

高等学校教学用书



热力学与统计物理学

A. Г. 薩莫洛維奇著

高等教育出版社

高等学校教学用书



热力学与统计物理学

A. I. 薩莫洛維奇著
許 國 保 譯

高等教育出版社

本書系根据苏联国立技术理論書籍出版社(Гостехиздат)出版的薩莫洛維奇(А. Г. Самойлович)著“热力学与統計物理学”(Термодинамика и статистическая физика)的1955年第二版修訂本譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等学校教学参考書。就内容和篇幅來說,本書作为我国綜合性大学或师范学院物理系参考書也很适用。

本書由許国保同志翻譯。

热力学与統計物理学

А. Г. 薩莫洛維奇著

許国保譯

高等教育出版社出版 北京琉璃廠170号

(北京市書刊出版業營業許可證出字第051号)

商務印書館上海廠印刷 新华書店总經售

統一書号 15010·630 开本 850×1168 1/32 印張 12 1/16 字數 288,000 印數 1—3,000
1953年1月第1版 1953年1月上海第1次印刷 定价(10) 洋1.80

第二版序

在第二版的修訂中曾對本書作了一些修改。除了純粹校閱上的更改外，有些地方加以節略，發見的印刷上錯誤加以改正，有幾節重新編寫。從最重要的改變之中，我們應該提到的是引入了不可逆過程熱力學的基本概念及其對溫差電現象理論的應用，並簡短敘述統計物理學對半導體中電子氣體理論的應用。

在第二版付印準備中，數理候補博士 Л. Л. 郭林布里 (Коренблит) 和助教 П. В. 達哈夫斯基 (Даховский) 給我很大的幫助，謹表示衷心的感謝。

A. Г. 薩莫洛維奇 一九五五年八月於契爾諾維茨

第一版序

在大学的物理系和数理系教學計劃中，熱力學和統計物理學是一門學科。這當然是正確的。但是，至今未有一本同時敘述該教程的兩部份而又寫得相當淺顯的書本。提供讀者參考的本書作了這樣的嘗試。此外，在本書中企圖把現代熱力學和統計物理學的一些方法論問題加以闡明。

在本書的編著中，В. Л. 耿可夫 (Коньков, 高爾基城師範學院)，Л. П. 哈洛堅科 (Холоденко, 高爾基城國立大學)，В. А. 雅可符列夫 (Яковлев) 和 Л. Л. 郭林布里 (契爾諾維茨城國立大學) 同志等，對著者幫助很多，謹向這幾位同志致衷心的謝意。此外，著者很感謝出版社編輯 К. П. 顧羅夫 (Гуров)，因為他對本書作一系列極有價值的評論，大大地有助本書的改善。

A. Г. 薩莫洛維奇 一九五三年一月二十日於契爾諾維茨

目 录

序.....	vi
緒論.....	1
第一章 热力学基本原理.....	2
§ 1 热动平衡是运动的一种特殊形态.....	2
§ 2 热动平衡状态中决定体系性質的因素.....	4
§ 3 温度是热运动强度的度量.....	6
§ 4 在热动平衡状态下表征体系的参数。物态方程.....	9
§ 5 平衡状态之間的似静态和非静态转变.....	12
§ 6 关于能、功和热量的概念.....	14
§ 7 体系所作的宏观功.....	17
§ 8 内能.....	20
§ 9 热力学第一原理.....	22
§ 10 热容量。潜热。关于热庫的概念.....	23
§ 11 多方过程.....	27
§ 12 完整与不完整法甫式.....	30
§ 13 对于似静态过程的热力学第二原理.....	36
§ 14 熵与绝对温度.....	37
§ 15 熵的相加性。吉布斯佯謬.....	47
§ 16 几个最简单关系式的推导.....	51
§ 17 热力学第二原理的经典表述法。熵的单值性.....	55
§ 18 热学上不均匀体系的不完整性.....	60
§ 19 主要的热力学函数.....	62
§ 20 几个重要公式的推导.....	68
§ 21 焦耳-湯姆孙效应.....	74
§ 22 电介质的热力学.....	78
§ 23 粒子数有变化的体系的热力学.....	87
§ 24 伽伐尼电池.....	90
§ 25 非静态过程的不可逆性.....	96
§ 26 对于非静态过程的热力学第二原理.....	100
§ 27 克劳修斯不等式.....	102
§ 28 最大功.....	104
§ 29 热机的效率.....	108

