



# 摩尔气体定压热容与定容热容之差之比的准确计算

吴义彬

(南昌市老科学技术工作者协会 江西 南昌 330003)

(收稿日期:2016-05-19)

**摘要:**实际气体玻尔兹曼因子方程不仅与热力学基础知识一脉相承,涵盖并超越了理想气体方程、范德瓦尔斯方程与维里方程,而且在宏观特性参量与微观特性参量之间架起了衔接的桥梁,真正实现了对摩尔气体定压热容与定容热容之差、之比的准确计算.

**关键词:**玻尔兹曼因子方法 实际气体玻尔兹曼因子方程 摩尔表面自由能 定压热容 定容热容

## 1 引言

“热力学的优点是它的高度可靠性与普遍性,……,热力学不能给出关于物质特性的具体知识,这是它的缺点。”<sup>[1]</sup>“统计物理学正好弥补了热力学的这个缺点,解释了涨落现象.不但如此,统计物理学还可在对某种特殊物质作一些简单的物质的分子结构模型假设之后,推论出这种物质的特性.最重要的特殊物质的例子是理想气体.但统计物理学也有它的局限性.由于统计物理学中对物质的分子结构模型所作的简化假设只是实际的近似代表,所以理论的结果与实际不能完全符合.”<sup>[1]</sup>

由于玻尔兹曼因子方法既包含了分子之间的吸引力,也包含了相邻分子之间的排斥力,巧妙地回避了“统计物理学处理相互作用粒子系统所遇到的困难”<sup>[2]</sup>,所以由玻尔兹曼因子方法推导出来的实际气体玻尔兹曼因子方程,不仅与热力学基础知识一脉相承,涵盖并超越了理想气体物态方程、范德瓦尔斯方程与维里方程<sup>[3]</sup>,而且在物质的宏观特性参量(压强  $p_q$ , 摩尔体积  $V_{qm}$ , 温度  $T$ ) 与物质的微观特性参量(摩尔表面自由能  $F_q$ ) 之间架起了衔接的桥梁,真正开启了精确计算物质微观特性参量  $F_q$  及其相关物质特性参量的大门,真正实现了对摩尔气体定压热容与定容热容之差、之比的准确计算.

## 2 摩尔气体定压热容与定容热容之差之比理论公式的推导

由均匀物质的热力学关系式,可以求得定压比热与定容比热的差<sup>[1]</sup>

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

“这是一个很重要的公式,表明两个比热的差可以应用物态方程求出.”<sup>[1]</sup>

应用由玻尔兹曼因子方法推导出来的摩尔实际气体玻尔兹曼因子方程<sup>[4]</sup>

$$p_q V_{qm} = RT e^{-\frac{F_q}{RT}} \quad (2)$$

并在压强  $p_q \pm \Delta p_q$ , 摩尔体积  $V_{qm} \pm \Delta V_{qm}$ , 温度  $T \pm \Delta T$  足够小的区间内,将摩尔表面自由能  $F_q$  视为常量,即可得到

$$\left( \frac{\partial p_q}{\partial T} \right)_{V_{qm}} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{V_{qm}} RT e^{-\frac{F_q}{RT}} \right)_{V_{qm}} = \frac{1}{V_{qm}} \left( R + \frac{F_q}{T} \right) e^{-\frac{F_q}{RT}} \quad (3)$$

$$\left( \frac{\partial V_{qm}}{\partial T} \right)_{p_q} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{p_q} RT e^{-\frac{F_q}{RT}} \right)_{p_q} = \frac{1}{p_q} \left( R + \frac{F_q}{T} \right) e^{-\frac{F_q}{RT}} \quad (4)$$

将式(3)与式(4)代入式(1)即可得到描述摩尔气体定压热容与定容热容之差的理论公式

$$C_{p_{qm}} - C_{v_{qm}} = \frac{T}{p_q V_{qm}} \left( R + \frac{F_q}{T} \right)^2 e^{-2\frac{F_q}{RT}} = R \left( 1 + \frac{F_q}{RT} \right)^2 e^{-\frac{F_q}{RT}} \quad (5)$$

式(5)表明: 摩尔气体定压热容与定容热容之差不仅只是与压缩功  $R$  相关, 而且是玻尔兹曼因子指数  $-\frac{F_q}{RT}$  的函数, 即与分子相互作用特性  $F_q$  直接相关, 是一个与分子平均间距(即摩尔体积)直接相关的物理量.

