重新认识理想气体和真实气体

李杨 [1]，吴静 [2]，郭增元 [1]*

1 教育部热科学与动力工程重点实验室，工程力学系，清华大学，北京 100084，中国 2 工程热物理系，能源与动力工程学院，华中科技大学，武汉 430074，中国 *电子邮件：demgzy@tsinghua.edu.cn

摘要：理想气体是热力学中最基础、最简单的系统，在能源研究和工程领域有着广泛应用。通过回顾理想气体这一物理概念，我们发现，目前对理想气体的认识仍不恰当且含糊不清，因而难以揭示理想气体与真实气体之间的本质区别。因此，需要重新认识理想气体的宏观和微观定义及其性质。在微观层面，理想气体是假设由作无规则运动的经典质点组成的集合，不涉及量子力学；在宏观层面，任何真实气体都不可能严格遵循理想气体的状态方程。此外，热容是一个常数，应作为理想气体模型的内禀属性，从而统一理想气体的宏观和微观定义。最后，根据热容量定律，可将真实气体分为三类：远理想气体、近理想气体和准理想气体。借助理想气体进行热力学计算因此更为简便。其中，远理想气体的热容是温度和压力的函数，近理想气体的热容是温度的单值函数，而准理想气体的热容是常数。

关键词：理想气体、热容、真实气体分类

1 引言

理想气体是热力学中最简单且最常用的模型。要理解和分析理想气体状态方程（EOS），准确理解其物理含义至关重要。对理想气体基本性质的研究可以追溯到 300 多年前，最具代表性的定律包括玻意耳-马略特定律[1], 盖-吕萨克定律[2]和查理定律[3]。克拉珀龙[4] 在总结上述实验定律的基础上，归纳并推导出最初的理想气体状态方程（pV=CT）。经德米特里·门捷列夫等人的研究和拓展[5], ，得到了目前通行的理想气体状态方程（pV=RT），其中 R 为通用气体常数。

1908年，卡末林·昂内斯发现，对于由^{4}个氦原子组成的系统，经典理想气体状态方程在描述实际气体的性质时遇到了挑战。该系统在室温下可以近似看作遵循经典理想气体状态方程，但在低温下则完全不能用理想气体状态方程近似描述。经过后续研究，人们得出结论：这是因为低温下显著的量子效应增强了粒子之间的相互吸引力，从而使经典理想气体方程[6]失效。因此，一些研究者将理想气体分为两类[7]：经典理想气体，属于经典物理学范畴，可用经典理想气体方程描述；以及量子理想气体，属于量子力学范畴，无法用经典理想气体方程描述。到目前为止，理想气体的概念似乎已经阐述得十分清楚，其状态方程也已在下文中得到充分应用[8]。然而，仔细阅读相关热力学文献和著作后会发现，现有热力学文献对于理想气体的定义和性质仍存在误解。

Turns[9] 和 Cengel[10] 从宏观角度认为，任何遵循克劳修斯-克拉贝龙方程的气体都是理想气体，这似乎表明理想气体实际上是存在的；然而，一些文献[7, 11] 将理想气体视为实际上并不存在的假想气体；Shen[12] 和 Zeng[13] 认为，理想气体是气体压力趋于零且比容趋于无穷大时的极限。事实上，在大气条件下，甚至在高压力下（只要温度足够高），都可以满足理想气体方程；Shen[12], 、Zeng[13] 和 Liu[14] 认为，理想气体的热容是温度的单值函数

，然而，对文献的仔细研究表明，克劳修斯[15], 早在1857年研究经典理想气体的微观模型时，就已经指出。然而，对文献进行更仔细的考察可以发现，克劳修斯[15] 早在1857年研究经典理想气体的微观模型时，就指出经典理想气体的热容是常数；大多数热力学著作[12-14, 16]都明确指出，经典理想气体的分子自身不占据空间体积，即分子没有结构，但多原子分子自身的结构却不能忽略。显然，许多热力学教科书没有明确说明理想气体的定义和类别，从而导致人们对其产生误解。因此，有必要重新审视理想气体的物理概念，并重新阐明理想气体的宏观和微观定义。

2 经典理想气体

根据量子效应是否显著，理想气体可分为经典理想气体和量子理想气体。当温度足够低或压力足够高时，气体的量子性质会变得重要，量子理想气体会因量子力学效应而偏离其经典性质。需要注意的是，本文不讨论量子理想气体。