(iii)

1467572

§ 80 热动平衡的普遍条件	110
§ 81 体系在力场中的平衡	118
§ 82 均匀体系平衡的稳定条件	122
§ 83 亚稳平衡。滞后现象	125
§ 84 勒夏忒列-布老恩原理	130
§ 85 热力学第二原理的经典表述与非静态过程。对宇宙“热死”这一反动理论的批判	132
§ 86 非静态过程的新热力学理论基本概念	136
§ 87 温差电现象的热力学	140
§ 88 热力学的基本概念和原理摘要	149
第二章 统计物理学的基本原理	151
§ 39 罗蒙诺索夫和分子热运动理论的基本观念	151
§ 40 归纳热力学于力学的不可能性。恩格斯以热为物质运动的特殊形态的观点	152
§ 41 论动力规律性和统计规律性	155
§ 42 体系状态的宏观和微观论述	163
§ 43 统计物理学的基本定理	166
§ 44 弛豫过程。热动平衡状态作为运动的特殊形态	168
§ 45 弛豫过程作为机遇过程	169
§ 46 微观状态几率的微分方程组。普遍解的研究	173
§ 47 微观状态的等几率性。微正则分布	177
§ 48 吉布斯正则分布	179
§ 49 以正则分布代替微正则分布的可能性	184
§ 50 对于似静态过程的热力学定律的推导	188
§ 51 对于非静态过程的热力学第二原理。热交换	194
§ 52 熵的增加原理的一般性证明	199
§ 53 所得结果的评论	202
§ 54 斯维贝克实验。司模罗合夫斯基理论	203
§ 55 微观观点中的不可逆机构	206
§ 56 熵的增加原理的两种概念	207
§ 57 起伏理论	209
§ 58 起伏与第二类永动机的不可能性	216
§ 59 统计物理学的结论对宇宙的不适用性	217
§ 60 关于粒子数有变化的体系的吉布斯分布	219
§ 61 伯古斯拉夫斯基分布	224
§ 62 统计物理学的基本概念和原理摘要	225
第三章 统计物理学对研究经典体系的一些应用	228

§ 63 相体积对于正则变换的不变性	228
§ 64 理想气体的自由能与物态方程。吉布斯佯谬	232
§ 65 非理想气体的物态方程	239
§ 66 电介质与顺磁质	244
§ 67 二元合金中的整齐化过程	249
§ 68 麦克斯章分布	266
§ 69 麦克斯章-玻耳兹曼分布	269
§ 70 麦克斯章-玻耳兹曼分布的另一推导	276
§ 71 玻耳兹曼原理和不平衡理想气体的熵	279
§ 72 关于统计总和的变换定理	281
§ 73 能量按自由度的均分定律及热容量的经典理论	285
§ 74 振动连续区作为一套谐振子	291
§ 75 瑞利-金斯公式	297
第四章 量子统计法	300
§ 76 问题的提示	300
§ 77 由经验事实得来的普朗克公式	301
§ 78 普朗克公式与振子能量的量子化	303
§ 79 固体的热容量	305
§ 80 辐射的起伏与光子理论	313
§ 81 波动场的干涉起伏的计算	321
§ 82 维恩公式的统计推导。经典统计法对光子的不适用性	323
§ 83 波与粒子的量子统一	326
§ 84 玻色-爱因斯坦分布。辐射作为光子气体	330
§ 85 费密-狄喇克分布	333
§ 86 三种分布形式的比较。退化温度	335
§ 87 不平衡量子理想气体的熵	337
§ 88 粒子数的起伏及物质的波动本性	338
§ 89 在温度的绝对零点时的金属中的电子气体	340
§ 90 玻色-爱因斯坦与费密-狄喇克气体的物态方程	345
§ 91 单原子的量子气体	350
§ 92 强烈退化的电子气体的热力学	351
§ 93 半导体中的电子气体	355
§ 94 光子气体的热力学函数	359
§ 95 强烈退化的玻色-爱因斯坦气体	360
§ 96 略述能斯脱热定理	368
参考文献	375
译名对照表	378

緒 論

热力学与統計物理学是有关物体内部热运动現象的两种理論研究方法。它們有同一研究对象,这个对象就是热运动的規律性及热运动对物体性質的影响。但在这兩門学科中对問題的看法却有不同。

