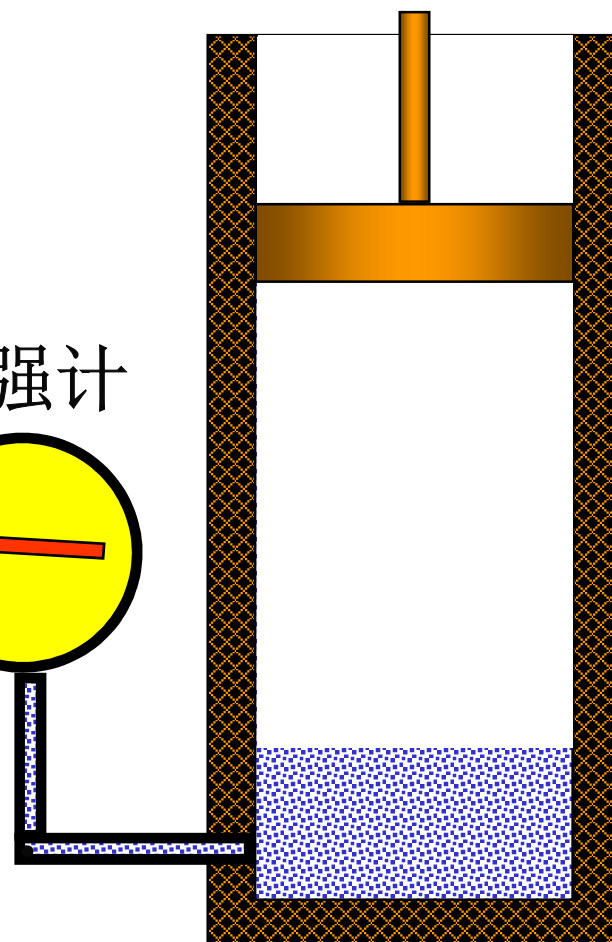
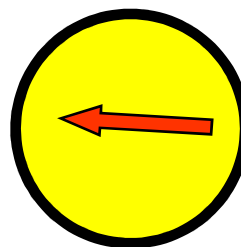


