

非理想气体物态方程和位力系数的研究

柳闻鹃, 戎茂华

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412008)

摘要: 利用巨正则系宗理论, 推导了非理想气体的物态方程, 进而在 London 势能模型近似下得到了范德瓦尔斯方程, 并讨论了位力系数的物理意义。

关键词: 非理想气体物态方程; 范德瓦尔斯方程; 巨配分函数; 位力系数

中图分类号: O414.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)03-0030-04

Research on Non-Ideal Gas State Equation and Virial Coefficient

Liu Wenjuan, Rong Maohua

(School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: The non-ideal gas state equation is deduced by applying the grand canonical ensemble theory. Van der Waals' equation is obtained under the condition of approximation of London potential energy model. The physical meaning of the virial coefficient is discussed.

Keywords: non-ideal gas state equation; Van der Waals' equation; grand partition function; virial coefficient

0 引言

对于理想气体, 从宏观上定义为严格满足 $pV = \nu RT$ 和 $U = U(T)^{[1]}$ (其中 ν 是摩尔数, U 为气体的内能) 的气体; 在微观上则把分子看成质点且分子间没有力的作用。不遵守上述 2 个方程的气体为非理想气体。常温下, 压力在数个大气压以下的气体, 一般都能很好地满足理想气体物态方程^[2]。但当气体的密度增大时 (低温高压), 对理想气体物态方程就必须加以修正。修正的最直接方法是从经验入手, 但这往往使得物理意义不明确, 因而常从模型的修正着手, 但严格考虑实际气体的模型, 并进行准确地计算是非常困难的。因此常采用模型和经验相结合的办法, 既突出其物理上起作用的主要因素, 又能使计算不太复杂, 以完成对理想气体物态方程的修正, 从而获得非理想气体的物态方程。

一般的非理想气体物态方程, 是在理想气体分子模型的基础上, 考虑分子体积和分子间引力^[1-2]修正后得到的形式简单、物理意义明确的范德瓦尔斯方程, 即 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NkT$, 其中 a, b 是由气体性质决定的常数。而描述实际气体行为较完善的物态方程是昂尼斯方程^[3]:

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots, \quad (1)$$

式中: A, B, C, D 分别为第一至第四位力系数。

在传统统计物理学教材^[3-4]中, 研究非理想气体物态方程时常采用正则系宗的方法, 从吉布斯正则配分函数出发进行推导。本文则采用巨正则系宗的方法, 该方法能够避开传统方法中集团积分的困难, 使计算过程更为简单, 物理意义更为明确。

收稿日期: 2009-07-01

基金项目: 湖南工业大学教研教改基金资助项目 (09E50, 08A07), 湖南省教育厅科研基金资助项目 (09C322)

通信作者: 柳闻鹃 (1967-), 女, 重庆人, 湖南工业大学副教授, 硕士, 主要从事理论物理教学和量子光学的研究,

E-mail: liuwjjs@163.com

1 非理想气体物态方程

设所研究的系统为限制在体积 V 内, 由 N 个相同的单原子分子组成的气体, 且认为气体分子没有受激的内部自由度, 其行为符合经典理论。

1.1 非理想气体的配分函数

所讨论的同种单原子分子采用 $3N$ 个广义坐标及与其共轭的 $3N$ 个动量描述。由于只有 1 种分子, 其巨配分函数为^[4]:

$$\Xi = e^{\zeta} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\alpha - \beta E_N} d\Omega,$$

式中: $\alpha = -\mu/kT$ 为化学势;

$d\Omega = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$, 计算物态方程时一般不考虑分子的内部自由度, 而只考虑质心平动自由度的相空间是 $6N$ 维的, $d\Omega$ 为对应相空间的体积元;

E_N 为 N 个分子平动动能和它们相互作用势能的总和, 即 $E_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + u_{1,2,\dots,N}$, 其中 $u_{1,2,\dots,N}$ 表示 N 个分子相互作用的势能, 当只考虑两两相互作用时有

$$u_{1,2,\dots,N} = \sum_{i<j} u_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

其中 $u_{ij}(r_{ij})$ 是 i 和 j 分子所组成的分子对的相互作用势能, 它只与第 i 及第 j 个分子间距离 r_{ij} 有关。这时系统的巨配分函数为:

$$\begin{aligned} \Xi = e^{\zeta} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \cdot \\ &\int \dots \int e^{-\beta u_{1,2,\dots,N}} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \\ &\int \dots \int e^{-\beta u_{1,2,\dots,N}} \prod_{i=1}^N d\tau_i dy_i dz_i, \end{aligned} \quad (3)$$