热力学以几个定理为基础,这些定理是直接观察到的宏观規律性的总括。它們有極普遍的性質,并不依靠关于物質結構的任何假設。热力学的推論既是这些基本定理的純邏輯后果,所以也具有極普遍的特征。

統計物理学也依据一些确定的定理或假設。但是这些定理已經涉及物質的結構問題和微觀物理的定律。由于更深刻地理解到事物的本質,統計物理学使我們能从它的基本定理,用理論方法推出热力学定律,并对这些定律作更深入的理解。

但是,决不可由此推出結論,以为現今我們有了完善的統計物理研究方法,热力学已失去独立意义。很多实际上重要的問題可用宏观物理的文辞表述,要解决这些問題,只要用热力学方法就够了。

在本書中,虽然把热力学原理及基本概念的敘述放在統計物理学的敘述之前,但把这兩門学科联合在同一教程中,这仍是強調出它們追求一个共同目的,就是揭發关于热运动的定律。

要明白了解热力学方法与統計物理学方法的區別,并同时了解它們的深刻联系,那只有具体研究了它們以后,才可能做到。

第一章 热力学基本原理

§ 1. 热动平衡是运动的一种特殊形态

热力学以关于热动平衡 (термодинамическое равновесие) 的概念为基础。此概念以总括方式表示出有限的宏观体系在相当长而仍为有限的时间内所表现的性质。

在不变的外界条件下, 宏观体系总是自发地趋于热动平衡状态, 该状态有如下特征: (1) 在体系中一切宏观的变化停止, 表征体系宏观性质的每一参数的数值都不随时间而变化; (2) 已转变到热动平衡状态的体系, 一直停留在这个状态, 无论多久都可以。要破坏平衡必须有外来影响。体系转到热动平衡状态的转变过程叫做弛豫过程 (процесс релаксации)。

关于以上所述, 还须作以下几点说明。

1. 所谓不变的外界条件, 指的是:

(a) 当体系并不和外界物体相互作用时的情形。在这样情形下的体系叫做封闭体系或孤立体系。

(б) 当体系处于恒定的外力场 (如电场、磁场、重力场) 中时的情形。假定并无任何其他的作用。

2. 此处并未提及关于达到平衡所需经过时间的久暂。这个时间 (叫做弛豫时间) 的长短由促成平衡的过程的性质决定, 就是由弛豫过程的性质决定。弛豫时间, 从日常尺度的观点来看, 可以很短也可以很长。例如, 在气体中压力的趋于均等是由于粒子当碰撞时其间的动量发生交换的结果, 大约需时 10^{-10} 秒压力就可

达到均等。相反地，在扩散现象中，须要分子作大距离的位移，这时浓度的均等化在气体中可延长至几分钟，而在固体中可至数小时，数星期或甚至数年。确切地说，对于不同过程的弛豫时间，可能根本不同。为了建立一般性的规律，通常只要估计一个“最大的”弛豫时间，过了这时间在一切象征上都达到了平衡。

3. 转变到热动平衡状态的事实，是对于有限体积的体系建立起来的。由于这个实验事实是全部热力学的基础，所以热力学首先只适应于有限体积的体系（虽然热力学的个别定理，例如表示能量守恒定律的热力学第一原理，对于任何体系都是正确的）。在企图把热力学应用到宇宙问题时，必须特别注意到这一点，要知道在这类问题中所考察的体系是无限的（宇宙）（参阅 § 35 和 § 59）[6]⑨。

上文所述热动平衡不自发破坏的性质，也只有在从我们日常实验的观点看来可以作为无限长的时间内才是正确的。如果我们的实验延长下去，例如经过数万年，那么上面所讲的热动平衡就没有什么意义了。

另一方面，通常所谈的只是指宏观的平衡。事实上，在体系中经常发生起伏，就是离开平衡不大的偏差，但是这些偏差并不使平衡的宏观图像发生重大的改变。在热力学中是把它们略去的。统计物理学指出，体系中的粒子愈多则起伏愈小（§ 49）。因此，热力学仅适用于宏观体系。

4. 由此观之，热动平衡状态是热运动的一种特殊形态。在不平衡的体系中，显然也有热运动。不过在不平衡体系中，热运动的规律性与在热动平衡情形中的热运动规律性不同。例如，粒子速度的一定统计分布——麦克斯韦分布（参阅 § 68）——仅在热动平衡的情形中适用。

