

二氧化碳的自由度和热容*

曹小鸽 杨 杨

(西安交通大学城市学院 陕西 西安 710018)

(收稿日期:2016-08-13)

摘 要:讨论了二氧化碳的自由度和热容问题.指出二氧化碳分子虽然由3个原子组成,但由于是直线型结构,所以只有2个转动自由度,单纯按原子数对分子分类从而确定其自由度的方法是有局限性的.计算了二氧化碳气体的摩尔定体热容随温度的变化,并和实验数据作了比较,指出振动对热容的贡献,即使在常温下也不可忽略不计.

关键词:二氧化碳 自由度 热容 振动

1 引言

《大学物理》教科书在讲述理想气体的内能等问题时,一般是把气体分子分为单原子分子、双原子分子和多原子分子(原子数 ≥ 3)3类,而且主要讨论刚性分子^[1,2].单原子分子只有3个平动自由度;双原子分子有3个平动自由度和2个转动自由度,共5个自由度,因为这种分子是直线型结构,描述其转动状态时只需用2个坐标确定其轴线方向即可;多原子分子则有3个平动自由度和3个转动自由度,共6个自由度.确定了气体分子的自由度,根据能量均分定理,即可求出分子的平均能量

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2}kT$$

并进而求出1 mol理想气体的内能

$$E = \frac{i}{2}RT$$

以及摩尔定体热容

$$C_V = \frac{i}{2}R$$

摩尔定压热容

$$C_p = \frac{i+2}{2}R$$

和比热容比

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

等物理量.这些物理量都是和气体分子的自由度*i*紧密相关的.

但是,上述分类对于二氧化碳(CO₂)这种直线型分子却容易引起混乱.二氧化碳分子由3个原子组成,这3个原子是共线的,碳原子在中央,两个氧原子对称地分居两侧.按照上述分类,从原子数的角度来看,它属于多原子分子,应该有6个自由度;而从其结构来看,由于它是直线型分子,只有2个转动自由度,应该有5个自由度.这样就产生了矛盾.另外,实验上测得二氧化碳气体在室温25℃下的摩尔定压热容为38.42 J/(mol·K)^[3],也即 $C_p = 4.62R$,根据迈耶公式可得 $C_V = 3.62R$.显然,不管*i*=5还是*i*=6,理论结果和实验数据都存在较大偏差.

本文将二氧化碳这一直线型分子为例,来讨论其自由度和热容问题,并尝试解释上述矛盾和偏差.

2 二氧化碳分子的自由度

文献[4]中明确指出,各原子共线的直线型分子和双原子分子一样,只有2个转动自由度.自由度应根据分子的实际结构,而不能只根据其原子数来确定.但这并不是简单地说二氧化碳分子的自由度*i*=5,因为这只包含了平动自由度和转动自由度.

* 2015年陕西省教育厅科研专项项目资助,项目编号:15JK2062

作者简介:曹小鸽(1984-),女,硕士,讲师,从事激光器热分析的研究工作.

除了平动和转动之外,还有一种重要的运动形式是振动,相应地就有振动自由度 s . 教科书中通常主要讨论刚性分子,所以不考虑振动自由度,但是振动并不总是可以忽略不计的.

如果一个分子的平动自由度为 t ,转动自由度为 r ,振动自由度为 s ,那么根据能量均分定理,分子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)kT \quad (1)$$

其中每个振动自由度上分配有 $2 \times \frac{1}{2}kT$ 的能量,因为每个振动自由度都对应一个动能项和一个势能项,二者各分得 $\frac{1}{2}kT$ 的平均能量. 对于由 n 个原子组成的分子,如果它是非直线型分子,则振动自由度为 $3n-6$; 如果它是直线型分子,则振动自由度为 $3n-5$ ^[4]. 不论是否直线型分子,总自由度都是 $3n$.

二氧化碳分子是 $n=3$ 的直线型分子,它的振动自由度为 $3 \times 3 - 5 = 4$,相应地有 4 个简正振动模式:

(1) 碳原子不动,两个氧原子沿连心线同时向碳原子靠拢(或同时离开碳原子)(简称对称伸缩);

(2) 碳原子和左边(或右边)的氧原子都不动,而右边(或左边)的氧原子沿连心线做纵振动(简称不对称伸缩);

(3) 两个氧原子都不动,碳原子垂直于连心线做横振动,因为碳原子可以在互相垂直的两个方向上振动,所以这种情形包括两种不同的振动模式,它们的振动频率是相同的(简称横振动 1 和 2)^[5].

综上所述,二氧化碳分子有 3 个平动自由度,2 个转动自由度,4 个振动自由度,共 9 个自由度.

3 二氧化碳气体的热容

气体的内能是所有分子热运动的总机械能的统计平均值,包括分子的平动动能、转动动能、振动动能、振动势能和分子间势能等各种形式的能量. 对于理想气体来说,分子间的势能可以忽略不计. 而振动对内能以及热容的贡献和温度密切相关. 经典物理学在热容问题上暴露出了它的局限性,只有用量子理论才能较好地解释这些问题.