令 $\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} = \lambda$, $dx_i dy_i dz_i = d\tau_i$, 将式 (3) 写成展开形式为:

$$\begin{aligned} \Xi = e^{\zeta} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int \dots \int e^{-\beta u_{1,2,\dots,N}} \prod_{i=1}^N d\tau_i = \\ &1 + \lambda \int d\tau_1 + \frac{\lambda^2}{2!} \int \dots \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_1 d\tau_2 - \\ &\frac{\lambda^3}{3!} \int \dots \int e^{-\beta u_{1,2,3}} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

注意到 $\int \dots \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_1 d\tau_2 = \iiint \left[\int \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_2 \right] d\tau_1$, (5)

一般说来, 积分 $\int \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_2$ 与分子 1 的位置有关, 但如果所考虑系统体积足够大, 以至于使分子作用区域远远小于容器的大小时, 可认为这个体积与分子 1 的

位置无关 (如果分子 1 位于容器附近时, 却与 1 的位置有关, 但此情形可忽略, 详细讨论见文献[1])。因此, 式 (5) 的积分可选取以分子 1 为原点的坐标系, 则式 (5) 结果为 $V \int \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_2$ 。类似地, 式 (4) 其它各项均可提出 V , 则式 (4) 为:

$$\begin{aligned} \Xi = e^{\zeta} &= 1 - \lambda V + \frac{\lambda^2}{2!} V \int \dots \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_2 + \\ &\frac{\lambda^3}{3!} V \int \dots \int e^{-\beta u_{1,2,3}} d\tau_2 d\tau_3 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

式中: $V = \int d\tau_i$ ($i=1, 2, \dots, N$) 为 3 维空间气体的体积。

上述讨论是基于非理想气体宏观理论, 利用了 $V \rightarrow \infty$ 或粒子数 $N \rightarrow \infty$ 的极限条件。如果讨论的不是足够大的宏观系统 (N 约为 10^{23} 个), 而是介观系统 (N 约为 $10^3 \sim 10^5$ 个) 时, 边界效应和系统有限性的影响比较显著, 非理想气体理论不再适用, 需用新的理论, 如采用有限标度理论^[5-6]等, 本文不作详述。

1.2 非理想气体物态方程

对式 (6) 两边取对数, 并将 $\zeta_{i(\lambda)}$ 展开为 λ 的幂级数。注意到 $\zeta_{i(\lambda=0)} = (\ln \Xi)_{i=0} = \ln 1 = 0$, 则有:

$$\zeta_{i(\lambda)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta_{i(\lambda=0)}^{(n)}}{n!} \lambda^n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^n (\ln \Xi)_{i=0}}{\partial \lambda^n} \frac{\lambda^n}{n!},$$

令 $J_n = V^{-1} \zeta_{i(\lambda=0)}^{(n)} = V^{-1} \frac{\partial^n (\ln \Xi)_{i=0}}{\partial \lambda^n}$, 于是有:

$$\zeta_{i(\lambda)} = V \sum_{n=1}^{\infty} J_n \frac{\lambda^n}{n!}, \quad (7)$$

又由于 $\zeta_{i(\lambda)} = pV/kT$ ^[7], 将其代入式 (7) 得:

$$p = kT \sum_{n=1}^{\infty} J_n \frac{\lambda^n}{n!}, \quad (8)$$

式中:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= 1, \\ J_2 &= \int (e^{-\beta u_{1,2}} - 1) d\tau, \\ J_3 &= \int e^{-\beta u_{1,2,3}} d\tau_2 d\tau_3 - 3V \int e^{-\beta u_{1,2}} d\tau_2 + 2V^2, \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

其中 $u_{1,2,3} = u_{1,2} + u_{1,3} + u_{2,3}$

由于

$$N = -\frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} = -\frac{V}{kT} \frac{\partial p}{\partial \alpha} = -\frac{V}{kT} \frac{\partial p}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} = \frac{V}{kT} \sum_{n=1}^{\infty} J_n \frac{\lambda^n}{(n-1)!},$$

$$\text{则 } \frac{N}{V} = \sum_{n=1}^{\infty} J_n \frac{\lambda^n}{(n-1)!}. \quad (10)$$

由式 (8) 和 (10) 消去 λ , 便得到 p 为 V^{-1} 幂级数, 即得到非理想气体物态方程。

2 位力系数的计算

将式(8)和(10)展开,各取第一项得:

$$p = kT\lambda, \quad (11)$$

$$\frac{N}{V} - J_1\lambda - \lambda, \quad (12)$$

将式(12)代入式(11)得: $pV = NkT$, 即为理想气体物态方程;

将式(8)和(10)展开,各取前两项得:

$$p = kT \left(\lambda - \frac{1}{2} J_2 \lambda^2 \right), \quad (13)$$

$$\frac{N}{V} - \lambda + J_2 \lambda^2, \quad (14)$$

$$\text{由式(14)可得: } \lambda = \frac{1}{2J_2} \left(1 + 4 \frac{N}{V} J_2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

