

分子间的吸引相互作用对实际气体等温线的影响

张永梅

(中北大学理学院物理系 山西 太原 030051)

(收稿日期:2017-02-24)

摘要:对范德瓦耳斯方程吸引项修正后,分析了两种经验状态方程的等温线,并与范德瓦耳斯方程作了比较.

关键词:状态方程 等温线 气液相变

一般的热力学教科书^[1,2]都是采用范德瓦耳斯方程来讨论气体的气液相变问题.但是范德瓦耳斯方程中斥力项只反映了低密度下两个分子碰撞的情况,引力项中的参数 a 与密度、温度均无关,因此该方程在描述气液相变时与实验不相符.考虑到温度和体积对分子间吸引相互作用的影响,修正了范德瓦耳斯方程中吸引项的形式,出现了大量的经验物态方程^[3].本文讨论了在范德瓦耳斯方程基础上引入的两个经验方程的等温线,并与范德瓦耳斯等温线进行了对比.

1 范德瓦耳斯方程的等温线

对于1 mol 气体,范德瓦耳斯方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

其中

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

式中 T_c, p_c 为临界温度和临界压强.

表1 数字电路基础分层次教学意愿调查结果

调查内容	对课程的需求			对课程的兴趣			对模拟电路的掌握程度			是否赞同分层			愿意进入哪个层次的班级	
	从事相关职业	考研需要	关系不大	很感兴趣	一般	不感兴趣	很好	一般	不好	班内分层	走班分层	否	高层次	低层次
占比比例/%	27.3	7.6	65.1	30.3	48.5	21.2	15.2	47	37.8	18.2	60.6	21.2	45.5	54.5

结果表明,约有35%的学生对该门课程有直接需求,有将近80%的学生对该门课程是感兴趣的并且赞同进行分层次教学,更多的学生更倾向于走班分层;更详细的调查显示,对前期基础课程模拟电路基础掌握较好的学生对数字电路基础也就更感兴趣,且倾向于进行分层教学同时希望进入高层次的班级进行学习;选择进入高层次班级和低层次班级的学生人数相差不是太悬殊.由此调查问卷可以看出,对数字电路基础课程在学生中进行走班分层的教学模式是可以实际进行的.

参考文献

1 司红颖. 高等数学分层次教学的研究与实践. 商丘师范

学院学报,2016(06):92~94

2 宋林森,郭运瑞,白春阳. 学分制下大学数学分层次教学的优化研究. 河南科技学院学报,2016(06):91~93

3 王瑾. 分层次教学背景下英语学困生的转化. 科技资讯,2016(15):107~108

4 赵达,王乐新,张欣艳,等. 大学物理分层次教学的研究与实践. 高师理科学刊,2008(04):108~111

5 张宏巍. 高校计算机教育中的分层次教学研究. 现代交际,2016(09):168

6 胡善文,王子轩,周波,等. 分层次教学在“模拟电子线路”课程教学中的应用探讨. 工业和信息化教育,2016(09):1~5

图1给出了 T 取不同值时, CO_2 气体的范德瓦耳斯等温线. 实验上, CO_2 气体的临界值 $T_c = 304.19 \text{ K}$, $p_c = 73.80 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_c = 94.01 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [1]. 从图中可以看出, $T = 250 \text{ K}$ 的等温线中有一段曲线的压强小于零, 即存在一个温度 T_0 , 当 $T < T_0$ 时, 范德瓦耳斯等温线中总有一段 $p < 0$ 的曲线. 该温度点是一个极小值点, 并且满足 $p = 0$. 根据极小值满足的条件

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

可得

$$p = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3} \quad (2)$$

当 $p = 0$ 时, 可得

$$V_0 = 2b = \frac{RT_c}{4p_c}$$

代入式(1)得

$$T_0 = \frac{a}{4Rb} = \frac{27}{32}T_c$$

不同的气体 T_0 不同, 对于 CO_2 气体, $T_0 = 256.7 \text{ K}$, 高于 CO_2 气体正常汽化点温度 194.6 K [1].

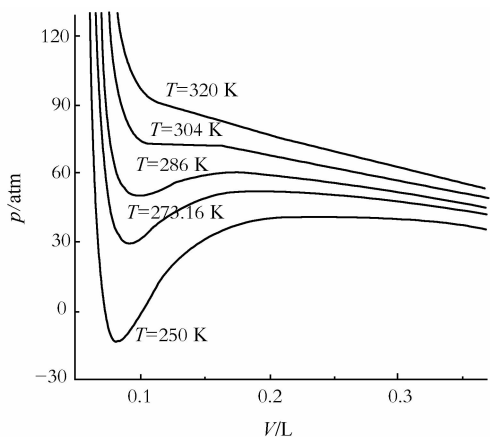


图1 范德瓦耳斯等温线

根据式(1)可知, 方程包含了排斥项 $\frac{RT}{V-b}$ 和吸

引项 $-\frac{a}{V^2}$. 在给定温度下, 当排斥项小于吸引项时, 压强便为负值. 图2(a)给出了温度为 $T = 250 \text{ K}$ 时, 排斥项和吸引项之间的关系, 其中实线表示排斥项, 虚线表示吸引项. 为了便于比较, 对吸引项取了绝对值. 图2(b)对在该温度下, 吸引项的绝对值大于排斥项的区域进行了放大, 该体积区间可由式(1)得出. 从图中可以看出, 排斥项和吸引项的差别很小.