2.1 微观定义

经典理想气体的微观定义，是瓦特斯顿、克利尼奇和克劳修斯在基于统计概念与定律发展热运动理论的过程中确定的。直到19世纪中叶，通过克劳修斯，经典理想气体的宏观定义与微观定义才得以统一；克劳修斯在1857[15] 首次提出了基于气体动理论研究的经典理想气体分子微观模型。为了符合由实验推导出的气体定律，他认为经典理想气体必须满足以下条件。

（1）与气体所充满的空间相比，分子本身所占据的空间无限小，这意味着可以将分子视为数学点。

（2）分子之间一次碰撞所需的时间远小于两次连续碰撞之间的时间间隔。

（3）分子力无限小。

基于上述条件，可以通过气体动理论的推导得到经典理想气体状态方程。在满足上述条件的系统中，压力与粒子平均动能之间的关系为。

$$pV = \frac{1}{3} Nmv_{rms}^2 \tag{1}$$

根据麦克斯韦分布：

$$v_{\mathrm{rms}}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \tag{2}$$

积分后得到：

$$v_{\mathrm{rms}}^2 = \frac{3kT}{m} \tag{3}$$

代入方程（1），可得到经典理想气体状态方程的表达式：

$$p = \frac{NkT}{v} \tag{4}$$

上述推导必须满足分子混沌假设，并忽略量子效应。同时，通过回顾克劳修斯对经典理想气体的微观表述，可以发现：（1）由于实际气体的分子体积不可能为零，且分子间作用力不可能不存在，因此经典理想气体是一种实际上并不存在的假想气体；（2）由于实际气体的分子体积和分子间作用力都是有限值，实际气体不可能严格遵守理想气体（3）经典理想气体的分子没有结构，被视为数学点；（4）分子动力学理论不涉及量子力学，而经典理想气体只涉及经典理论力学。

2.2 宏观定义

现有热力学文献通常将遵循基于气体实验定律和阿伏伽德罗定律得到的克拉贝龙方程的气体定义为理想气体。

这种定义很容易导致人们误以为理想气体就是实际气体。精确实验表明，实验气体定律和阿伦尼乌斯定律并不能完全代表理想气体，只有随着气体压力降低，它们的偏差才会减小。另一种宏观定义认为，当气体的压力趋近于零、比容趋近于无穷大时，理想气体处于极限状态。由于这种极限状态无法达到，而实际气体的热力学参数之间的关系只能近似满足理想气体的状态方程，因此这种定义也容易引起误解。

为了进一步说明实际气体与经典理想气体之间的差异，我们选取范德瓦耳斯状态方程作为分析示例。该方程是在理想气体状态方程的基础上，将分子间相互作用作为修正因素而得到的。

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)\left(v-nb\right)=nRT \tag{5}$$

其中，a 和 b 是特定真实气体的常数。在气体压力趋近于零的极限状态（$V\to\infty$）下，范德瓦耳斯气体近似满足理想气体状态方程。值得思考的是，此时范德瓦耳斯气体是否为理想气体。例如，焦耳-汤姆孙系数定义为以下方程:

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\left(T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p-v\right)\Big/C_p \tag{6}$$

对于理想气体，焓只是温度的单值函数，因此节流前后的温度保持不变，理想气体的焦耳-汤姆孙系数为零。对于范德瓦耳斯气体，取物质的量 n=1 mol，将方程（7）代入方程（8），并结合热力学循环关系方程，可将焦耳-汤姆孙系数表示为:

$$\mu=\frac{1}{C_p}\left(\frac{-RTbv^3+2av(v-b)^2}{nRTv^3-2a(v-b)^2}\right) \tag{7}$$

任何状态方程都只在一定的参数范围内与现实相符。带有确定系数的范德瓦耳斯气体方程在体积趋于无穷大的极限下，会逐渐偏离实际气体，并趋向理想状态。

当范德瓦耳斯气体的体积趋于极限时，焦耳-汤姆孙系数的极限为：

$$\lim_{v\to\infty}\mu \approx \frac{1}{C_p}\left(-b+\frac{2a}{RT}\right) \tag{8}$$