级数展开式(15),并代入式(13)且精确到二次项得:

$$pV = NkT \left(1 - \frac{1}{2} J_2 \frac{N}{V} \right), \quad (16)$$

$$\text{与式(1)比较得: } B = -\frac{1}{2} N^2 kT J_2. \quad (17)$$

可见要获得非理想气体物态方程的具体形式,就要算出位力系数。这里只讨论式(8)展开到前2项时,就要计算出 J_2 。由式(9)知,只有知道分子间相互作用势能 $u_{1,2}$ 的具体形式,才可算出 J_2 。

2.1 分子间相互作用势能

昂尼斯方程式(1)中,第二位力系数的物理本质是什么呢?从分子运动论的观点看来,决定物质各种热学性质的基本因素是分子热运动及分子间相互作用,非理想气体也是如此。利用式(8)和(10),要计算其首项(只取首项即为理想气体物态方程)以外的物态方程就必须知道分子间相互作用势能。分子间的相互作用规律非常复杂,一般用集团积分的方法讨论^[8]。从原则上讲,可根据量子力学理论从原子、分子的电子结构出发计算出分子间的相互作用势能,但实际计算时,除了一些极简单的原子、分子外,其计算难度相当大。因此,为简化计算,在实验基础上常采用以下几种势能模型^[4]。

Lennard-Jones 势模型

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{2r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{2r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (18)$$

式中: ϵ , $2r_0$ 是由实验测定的常数;

$u(r)$ 是分子间相互作用的势能。

London 势模型

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r < 2r_0) \\ -u_c r^{-6} & (r \geq 2r_0) \end{cases}, \quad (19)$$

刚球势能模型

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r < 2r_0) \\ 0 & (r \geq 2r_0) \end{cases}, \quad (20)$$

2.2 范德瓦尔斯方程

将式(20)中 $r \rightarrow 2r_0$ 时 $u(r) \rightarrow 0$ 代入式(9)得: $J_2 = 0$, 此时物态方程即为理想气体物态方程。

将式(19)代入式(9),且 $d\tau_i$ 可用分子 i 为球心的球面坐标表示,并先对角积分,即 $d\tau = 4\pi r^2 dr$, 有:

$$\begin{aligned} J_2 &= \int_0^{\infty} (e^{-\beta u_{1,2}} - 1) 4\pi r^2 dr = \\ &= \int_0^{2r_0} (e^{-\beta u_{1,2}} - 1) 4\pi r^2 dr + \int_{2r_0}^{\infty} (e^{-\beta u_{1,2}} - 1) 4\pi r^2 dr = \\ &= -4\pi \frac{8r_0^3}{3} + 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \end{aligned} \quad (21)$$

其中使用了 $\beta = 1/(kT)$ 。

将式(21)代入式(17)得:

$$B = NkT \left\{ 4N \frac{4\pi r_0^3}{3} - 2\pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \right\},$$

$$\text{令 } b = 4N \frac{4\pi r_0^3}{3}, \alpha = 2\pi N^2 kT \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr, \quad (22)$$

$$\text{则式(16)为: } pV = NkT \left(1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{\alpha}{V},$$

由于分子运动的空间远大于其本身体积,所以 $\frac{b}{V} \ll 1$,

故 $\left(1 + \frac{b}{V} \right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$, 则有:

$$pV = NkT \frac{1}{(1 - b/V)} - \frac{\alpha}{V},$$

整理得: $\left(p + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = NkT$ 即范德瓦耳斯方程,与传统教材推导的结果一致。

3 讨论

3.1 位力系数的物理意义

在计算位力系数时,式(8)各项均含有积分因子

$\frac{N}{V} \rho(r) 4\pi r^2 dr$, 其中 $\rho(r) = e^{-\frac{u_{1,2}}{kT}}$ 是由分子间相互作用引起的,且只是2分子间距离的函数,可称之为分之间

径向分布函数。积分因子 $\frac{N}{V} \rho(r) 4\pi r^2 dr$ 表示:在以任一分子为中心的 $r \sim r + dr$ 球壳内的平均分子数。