⑨ 方括号内的数字指书末所参考文献的号码（译者注）。

在本書中，我們主要將討論作为热动平衡的要素的热运动形态。

热力学只不过揭發表現在宏觀現象中的某些热运动特点。在統計物理学中才更深刻地去了解这种运动形态的性質上特征。

§ 2. 热动平衡状态中决定体系性質的因素

从宏觀的观点来看，体系状态的变化有兩種原則上不同的方式。

为了具体起見，讓我們考察在具有可动活塞的圓筒中的气体或液体。移动活塞，可以改变体系的状态。体系也能和其他物体，例如和磁鉄、电荷或重大的質量（不过因为引力場很弱，最后的相互作用形式通常沒有实际意义）起相互作用。作用于体系上的外力場的变化也引起体系状态的变化。

不难看出，以上列举的体系状态的变化方式有一共同特点，就是这些方式总是和作用于体系的外界物体的宏观位移有关，或是和原則上可以归納为这种位移的其他宏观过程有关。在利用移动活塞的方法来改变体系的状态时，这是很显明的（活塞作为与体系相互作用的外界物体）。如果体系位于电磁鉄的磁場中，那么我們可以改变电磁鉄綫圈中的电流，来改变作用于体系的磁場。但是，改变体系与电磁鉄的相对位置也可获得同样的效果。类似的情形也在其他情况中成立。

由此推出，在这类状态变化中，外界物体作用于体系上的力必作功。这功須用通常“功”字在力学上的意义来了解，而我們將称它为宏观功。

状态的变化可能有另一原則上不同的方式，在該方式中体系与和它相互作用的外界物体的相对位置并無变化，因而在此方式中体系不作宏观功。例如，当把活塞固定，以燃燒爐接近容有气体

的圓筒时,將發生这种方式。气体的状态將变化,例如它的压力將增加,虽然这时因活塞停留不动,气体并不作宏观功。同样,設我們使两个“冷热不同”的物体相接触,則它們的状态起变化,虽然这里并没有作宏观的功。在这样情况下我們說,把热量遞給(或由体系取出)体系(热交换)。我們注意,热交换不但可能發生于物体之間有直接接触的时候。由于电磁輻射,在沒有接触时也可能有热交换。

对于以热交换方式互相作用的体系,我們称它們之間建立了热接触。有时热接触可能有其他相互作用伴随着。例如,当兩物体直接接触时,在接触边界上可能發生某种化学过程,影响此兩物体的状态。我們暂时避免考察这种复杂化的情形,而將在以后 § 24 中考虑它。那时我們將見到,这类伴随現象并不改变热交换过程的基本規律性。

热交换的物理本質,在于由与宏观位移无关的过程所引起的热运动状态的变化。这样,例如当兩物体直接接触时,热运动状态的变化是由于粒子在接触边界上的碰撞而發生。这时并無任何宏观的位移。

但是在上述的两种方式中,实际只是运动从一物体到另一物体的轉移。至于在热力学中所制定的术语:以“热”給与一物体或傳給一物体,是由于历史根源。以前認為热量系一种名为热質的特殊物質,認為是一种沒有重量的流体,把热交换理解为热質由一物体到他物体的轉移。在事实上却如上文指出的,热量(或更确切些,热現象)是和物質运动的一种特殊形态相关联的;而在热交换时,發生热运动由一物体到另一物体的轉移。

从以上的說明同时也明白了:体系在热动平衡状态の性質,由外界条件(体系与环绕它的其他体系的相互作用)及体系中的热运动状态来决定。

§ 3. 温度是热运动强度的度量

現在我們將轉而研究热动平衡状态的某些性質,这些性質直接引起关于將温度作为热运动强度的度量的观念。

試考察兩個体系,其中每一个各自处于热动平衡。現在,在它們之間建立热接触。这时將發生兩種可能情形的一种。第一种是在热接触建立后,体系仍停留于热动平衡状态。那么我們說,兩体系互相处于热平衡(更好是說温度平衡,參閱下文)。在另一种情形中,热接触的建立使兩体系中的平衡遭到破坏。但按照在§ 1中所說的,經過一定的時間后,热动平衡必然重新建立起来。