对于处于极限状态的范德瓦耳斯气体，只有当范德瓦耳斯系数 a 和 b 均为零时，范德瓦耳斯状态方程才会退化为理想气体状态方程。换言之，对于范德瓦耳斯系数不为零的范德瓦耳斯气体，当体积趋于无穷大时，它只是近似满足理想气体状态方程，但仍不是理想气体。简言之，理想气体并不存在，任何真实气体都无法达到极限状态，也无法严格遵循理想气体的状态方程。

3 经典理想气体的热容

在经典统计力学的范畴内，从宏观和微观角度进行的分析，对于理想气体热容变化规律的认识容易产生一些矛盾。从宏观角度看，通过对内能关于温度求导得到的热容有两种可能：热容可以是温度的函数，也可以是常数。从微观角度看，最早提出经典理想气体微观模型的克劳修斯在其著作中明确指出，经典理想气体的热容是常数，这一点可由能量齐次定理证实。对于遵循经典统计理论的理想气体，可以将分子视为一个质量，而理想气体在每个微观态下的总能量是各分子仿射动能之和。理想气体分子只有平动，其能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right) \tag{9}$$

根据能量均分原理，理想气体的定容热容为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk \tag{10}$$

以上分析表明，理想气体的热容在经典力学中是一个常数，而基于经典统计理论得出的理想气体热容，则是对实际气体进一步理想化的结果。由于上述经典理论值与实际气体热容的实验测量结果并不相符，再加上人们通常会把温度不太低、压力不太高的实际气体误认为理想气体，因此认为经典理论无法充分描述理想气体的热性质规律。为了与实验观测结果保持一致，人们引入量子理论来描述经典理想气体的微观状态。同时，由于对经典理想气体宏观定义的误解，人们误以为稀薄真实气体的热容也是经典理想气体的热容，进而又误以为经典理想气体的热容是温度的单值函数。

现在采用另一种方式进行分析：由于经典理想气体的微观定义与宏观定义相统一，因此，从这两种分析得出的热容特性不应相互矛盾。在经典统计理论的框架下，经典理想气体的热容也必须是常数。因此，为了使经典理想气体的宏观定义与微观统计理论相统一，热容为常数也应是经典理想气体宏观模型的一项赋予特性。换言之，除了严格遵循理想气体状态方程外，经典理想气体还要求热容为常数。

4 理想气体的分类

热力学中对理想气体的定义不够明确，可能导致人们对理想气体性质产生误解，而定义不明确往往源于理想气体的分类不清。以热容为例，由于大多数热力学著作笼统地将其称为理想气体，热容有时被视为常数，有时则被视为温度的函数。这两种情况下，过程方程和热力学函数的形式也各不相同，有时会造成混淆，甚至引发错误。

为此，如图1所示，基于上述分析并结合 g

经典统计理论和量子统计理论，理想气体可分别定义为经典理想气体和半经典理想气体。可用理想气体状态方程描述的，属于经典理想气体或半经典理想气体；无法用理想气体状态方程描述的，则属于量子理想气体。对于经典理想气体，除了必须严格符合理想气体状态方程外，还要求宏观热容量为常数；在微观层面，它是一个不存在相互作用力的经典质量集合，其性质由经典统计理论解释。对于半经典理想气体，在宏观层面只要求严格符合理想气体状态方程，且热容是温度的单值函数；在微观层面，它由不存在相互作用的粒子组成，其性质由量子统计理论解释。上述分类不会增加教科书的篇幅，但此前提到的混淆自然会得到澄清。

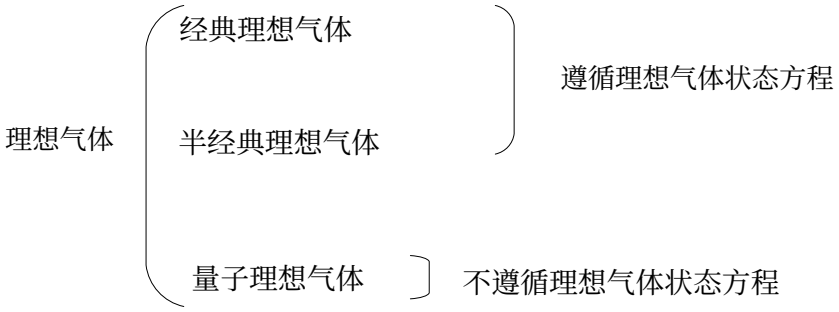


图1 理想气体的分类

5 实际气体

基于上一节关于经典理想气体的知识，可以轻松厘清实际气体的微观定义和宏观定义。从微观定义来看：真实气体具有不可忽略的分子结构、分子体积和分子间相互作用；从宏观定义来看：真实气体不满足理想气体状态方程（在极限情况下近似满足），其热容是温度或压力的函数。正因为分子具有体积和结构，且存在分子间作用力，真实气体的热容才不可能是常数。