对于第二位力系数中的 $u_{1,2}$,其只是2分子间距离的函数,气体密度较小时,可近似认为第一、第二2

个分子靠得很近, 而第三个分子靠近第一、第二 2 个分子的作用力程的几率极小, 因而可略去这种概率, 这是一种两体集团的近似。一般情况下, 分子间相互作用力会依赖于分子间的相互取向, 但当只考虑第二位力系数时, 将一些实际上很不对称的分子或具有偶极矩的分子看作球对称分子, 所得结果仍相当好^[8]。这也就是本文式 (2) 中简化为只考虑分子间两两相互作用的依据所在。当然, 这与实际气体的真实情况有所差异, 因为此处略去了其它分子对第一、第二 2 个分子作用的影响, 但 $\rho(r) = e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ 还是较好地反映了分子之间相对位置对其相互作用影响的物理图像。由式 (19) 和 (20) 看到, 当 $r \leq 2r_0$ 时, $u(r) \rightarrow \infty$, 则 $\rho(r) \rightarrow 0$ 。即说明 2 分子不可能接近到小于其有效半径之内, 因为其排斥势能将会无穷大, 其径向分布函数为最小; 当 r 约为 2 分子间吸引势能的极小值位置时, $\rho(r)$ 应出现极大值 1。实际上, 分子间的相互作用在不断地变化, 当分子靠近到分子力程以内时, 相互作用出现, 而由于分子热运动, 2 分子迅速远离, 这种相互作用也随之消失, 如此反复。气体分子间的相互作用直接影响了气体的物态方程, 要对理想气体物态方程加以修正, 就必须考虑分子运动与分子相互作用对物态方程的影响。利用式 (20), 当 $2r_0 \rightarrow 0$ 时 (即理想气体), 分子只有动能, 而无分子间相互作用势能, $\rho(r)=1$ 。所以对于理想气体在两体集团近似下的修正应是 1 与 $e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ 之差。

通过上述分析及本文前面利用统计物理理论所进行的详细推导, 表明式

$$pV = NkT \left(1 - \frac{1}{2} J_2 \frac{N}{V} \right) = NkT \left(1 + \frac{B}{V} \right)$$

中的第二位力系数

$$B = -\frac{1}{2} N^2 kT J_2 = -2\pi N^2 kT \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr$$

恰好是对理想气体物态方程给出了两体集团的修正。

3.2 修正系数 a, b 的物理意义

由式 (22) 知 $b = 4N \frac{4}{3} \pi r_0^3 = 4Nv_0$ (其中 $v_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ 是单个分子的体积), 由式 (19) 知, 当 r 在区间 $(2r_0, \infty)$ 时, 有 $e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \approx -\frac{u(r)}{kT} = -\frac{1}{kT} u_0 \left(\frac{2r_0}{r} \right)^6 r^{-6}$, 则

$$a = 2\pi N^2 kT \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \approx 2\pi N^2 u_0 \left(\frac{2r_0}{r} \right)^6 \int_{2r_0}^\infty r^{-4} dr = -4N^2 u_0 v_0$$

可见, 范德瓦尔斯方程中的修正常数 b 是 N 个分子固有体积的 4 倍; 修正常数 a 则与分子体积及势能

的极小值 u_0 成正比。对于各种实际气体, a 和 b 均与气体温度有关, 这与实验事实相符。

4 结语

本文从巨配分函数出发, 求出了化学纯的单原子分子非理想气体在相互作用势能为 London 势模型时的第二位力系数, 并给出了计算更高位力系数的方法, 该方法比常用的 Ursell 集团展开法简单, 避开了位形积分遇到的困难。从推导中得出了第二位力系数的物理意义, 它是对理想气体物态方程的两体集团的修正。通过计算还得到了范氏方程中的常数 a 和 b 的具体表示及物理意义, 并均与实验事实相符。

参考文献:

- [1] 李椿, 章立源, 钱尚武. 热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1978.
Li Chun, Zhang Liyuan, Qian Shangwu. Thermotics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1978.
- [2] 秦允豪. 热学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
Qin Yunhao. Thermotics[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2004.
- [3] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980.
Wang Zhicheng. Thermodynamics · Statistical Physics[M]. Beijing: People's Education Press, 1980.
- [4] 王竹溪. 统计物理学导论[M]. 北京: 人民教育出版社, 1956.
Wang Zhuxi. Introduction to Statistical Physics[M]. Beijing: People's Education Press, 1956.
- [5] Fisher M E, Privman V. First-Order Transition Breaking $O(n)$ Symmetry: Finite-Size Scaling[J]. Phys Rev B, 1985 (32): 447-464.
- [6] Fisher M E, Barber M N. Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region[J]. Phys Rev Lett., 1972(28): 1516-1519.
- [7] 张奎, 李鹤龄. 统计热力学[M]. 银川: 宁夏人民出版社, 1999.
Zhang Kui, Li Heling. Statistical Thermodynamics[M]. Yinchuan: Ningxia People's Publishing House, 1999.
- [8] 梅逸 J, 梅逸 M G. 统计力学[M]. 陈成琳, 陈继述, 译. 北京: 高等教育出版社, 1957: 307-327.
Mayer J, Mayer M G. Statistical Mechanics[M]. Chen Chenglin, Chen Jishu, Translated. Beijing: Higher Education Press, 1957: 307-327.

(责任编辑: 李玉珍)