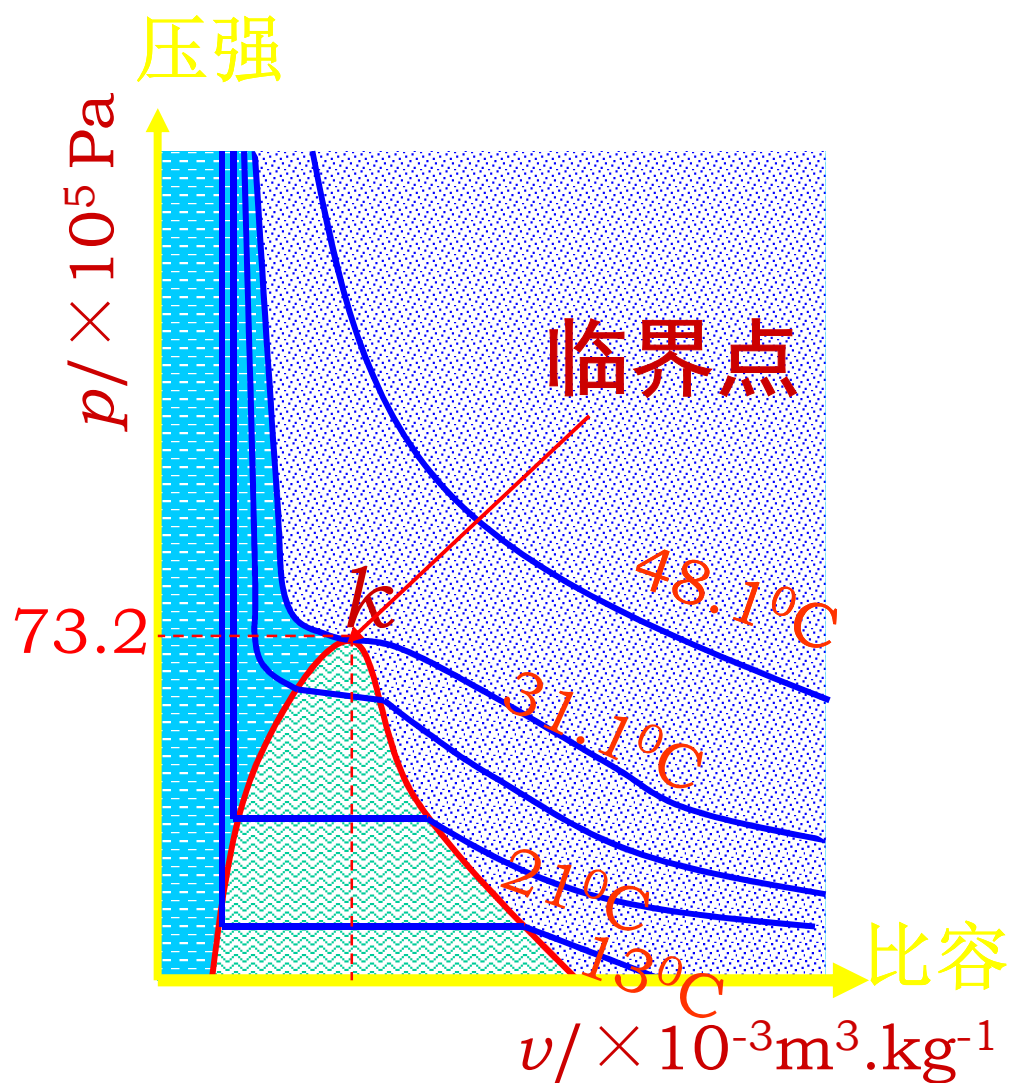
### 三、范氏气体的等温线和真实气体的等温线

#### 等温压缩实验

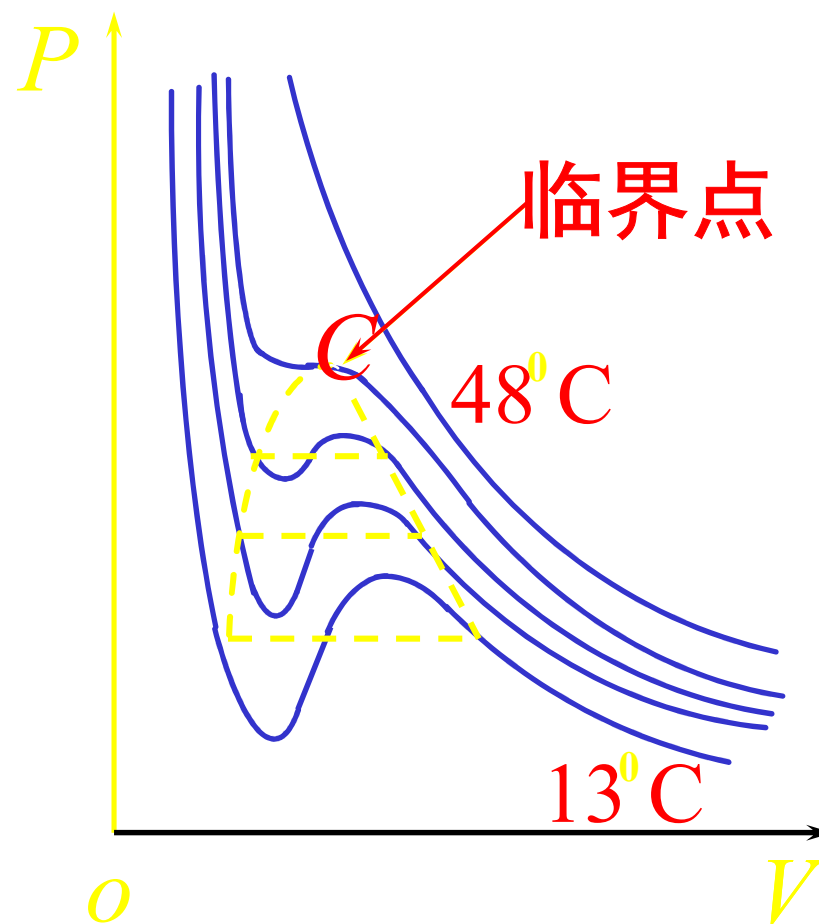


压强计

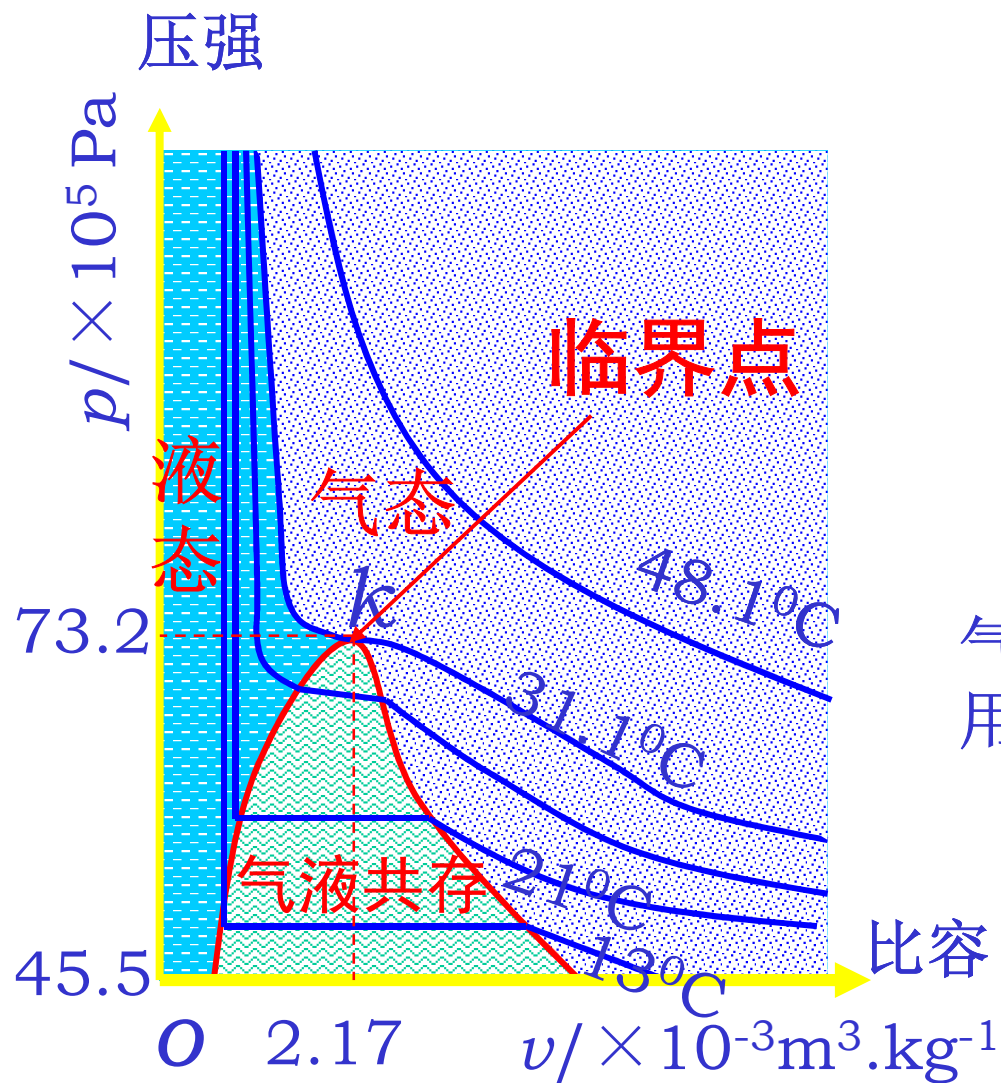




真实气体CO<sub>2</sub>等温线



范德瓦尔斯等温线



真实气体 $\text{CO}_2$ 等温线

## 临界参数

$k$ : 临界点,  
 $T_k$ : 临界温度。

$T_k$ 以上的等温线全部是气态，在临界温度以上不能用等温压缩实现气体液化。

例： 氮气:126.3K

氧气:154.78K

空气在室温下  
无论如何加压也不能液化!

# 范德瓦尔斯等温线

$A \longrightarrow A'$

过饱和蒸汽 (云室)