5.1 实际气体的特性

热容随温度或压力变化，是区分真实气体与理想气体的特征之一。由于对经典理想气体宏观定义的理解含糊，人们通常会把稀薄真实气体的热容误认为经典理想气体的热容，进而误以为经典理想气体的热容是温度的单值函数。此外，现有文献通常采用经典与量子统计方法计算真实气体的热容，这也使人们对经典理想气体在宏观层面的热学性质产生混淆。通过重新认识经典理想气体的微观定义和宏观定义，可以明确看出，经典理想气体并不存在，也不涉及量子统计这一范畴。

对于单原子真实气体，在室温下，原子内部的电子被冻结在基态，不会对热容产生贡献；这一结果与量子统计和经典统计得到的结果相同。对于多原子真实气体，分子自身的结构不可忽略，因此需要利用量子统计理论分析其热容。以双原子真实气体为例，分子的平动、转动和振动项都会对气体的热容产生贡献。平动对热容的贡献可直接由平动配分函数求得，为 3Nk/2，这与经典统计能量均分定理所得的结果一致。氢分子中两个原子的相对振动可近似为线性谐振子，其振动配分函数如下所示。

$$Z_1^{\mathrm{V}} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{11}$$

因此，振动对内能的贡献为：

$$U^V = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^V = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{12}$$

上式中的第一项是 N 个振子的零点能，与温度无关；第二项是温度为 T 时 N 个振子的热激发能。引入振动特征温度 $k\theta_{\mathrm{v}} = \hbar\omega$ 后，振动对定容热容的贡献为：

$$C_V^{\mathrm{V}} = Nk\left(\frac{\theta_{\mathrm{v}}}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_{\mathrm{v}}/T}}{\left(e^{\theta_{\mathrm{v}}/T}-1\right)^2} \tag{13}$$

对于氢分子，振动特征温度为 103 开尔文。由于能级是离散的，振子必须获得能量 ħω 才能跃迁到激发态。因此，当温度较低（T << θv）时，几乎所有振子都被冻结在基态，振动自由度对热容的贡献接近于零；当温度极高（T >> θv）时，振动对定容热容的贡献为 Nk。

考虑双原子分子的转动时，引入转动特征温度开尔文$\theta_{\mathrm{r}} = \hbar^2/2\mathrm{l}$。借助转动能级和转动简并度，转动配分函数为：

$$Z_1^{\mathrm{r}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\theta_{\mathrm{r}}}{T}l(l+1)} \tag{14}$$

在上式中，l是转动量子数。在室温范围内，转动能级间隔远小于kT，即 $\theta_{\mathrm{r}} << T$。因此， 可近似视为准连续变量，由此可求得转动对热容的贡献：

$$()^{2} \quad {}_{\mathrm{r}}11\,\mathrm{T}+\Big/\theta$$

$$C_V^{\mathrm{r}} = Nk \tag{15}$$

综上，基于量子统计方法得到的双原子真实气体热容可近似表示为：

$$C_V = \frac{3}{2}Nk + Nk + Nk\left(\frac{\theta_{\mathrm{V}}}{T}\right)\frac{e^{\theta_{\mathrm{V}}/T}}{(e^{\theta_{\mathrm{V}}/T}-1)^2} \tag{16}$$

在谐振子近似下，将氢分子的转动和振动特征温度信息代入，可近似得到图 2 所示的氢分子热容曲线。分子在不同温度下处于不同的转动和振动自由度激发态，这是量子力学效应所导致的。在低温下，系统仅体现平动自由度，即分子既不转动也不振动，双原子气体热容为 3Nk/2。当温度升高到一定程度时，转动态

分子完全被激发，氢气热容为 $5Nk/2$。在更高温度下，振动自由度被激发；完全激发时，氢气热容为 $7Nk/2$。由此可见，当实际气体系统处于极高温度时，其转动和振动能量已全部被激发，热容趋于一个与温度和压力无关的常数。