由于分子相互作用特性  $F_q$  可以通过宏观物理量  $p_q, V_{qm}, T$ , 由式(2) 计算出准确的数值, 所以, 应用式(5) 可以在理论上定量计算出摩尔气体定压热容与定容热容之差. 如果已知  $C_{p_{qm}}, C_{V_{qm}}$  中的一个, 还可以在理论上定量计算定压热容与定容热容之比

$$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{V_{qm}}} = \left(1 - \frac{C_{p_{qm}} - C_{V_{qm}}}{C_{p_{qm}}}\right)^{-1} = \left[1 - \frac{R \left(1 + \frac{F_q}{RT}\right)^2 e^{-\frac{F_q}{RT}}}{C_{p_{qm}}}\right]^{-1} \quad (6)$$

或

$$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{V_{qm}}} = 1 + \frac{C_{p_m} - C_{V_m}}{C_{V_m}} = 1 + \frac{R \left(1 + \frac{F_q}{RT}\right)^2 e^{-\frac{F_q}{RT}}}{C_{V_m}} \quad (7)$$

### 3 摩尔理想气体定压热容与定容热容之差之比的准确计算

如所熟知, 理想气体状态下分子之间的平均间距  $r = \infty$ , 分子之间的相互作用力为零, 故理想气体的摩尔表面自由能  $F_q = 0, e^{-\frac{F_q}{RT}} = 1$ , 对于理想气体, 式(5) 与式(6) 变为

$$C_{p_{qm}} - C_{V_{qm}} = R \quad (8)$$

表1 摩尔实际气体定压热容与定容热容之差、之比的准确计算<sup>[6]</sup>

$$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{V_{qm}}} = \left(1 - \frac{R}{C_{p_{qm}}}\right)^{-1} \quad (9)$$

式(8) 表明: 摩尔理想气体的定压热容与定容热容之差等于  $R$ , 与玻尔兹曼因子指数  $-\frac{F_q}{RT}$  完全无关(即与摩尔体积完全无关), 只与理想气体的压缩功  $R$  相关. 物理意义十分清晰明确.

将  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  压强条件下的氢气近似视为理想气体, 且  $c_{p_{qm}} = 14\ 268\text{ J/kg} \cdot \text{K}^{[5]}$ , 氢气的分子量为  $2.015\ 7^{[5]}$ ,  $R = 8.312\ 8\text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , 代入式(9) 即可得到

$$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{V_{qm}}} = \left(1 - \frac{R}{C_{p_{qm}}}\right)^{-1} = \left(1 - \frac{8.3128}{14.268 \times 2.0157}\right)^{-1} = 1.406\ 5$$

与氢气在  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  条件下的实验观测(查表) 值  $1.407^{[5]}$  吻合得很好.

### 4 摩尔实际气体定压热容与定容热容之差之比的理论计算

**第1步:** 应用实际气体玻尔兹曼因子方程式(2), 通过宏观物理量  $p_q, V_{qm}, T$  计算出  $\frac{F_q}{RT}$  的准确数值.

**第2步:** 将  $\frac{F_q}{RT}$  的准确数值代入式(5)、式(6), 就可以在理论上计算摩尔实际气体在不同环境条件下的定压热容与定容热容之差、之比. 实例计算结果如表1, 表2, 表3所示.

气体名称	分子量	$p_q / (\times 101.325\text{ kPa})$	$V_{qm}\text{ L} / \text{分子量} / \text{密度}$	$T / \text{K}$	$\frac{F_q}{RT}$	$C_{p_{qm}} - C_{V_{qm}}$ 理论计算值 / $(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{p_{qm}} / C_{V_{qm}}$ / $(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 计算值	$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{V_{qm}}}$ 观测值	相对误差 $\frac{\text{观} - \text{计}}{\text{观测值}} / \%$	
H <sub>2</sub>	2.016	1	22.429 4	273.15	-0.000 656	0.999 4R	6.87 (10 ~ 200 °C)	1.406 2	1.41	0.27
N <sub>2</sub>	28.016	1	22.404 0		0.000 473	1.000 047R	6.95 (0 ~ 20 °C)	1.400 3	1.404	0.26
CO <sub>2</sub>	44.011	1	22.261 5		0.0603 2	1.0068 31R	8.76 (15 °C)	1.295 8	1.30	0.32
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.070	1	22.175 5		0.064 19	1.0106 65R	12.11 (15 °C)	1.198 7	1.22	1.75

结论: 理论计算摩尔实际气体定压热容与定容热容之差、之比的结果, 与实验观测值高度吻合, 证明式(5) 与式(6) 具有确切的实际应用价值与鲜明的基础理论创新意义