下面我们用统计物理的方法,推导出二氧化碳

气体的摩尔定体热容公式,计算摩尔定体热容随温度变化的关系,并和实验数据进行比较. 每个气体分子可看作一个简谐振子,每个简谐振子可以有若干不同的振动模式. 根据量子力学,一个频率为 ν 的简谐振子的能级为

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

相应的配分函数为

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{e^{\frac{\beta h\nu}{2}} - e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}} \quad (3)$$

其中的 $\beta = \frac{1}{kT}$. 那么 1 mol 气体的内能为

$$U = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N_A \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) \quad (4)$$

气体的摩尔定体热容为

$$C_V = \frac{dU}{dT} = N_A k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} = R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5)$$

其中

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{T_\Theta}{T}$$

而 $T_\Theta = \frac{h\nu}{k}$ 是这个振动模式对应的特征温度,特征温度和频率 ν 成正比. 根据上式,由振动所产生的热容是温度的连续函数,而不是常数. 在给定温度下,具体某一个振动模式的贡献大小与其特征温度有关,特征温度越高的振动模式越不容易被激发,对热容的贡献就越小.

根据实验上测得的二氧化碳分子的 4 个简正振动模式的波数^[6],可以计算出每个模式对应的特征温度,如表 1 所示.

表 1 二氧化碳分子 4 个简正振动模式的波数和特征温度

对应量	对称伸缩	不对称伸缩	横振动 1	横振动 2
波数 / cm^{-1}	1 388.3	2 349.3	667.3	667.3
特征温度 / K	1 999.8	3 384.0	961.2	961.2

注意,两个横振动模式的波数和特征温度是相同的,或者说这两个模式是简并的. 在常温下,这 4 个简正振动模式虽然不可能被充分激发,但对内能和热容都会有一定贡献,这些贡献并不都能被忽略不计.

计算二氧化碳气体的摩尔定体热容时,需要把4个简正振动模式的贡献都考虑进来.另外,平动自由度和转动自由度一共是5,可以沿用能量均分定理的结果,认为它们对摩尔定体热容的贡献为 $\frac{5}{2}R$.因此,二氧化碳气体的摩尔定体热容就可以表示为

$$C_V = \frac{5}{2}R + \sum_{i=1}^4 R \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (6)$$

其中

$$x_i = \frac{h\nu_i}{kT}$$

而 ν_i 是第 i 个振动模式的频率^[7].另外,文献[3]根据实验数据给出了一些气体的摩尔定压热容的一个拟合公式,根据迈耶公式即可得摩尔定体热容为

$$C_V = C_p - R = (A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4) - R \quad (7)$$

对于二氧化碳气体,其中的5个回归系数分别为 $A = 27.437$, $B = 4.2315 \times 10^{-2}$, $C = -1.9555 \times 10^{-5}$, $D = 3.9968 \times 10^{-9}$, $E = -2.9872 \times 10^{-13}$.该拟合公式适用的温度范围为 $50 \sim 5000$ K.我们用式(6)和式(7)分别计算了 $50 \sim 5000$ K范围内二氧化碳气体的摩尔定体热容,并作图进行比较(考虑到拟合公式的适用范围,我们未计算 $0 \sim 50$ K温度段的摩尔定体热容).为简便起见,图1中纵轴表示的是 $\frac{C_V}{R}$,为无量纲量.