经典统计是量子统计的极限，因此，经典理想气体是真实气体的极限状态。对于由真实气体分子组成的系统，可以通过求解其热波长来获得其满足经典统计的条件。其中，热德布罗意波长为：

$$\lambda = h \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m}\right) \mathrm{d}p = h \Big/ \sqrt{2\pi kTm} \tag{17}$$

当分子间距远大于分子的平均热波长时：

$$(V/N)^{1/3} >> 1 \tag{18}$$

or

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} >> 1 \tag{19}$$

由上述方程可知，对于给定的气体系统，气体越稀薄、温度越高、分子质量越大，就越容易满足经典条件。显然，在极限状态下，热力学参数关系趋近于理想气体状态方程，热容则趋近于与温度和压力无关的常数。这表明，双原子真实气体与单原子真实气体一样，在极限参数条件下趋向于具有经典理想气体的性质；当压力不太高、温度不太低时，真实气体的热力学参数关系可以用理想气体状态方程近似表示。

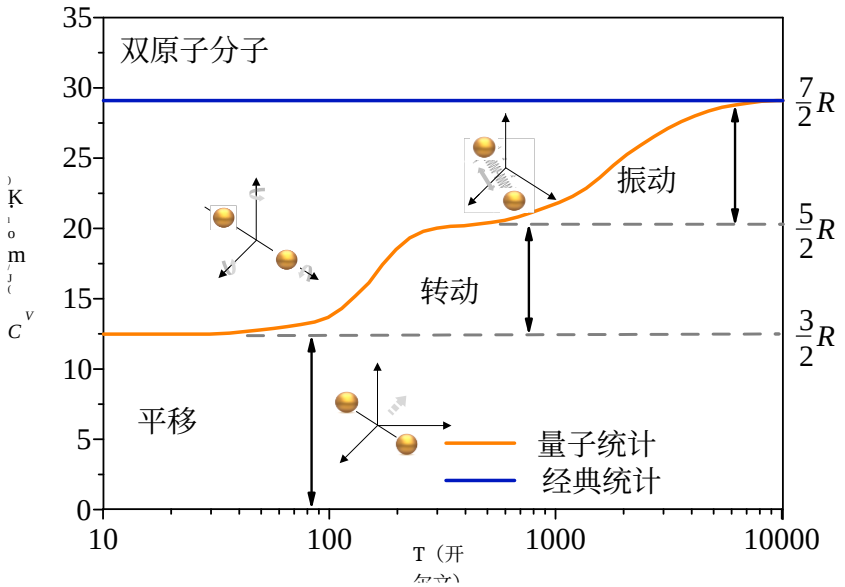


图 2 不同统计方法下氢气热容的变化

s

5.2 实际气体分类

在高超声速领域，为便于研究可压缩气体流动问题，通常根据热容是否为温度的函数，将实际气体分为量热完全气体和热完全气体，并据此推导出许多描述可压缩气体运动规律的公式和计算方法。显然，根据真实气体的性质进行分类具有重要的应用价值；然而，在热力学领域，文献中尚未对按热容性质进行的分类展开研究。

为了借助经典理想气体更方便地计算真实气体的热力学性质，我们可以根据真实气体的状态特征和热容对其进行分类。如表1所示，真实气体可分为三类：远理想气体、近理想气体和准理想气体。这一区分是不同真实气体之间的差异，而非真实气体与理想气体之间的差异。与传统热力学用压缩因子表示实际气体偏离理想气体的程度不同，表1采用热容对实际气体进行分类。根据热容的特征，真实气体还可进一步分为：热容近似恒定的准理想气体、热容近似为温度单值函数的近理想气体，以及热容为温度和压力函数的远理想气体。任何真实气体都可以归入上述三类气体

根据其热力学参数范围，但相应的参数范围因气体而异。

表 1 实际气体分类

	准理想气体	近理想气体	远理想气体
理想气体状态方程	近似 满足	近似 满足	不满足
热容	C = 常量	C = C(T)	C = C(T, p)
内能	U = U(T)	U = U(T)	U = U(T, p)