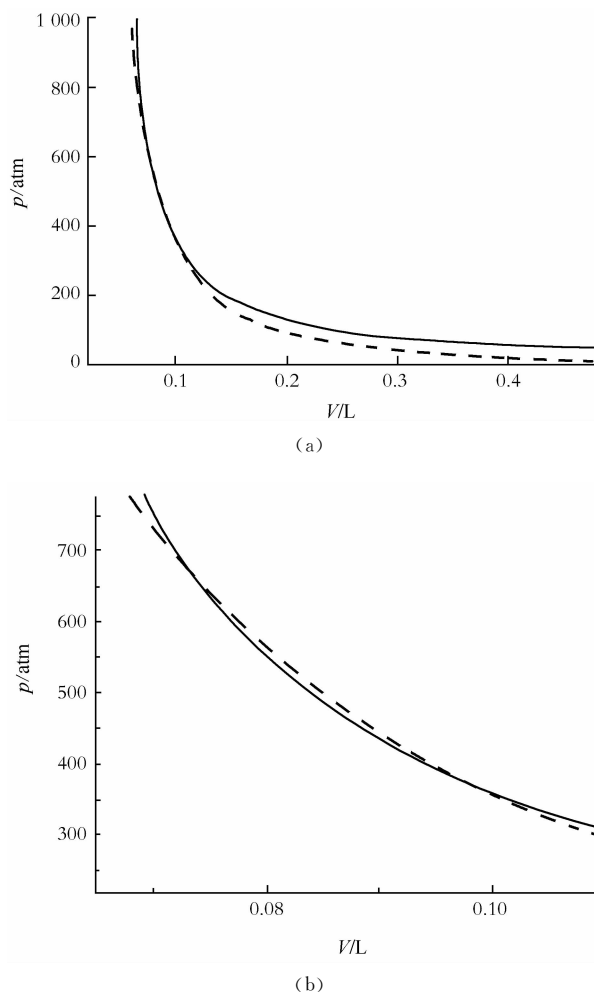


图2 范德瓦耳斯方程排斥项和吸引项间的关系

2 对范德瓦耳斯方程的修正

由于分子间的吸引相互作用和温度、密度均有关系, 所以式(1)中引力项的参数 a 不可能为常数.

(1) 伯塞洛特方程[3]

伯塞洛特方程在引力项中引入了温度因子, 1 mol 气体的伯塞洛特方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad (3)$$

其中

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

(2) 克劳修斯方程[3]

克劳修斯方程不仅引入了温度对吸引项的影响, 还对考虑了吸引项和比容函数的关系, 1 mol 气体的克劳修斯方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2} \quad (4) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \text{ 的曲线.}$$

其中

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}$$

$$b = V_c - \frac{RT_c}{4p_c}$$

$$c = \frac{3RT_c}{8p_c} - V_c$$

3 讨论

图3给出了3种方程 $T = 294.5 \text{ K}$ 时的等温线, 其中●线、○线、□线分别为范德瓦耳斯方程、伯塞洛特和克劳修斯方程的等温线.

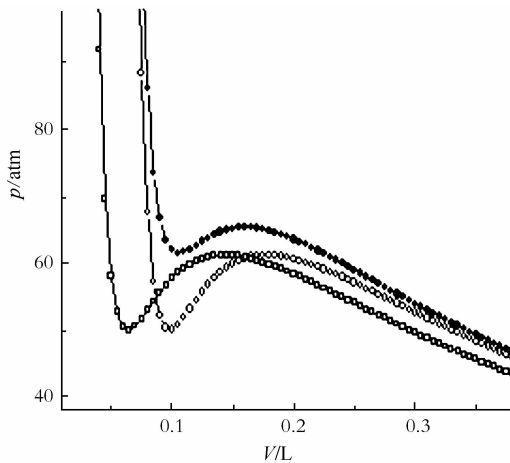


图3 三种方程的等温线

(1) 从图中可以看出, 应用这类状态方程讨论气液相变时, 具有相似的等温线, 都具有一段

(2) 伯塞洛特等温线的 $V_0 = \frac{RT_c}{4p_c}$, $T_0 = \sqrt{\frac{27}{32}} T_c$, 对于不同的气体 T_0 不同, 对于 CO_2 气体, $T_0 = 279.4 \text{ K}$. 参数 $\frac{a}{T}$ 的依赖关系使得 T_0 增大, 但是 V_0 不变.

(3) 相对于伯塞洛特方程来说, 克劳修斯方程吸引项中采用了相同的温度依赖关系, 同时对对比容函数形式进行了修正. 从图中可以看出, 克劳修斯等温线只是相当于伯塞洛特等温线的平移, 所以对比容函数形式的变化使得等温线的 V_0 点向左发生了偏移.

和真实气体的等温线相比, 上述3个方程等温线在描述气液相变上都存在着相同的问题, 这是由方程本身决定的. 不论是伯塞洛特方程, 还是克劳修斯方程, 都没有从本质上改变范德瓦耳斯方程. 在 T, p 不变时, 方程都可看作 V 的三次方. 另外, 方程中的吸引项对温度的依赖关系过于简单, 而且排斥项和吸引项的变化规律无法描述实际等温线上表示气液平衡共存的水平部分.

参考文献

- 1 秦允豪. 热学. 北京: 高等教育出版社, 1999. 304
- 2 张玉民. 热学. 北京: 高等教育出版社, 2000. 279
- 3 韩晓红, 陈光明, 王勤, 等. 状态方程研究进展. 天然气化工, 2005(30): 52

Influence of Attractive Interaction between Molecules on Isotherm of the Actual Gas

Zhang Yongmei

(Department of Physics, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051)

Abstract: We have analyzed the isotherm determined by two exponential state equations which are obtained from the modification of the attractive term in van der Waals' equation. In the mean time, we have compared it with the results of van der Waals' equation.

Key words: equation of state; isotherm; liquid-vapor transition