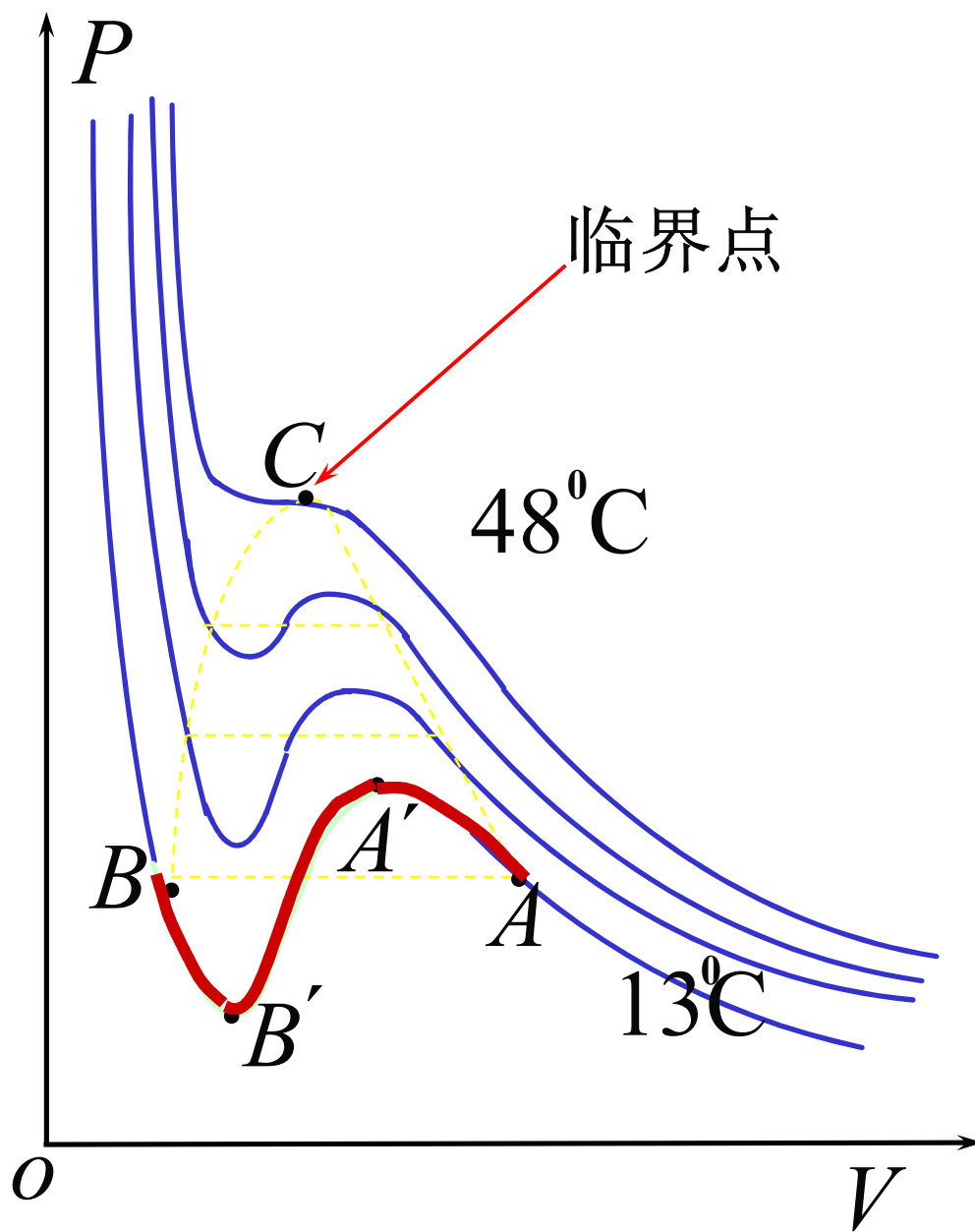
$B' \longrightarrow B$

过热液体 (气泡室)

$A' \longrightarrow B'$

不可能实现

在临界温度以上  
和真实气体的等温线  
符合较好。



# 本章要点总结

热力学系统的平衡态与状态方程

□ 物质结构

物质

→

分子

{

热运动

作用力

□ 热力学系统

热学的研究对象

□ 状态参量

几何 力学 化学 电磁 热学

□ 平衡态

特殊的状态

理想模型

□ 温度与温标

热学中特有的态参量 第0定律

□ 状态方程

态参量间的关系

理气+范气

核心规律

核心概念

压强与温度的微观解释

# 第2章 热平衡态的统计分布律

## 预习题

1. 你知道高斯分布与 $\Gamma$ 函数公式吗？
2. 概率加法与概率乘法成立的前提？
3. 分布函数的定义？
4. 麦克斯韦速度分布律与速率分布律之间的关系？  
物理意义？
5. 单原子分子、刚性双原子分子、弹性双原子分子的自由度数值？

# 第1章 作业

**P.39** 2, 5, 6, 7, 11, 13, 14,  
22, 23, 26, 27, 29

周四交作业

课外阅读:

● 物理通报, 2005年8月, p.44,

美丽而精巧的佩兰的布朗运动实验

—— 科学的原子-分子论的最终证实