对于单原子气体，在给定区域（10K < T < 1000K，10kPa < p < 1200kPa）内，根据实际气体偏离理想气体的程度，以及实际气体热容与零压下热容之间相对误差的大小，将实际气体分为远理想气体、近理想气体和准理想气体，如式（20）所示。

$$\begin{cases} 1\% \le \dfrac{C_p - C_{p=0}}{C_{p=0}} & \text{Far-ideal gas} \\ 0.01\% \le \dfrac{C_p - C_{p=0}}{C_{p=0}} < 1\% & \text{Near-ideal gas} \\ \dfrac{C_p - C_{p=0}}{C_{p=0}} < 0.01\% & \text{Quasi-ideal gas} \end{cases} \tag{20}$$

图3展示了不同热力学参数下三类氦的区域范围。如图3(a)所示，随着温度升高，压力对热容的影响逐渐减小；当温度升高到一定值时，热容趋于恒定。如图3(b)所示，在给定压力条件（p = 1.5 kPa）下，当2.17 K < T < 3.84 K时，热容同时受到温度和压力的影响，该区域内的氦称为远理想气体；当3.84 K < T < 31.18 K时，压力对热容的影响可以忽略，热容主要受温度影响，该区域内的氦称为近理想气体；当31.18K < T时，热容可近似为常数，该区域内的氦可称为准理想气体。

对于多原子真实气体而言，分子结构不可忽略，且分子的自由度在不同温度下可能发生量子化。因此，在该区域（50 开尔文 < T < 1000 开尔文，10 千帕 < p < 1200 千帕）内，多原子

气体可分为远理想气体和近理想气体状态，如公式（21）所示 .

$$\begin{cases} 1\% \le \dfrac{C_p - C_{p=0}}{C_{p=0}} & \text{远理想气体} \\ \dfrac{C_p - C_{p=0}}{C_{p=0}} < 1\% & \text{近理想气体} \end{cases} \tag{21}$$

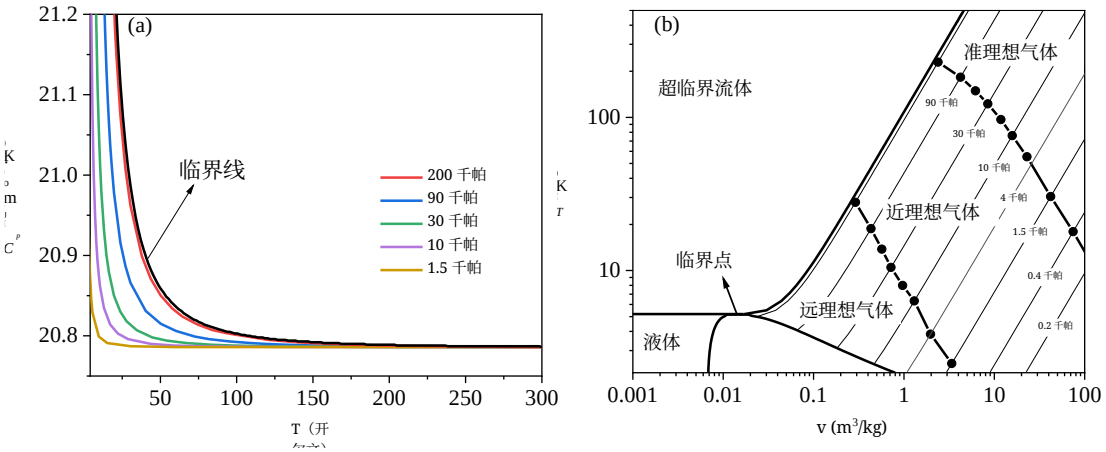


图 3 氦的三种类型的区域范围

图 4 展示了不同热力学参数下三种氢气所对应的区域范围。如图 4(a) 所示，随着温度持续升高，多原子气体的热容随压力逐渐减小。如图 4(b) 所示，对于给定压力的工作状态（p = 100 千帕），当 20.45 开尔文 < T < 63.96 开尔文时，该区域内的氢气称为远理想气体；当 T > 63.96 开尔文时，该区域内的氢气称为近理想气体。