在热力学中,下述事实我們認為在实验上是成立的,就是在全部体系建立了热动平衡之后,把热接触拆开(又將它重新恢复),并不会使体系的各个分部的平衡遭到破坏。这事实有最根本的意义,因为从它推出,热接触只~~不~~过为平衡的来临創設条件,而体系在平衡时的性質完全由体系自己内部的热运动状态确定。以后我們將遇到其他类型的平衡(例如电化学的),在这种类型中,处于平衡的体系的性質,与在接触边界上所發生的过程有重要关系。

我們現在考察甲、乙、丙三个体系。設体系甲及乙各自单独地与体系丙相平衡。我們用記号 $\text{甲} \approx \text{丙}$ 及 $\text{乙} \approx \text{丙}$ 表示。那么,由此推出 $\text{甲} \approx \text{乙}$,就是說,倘在甲和丙之間及乙和丙之間建立热接触而不破坏平衡,則在甲和乙之間建立热接触也不会使平衡破坏。

事实上,因为按照上述,在互相平衡的体系間,热接触的断絕或建立并不改变它們的状态,当甲、乙对丙建立热接触

$$\text{甲} \approx \text{丙} \approx \text{乙}$$

时,平衡也不会被破坏。但当三体系之間有这样联系时,甲乙之間

的熱交換也屬可能。因此，甲和乙間的建立直接接觸

$$\begin{array}{c} \text{甲} \\ \curvearrowright \quad \curvearrowleft \\ \text{乙} \approx \text{丙} \end{array}$$

也不會使平衡破壞。斷絕甲和丙及乙和丙之間的熱接觸，我們得甲和乙之間的直接平衡 $\text{甲} \approx \text{乙}$ 。這個熱動平衡狀態的重要性質叫做互通性 (транзитивность)。熱動平衡狀態的互通性使我們可以令各物體直接互相作用而比較它們的熱運動狀態。由此產生關於溫度的觀念。

讓我們選取任一體系甲，預備利用它來比較各個物體內部的熱運動狀態。考察任一表征此體系並和其內部熱運動狀態有關的參數：體積、電阻，或其他類似的。採用此參數的某一數值為“標準值”，例如取此參數在體系甲與正在熔解的冰相平衡時的數值作為標準，其值以 l_0 表示。當甲與在標準大氣壓下沸騰的水蒸汽相平衡時，此參數所採取的數值（此數值作為標準）用 l_{100} 表示。現在假定，在此體系的某一任意狀態中，此參數的數值為 l ，那麼按照定義，體系在此狀態中所有的溫度為

$$t = 100 \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} \quad (3.1)$$

(攝氏度數)。如此分度的體系就是溫度計。

現在我們考察兩個任意的體系乙和丙。使甲和乙作熱接觸。設當它們之間的平衡建立後 ($\text{甲} \approx \text{乙}$)，溫度計（就是甲）指示的溫度數值等於 t_1 。按照定義這也將是物體乙的溫度（在 § 10 中將指出，如果體系乙的質量遠大於體系甲的質量，則乙且在和甲建立熱接觸以前也具有這個溫度）。現在令我們的溫度計和丙作熱接觸，又設它們之間在同一溫度 t_1 下達成平衡 ($\text{甲} \approx \text{丙}$)。由於平衡狀態互通性的結果，可以斷定 $\text{乙} \approx \text{丙}$ 也將成立。由此觀之，按照溫度的定義，只有當各個體系有同一溫度時，才能發生這些體系在熱接觸

下的平衡。

任何体系总可作为许多分体系的结合。例如,某种液体的任意微小(但畢竟还是宏观尺度的)部份,可以看作和液体的其余部份处于热接触的体系。由以上说明,可知平衡体系的任何部份的温度是相同的。这样看来,温度是体系的一种特性,它与体系的质量或体系中的粒子数无关,而仅与热运动状态有关。在热力学中,这样的量叫做內含量(以区别于与质量或粒子数成正比的相加量或外延量)。在这意义上,温度成为热运动强度的度量。在统计物理学中,这个关于温度作为热运动强度度量的观念,将大大地深入和具体化。

但是必須強調指出,按照上文指示的原則所構成的温标,是在下面的意义上有条件性的。温度的指示既与作为测量温度的参数的选择有关,而且还依赖于計温物質的本性。因此,經常必須应用某一与确定物質相联系的、确定的、标准的标度。