表2 临界点上摩尔气体定压热容与定容热容之差的准确计算与之比的近似计算

气体名称	$p_q^{[5]}/$ ( $\times 101.325$ kPa)	$V_{qm}^{[5]}/$ L	$T^{[5]}/$ K	$\frac{F_q}{RT}$	$C_{p_{qm}} - C_{v_{qm}}$ 计算值 / ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$C_{p_{qm}}^{[6]}/$ ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) (101.325 kPa)	$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{v_{qm}}}$ 计算值 近似	$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{v_{qm}}}$ 观测值
H <sub>2</sub>	12.96	0.064 15	33.18	1.186 00	0.667 7R	6.87 (10 ~ 200 °C)	1.239 2	
H <sub>e</sub>	2.250 0	0.057 3	5.200 0	1.197 0	0.663 7R	5.01 (-180 °C)	1.357 0	
N <sub>2</sub>	33.500 0	0.090 1	126.100 0	1.232	0.651 1R	6.95 (0 ~ 20 °C)	1.228 6	
A <sub>r</sub>	48.340 00	0.074 59	150.860 0	1.233 00	0.650 6R	5.0 (15 °C)	1.348 4	
O <sub>2</sub>	49.770 0	0.073 4	154.580 0	1.245 0	0.646 4R	6.94 (13 ~ 207 °C)	1.226 9	
CO <sub>2</sub>	72.850	0.094	304.190	1.293	0.629 1R	8.76 (15 °C)	1.166 3	
NH <sub>3</sub>	111.300 0	0.072 47	405.650 0	1.417 00	0.585 7R	12.11 (15 °C)	1.106 3	
平均值近似					0.65R			

推论: 临界点上摩尔气体定压热容与定容热容之差近似为常量 0.65R, 7 种气体的最大相对误差为 2.1%. 当然, 这只是由式(5) 理论计算结果得出的推论

表3 0 °C 高压强条件下摩尔氢气定压热容与定容热容之差的准确计算与之比的近似计算

气体名称	$p_q^{[7]}/$ ( $\times 101.325$ kPa)	$V_{qm}^{[7]}/$ L	$T/$ K	$\frac{F_q}{RT}$	$C_{p_{qm}} - C_{v_{qm}}$ 计算值 / ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$C_{p_{qm}}^{[6]}/$ ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{v_{qm}}}$ 计算值近似	$\frac{C_{p_{qm}}}{C_{v_{qm}}}$ 观测值
H <sub>2</sub>	100	0.240 00	273.15	-0.068 3	0.929 4R	6.87 (10 ~ 200 °C ; 101.325 kPa)	1.367 3	
H <sub>2</sub>	500	0.061 70	273.15	-0.319 4	0.637 2R		1.225 8	
H <sub>2</sub>	1000	0.038 55	273.15	-0.542 2	0.360 5R		1.116 3	

推论: 0 °C 条件下, 随着高压强的快速递增, 摩尔氢气定压热容与定容热容之差随之快速递减, 趋向于零; 定压热容与定容热容之比随之快速地趋向于 1. 当然, 这只是由式(5) 与式(6) 理论计算结果得出的推论

## 5 结束语

(1) 表 1 表明: 对摩尔理想气体或实际气体定压热容与定容热容之差、之比进行理论计算的结果, 与实验观测值高度吻合的事实证明: 式(5) 与式(6) 正确有效, 在“微观和宏观如何衔接的问题”上, 具有确切的基础理论意义与实际应用价值.

(2) 表 2 和表 3 表明: 由式(5) 与式(6) 导出的两个推论顺理成章, 但却没有找到既有的实验事实可以证实或证伪. 十分期待有兴趣者的关注、质疑、实验认证与指教.

## 参考文献

1 王竹溪. 热力学(第 2 版). 北京: 北京大学出版社, 2005.

420 ~ 421, 94

- 汪志诚. 热力学统计物理(第 4 版). 北京: 高等教育出版社, 2008. 265 ~ 270
- 吴义彬. 玻尔兹曼因子方法打开了精确计算分子相互作用特性的大门. 物理通报, 2016(2): 99 ~ 103
- 吴义彬. 实际气体的玻尔兹曼因子方程. 江西科学, 2011, 29(1): 11
- 卡尔 L · 约斯. MATHESON 气体数据手册. 陶鹏万, 黄建彬, 朱大方译. 北京: 化学工业出版社, 2003. 432
- K · П · 雅阔夫列夫. 简明物理技术手册(第 1 卷). 黄镜权, 尤烈之译. 北京: 中国工业出版社, 1966. 386, 458
- 钱尚武, 章立源, 李椿. 热学(第 2 版). 北京: 高等教育出版社, 2008. 24