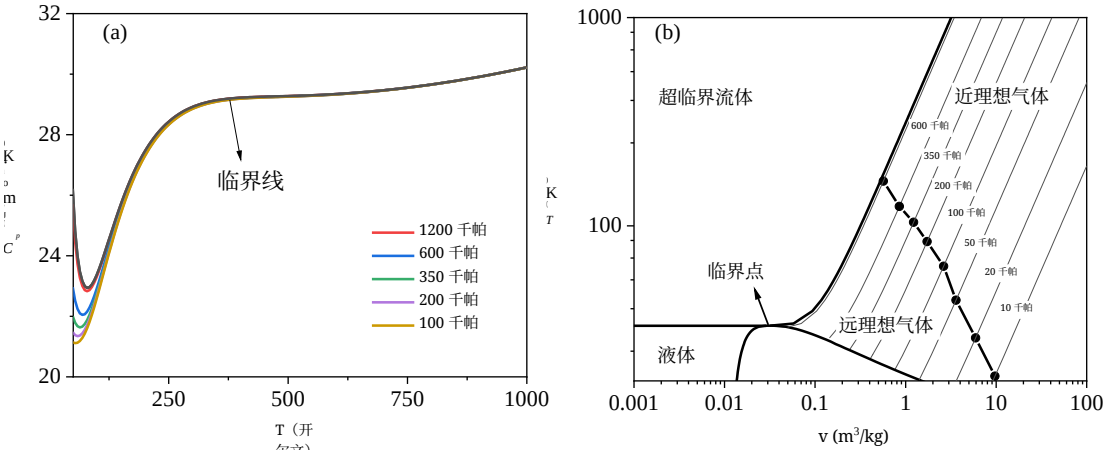


图 4 氢的三种类型的区域范围

6 结论

(1)“理想”是忽略各种实际因素的最简单概念。理想气体是一种实际上并不存在的假想气体。实际气体在低压力或小体积下的参数仅近似满足理想气体的状态方程，而任何实际气体的状态参数都不可能严格遵循理想气体的状态方程。

(2)理想气体可分为量子理想气体、半经典理想气体和经典理想气体。从微观角度看，经典理想气体没有体积、没有结构，分子之间不存在相互作用，并且只涉及经典统计。从宏观角度看，经典理想气体不仅严格遵循理想气体状态方程，而且其热容也应当保持不变。

(3)根据真实气体热容的特征，真实气体可分为三类。准理想气体的热容近似为常数，近理想气体的热容近似为温度的单值函数，而远理想气体的热容则是温度和压力的函数。此外，理想气体方程可以近似描述准理想气体和近理想气体的状态参数之间的关系。任何真实气体都可以根据其热力学参数范围归入上述三类气体。

参考文献

[1] West JB。波义耳定律的最初表述[J]。《应用生理学杂志》，1999年，87(4)：1543-1545。[2] Crosland MP。盖-吕萨克气体化合体积定律的起源[J]。《科学年鉴》，1961年，17(1)：1-26。[3] Szczepanski N。查理定律的简单演示[J]。《化学教育杂志》，1994年，71(5)：433。[4] Clapeyron É。《热的动力作用回忆录》[J]。《综合理工学院学报》，1834年，23：153-190。[5] Halliday D、Resnick R、Walker J。《物理学基础》[M]。John Wiley & Sons，2013年。[6] Saygın H、Şişman A。量子理想气体的焦耳-汤姆孙系数[J]。《应用能源》，2001年，70(1)：49-57。[7] Masavetas KJM、Modelling C。理想气体的纯粹概念[J]。1989年，

12(6)：651-657。[8] Li Y、Xue TW、Guo ZY。基于分子动力学验证真实气体的克劳修斯熵表达式（中文）。《中国科学通报》，2022年，67：888–895[9] Turns SRP、Laura L。《热力学：概念与应用》[M]。纽约：剑桥大学出版社，2020年。[10] Çengel YA。《热力学：工程方法》[M]。纽约：McGraw-Hill Education，2019年。[11] Hoover WG。《计算统计力学》[M]。阿姆斯特丹：爱思唯尔，2012年。[12] Shen WD、Tong JG。《工程热力学》 [M]。北京：高等教育出版社，2016年。[13] Zeng DC、Ao Y、Zhang XM。《工程热力学》[M]。北京：高等教育出版社，2002年。[14] Liu GY。《工程热力学》[M]。北京：高等教育出版社，1998年。[15] Clausius R。《热的机械理论》[M]：麦克米伦，1879年。[16] Wu J、Guo ZY。《工程热力学》[M]。北京：高等教育出版社，2021年。