尤应特別注意的情形是温度与体系状态之間有唯一性的关系。这就是說,各个表征出体系的特性的参数,一般地說,是温度的單調函数。观察到的例外总是与体系的內部結構的变化有关。例如水的热膨胀系数在 4°C 有最小值,这与它从一种准晶体結構类型轉变到另一种类型有关。显然,作为計温的参数只能选择那种随着温度單調变化的参数。

有时应用所謂气体溫度計,在这种溫度計中,温度是用足够稀疏的气体在恒定压力下的体积膨胀来量度的,其温标則依照开耳芬分度(开耳芬温标与攝氏温标同样地分度,但采用攝氏 $-\frac{1}{\alpha}$ 度为温度的零点,此处 α 是理想气体的热膨胀系数)。这种溫度計的好处在于足够稀疏的气体的热膨胀系数,既不依赖于温度(因此获得标度的均匀性,每一分度有等值性),又不依赖于气体的本性。用这种方法量度的温度將以 T 表示。当然,任一其他溫度計总可用

实验方法依照气体温度计来分度。后文 (§ 14) 将指出, 热力学第二原理使我们能建立温度的绝对标度, 此标度与物质的性质及所选计温参数都无关系。按照这种标度测定的温度叫做绝对温度。

§ 4. 在热动平衡状态下表征体系的参数。物态方程

上文曾经指出, 体系在热动平衡下的性质由体系所受的“机械”作用和它的温度 T 确定。机械作用可以由一套参数表征出来, 这些参数将用 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 表示。例如体积 V 就是这样的参数, 它表征出外壳限制体系的作用。列入这些参数的也可能为电极化或磁极化, 或电场强度, 或磁场强度等等。我们将称这些参数为外参数或机械参数。它们可以作为广义拉格朗日坐标, 这些坐标确定体系和对它发生作用的外界物体的相互组态 (конфигурация)。这些参数的变化附带有施于体系的宏观功 (参阅 § 7)。

我们总可能选择某一套参数 $T, x_1, x_2, \dots, x_n$, 使它们单值地确定体系在热力学意义上的状态。所有其他表征体系任何性质的参数成为 $T, x_1, x_2, \dots, x_n$ 的函数。由这些参数的选定而单值确定的量, 叫做状态函数。独立参数的数目 (按我们的标记, 等于 $n+1$) 叫做体系的自由度数。当然, 各个不同的参数都可被选为独立参数, 所重要的只须它们的数目等于自由度数。其余的量可用这些独立参数表示。所有这些参数都具有宏观性质。

实验指出, 最简单的体系: 气体、液体、各向同性的固体, 在沒有外电场、磁场及其他类似的力场时, 只有两个自由度; 而作为确定它们的状态的独立参数, 常以选取 V 和 T 为便。那么, 一切其余的量将是这两个参数的函数。例如体系内部的压力就是属于这一类的量。

压力、体积与温度之间的函数关系

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4.1)$$

叫做物态方程。关于物态方程的知识十分重要,因为只有知道了函数 f 的形式后,才使我们能利用热力学定律来作出具体计算。但是,热力学不能依靠自己的基本公理导出物态方程。因此,在热力学中物态方程被看作由实验得知的。以后我们将见到,统计物理学从关于物质的不连续性及各粒子之间的相互作用规律所作的一些假设出发,在原则上可能由理论推出物态方程。下面我们举几个物态方程的例子。

极度稀疏的气体,很好地由理想气体的物态方程

$$pV = RT \quad (4.2)$$

表示,此处 R 为普适气体常数(注意,在这里及以后, V 将指定为克分子体积)。这个关于理想气体的物态方程,在文献中常称为克拉珀龙方程。但须指出,这样形式的方程是門得雷業夫首先得到的(有关这个理由参阅[7])。

比较简单的常用物态方程为范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (4.3)$$

此方程在性质方面正确地反映出几乎所有已知有关实际气体的实验事实:形成两相体系的可能性,临界点的存在,对应态的定律。但在数量关系上,此方程与实际气体的表现符合不好。

较为准确但也大为复杂的是狄得列奇(Диттеричи)所提出的实验方程:

$$p(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RT^s V}}, \quad (4.4)$$

此处 a, b, s 是常数,对每种气体这些常数都应由实验来测定($s \approx \frac{3}{2}$)。

物态方程可以写成如下标准形式:

$$pV = RT \left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots\right). \quad (4.5)$$