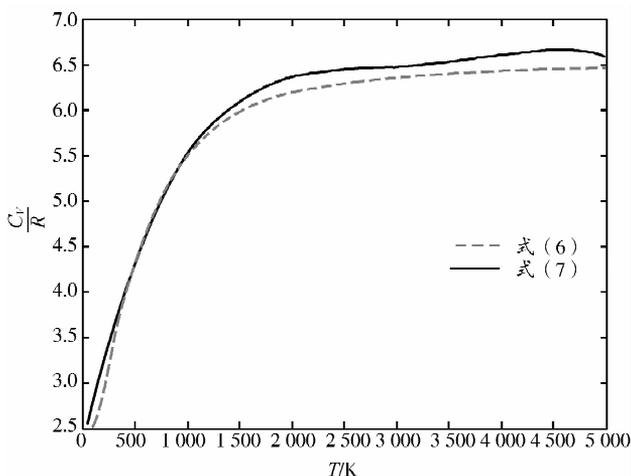


图1 二氧化碳气体的摩尔定体热容

如图1所示,两种方法计算出来的结果符合得是比较好的,特别是在 $500 \sim 1000$ K范围内符合得尤为精确.当温度较低时,由于几乎全部振子都“冻结”在基态,热容仅有平动和转动的贡献,所以 $C_V \rightarrow \frac{5}{2}R$,也即 $\frac{C_V}{R} \rightarrow 2.5$.随着温度的升高,4个振动自由度相继“解冻”,越来越多的振子被激发到高能级,导致振动对热容的贡献越来越大,所以热容随温度升高而不断增大.对于二氧化碳来说,由于4个振动模式的特征温度高低不同,在常温下就已经有一部分振子被激发到高能级,导致振动对热容的贡献不可忽略.在室温 25°C 下,也即 $T = 298$ K时,实验上测得的 $C_V = 3.62R$,式(6)算出的结果为 $3.45R$,式(7)算出的结果即实验值,符合得还不错.在这个温度下,两个横振动模式的贡献各为 $0.4483R$,对称伸缩模式的贡献为 $0.0550R$,不对称伸缩模式的贡献为 $0.0015R$,特征温度越高的模式贡献越小.4个振动模式的贡献合计约 $0.95R$,与平动和转动的贡献相比,显然是不可忽略不计的.当温度很高时,4个振动自由度完全“解冻”,此时分子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \times (3 + 2 + 2 \times 4)kT = \frac{13}{2}kT \quad (8)$$

对应的热容即为 $C_V = \frac{13}{2}R$,也即 $\frac{C_V}{R} \rightarrow 6.5$.

4 结束语

本文讨论了二氧化碳(CO_2)的自由度和热容问题,主要结论有两点:

(1) 二氧化碳分子虽然由3个原子组成,但由于是直线型结构,其转动自由度为2,单纯根据原子数对分子分类从而确定其自由度的方法有一定局限性,这在教学中容易引起混乱,应予以澄清.

(2) 振动对二氧化碳气体热容的贡献,即使在常温下也不可忽略不计,不能认为常温下振动对气体热容的贡献可以一概忽略不计,应具体问题具体

(下转第24页)

续表

动生电动势	感生电场	感生电动势
直接代公式	只有完全处在磁场内的环才能产生感生电场,未完全处在磁场内的则不能	只有完全处在磁场内的环才能产生感生电动势,未完全处在磁场内的则不能
	没有磁通量变化,就产生不了感生电场	感生电动势是电势差
		有感生电场就有感生电动势

(2) 物理教学应充分关注学生头脑中的错误概念,了解学生的学习困难,有针对性地设计概念测试

题,给学生提供合作、交流的学习环境.通过研究一阶测试题中学生存在的错误概念,将得到的错误概念编制成二阶测试题,在一阶测试题的基础上进行二阶测试题的测试,可以进一步研究大学生的错误概念转变情况.本研究所得错误概念可以供物理教师作为教学参考,在讲解知识的时候注意到这些错误概念对学生的影响,有助于提高教学质量.

参考文献

- 臧国东. 论物理教学中如何转变学生的错误概念. 吉林省教育学院学报旬刊, 2008(2):51 ~ 53
- 张萍, 刘宇星. 同伴教学法在大学物理课程中的应用. 物理与工程, 2012, 22(1):41 ~ 43

Study on the Misconceptions of Electromagnetic Induction among Undergraduate Students

Shen Yaqin Zhang Fan Huang Huimin Zhang Ping

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: In a calculus-based introductory physics course, we implemented Peer Instruction and recorded the students' discussion on electromagnetic induction conception tests. After analyzing the records, we know about their misconception of electromagnetic induction. Then we developed another multiple-choice test which targets at obtaining the change of the misconceptions. Many common misconceptions of electromagnetic induction have been found in our study, which will provide a reference for future teaching.

Key words: electromagnetic induction; misconceptions; undergraduate students; peer instruction

(上接第20页)

分析.而有些气体,例如氧气(O_2),只有1个简正振动模式,其特征温度为2 230 K,它在常温下对热容的贡献就是可以忽略不计的^[7].

任何物理模型都有其局限性和适用范围,无论在教学还是在科研中,都应注意理论结果和实验数据的比较和分析,以免被理想模型所束缚而造成肤浅甚至错误的认识.

参考文献

- 吴百诗. 大学物理(新版)(下册). 北京:科学出版社, 2001. 90 ~ 93
- 李甲科. 大学物理(第2版). 西安:西安交通大学出版

社, 2012. 142 ~ 145

- 卡尔 L·约斯. Matheson 气体数据手册(原书第7版). 北京:化学工业出版社, 2003. 870 ~ 874
- 郎道, 栗弗席兹. 统计物理学 I(原书第5版). 北京:高等教育出版社, 2011. 131 ~ 133
- 秦允豪. 热学(第3版). 北京:高等教育出版社, 2011. 92 ~ 94
- 薛卫东, 朱正和, 邹乐西, 等. 二氧化碳热力学性质的理论计算. 原子与分子物理学报, 2002, 19(1):24 ~ 26, 30
- 朱燕娟, 吴雅红. O_2 和 CO_2 气体的热容. 浙江师大学报(自然科学版), 1998, 21(2):27 ~ 29