# 范德瓦耳斯气体体积修正的新计算方法\*

# 蓝善权

(岭南师范学院物理科学与技术学院 广东 湛江 524048) (收稿日期:2021-07-29)

摘 要:范德瓦耳斯方程能够较好地描述实际气体的热力学过程,方程中的参数 b 是因实际气体分子的体积而引入的修正量.本文通过考察分子之间的相互碰撞事件,计算得到了范德瓦耳斯气体体积的修正值,约等于 1 mol 气体所有分子体积总和的 4 倍,结果与其他方法得到的结果一致.这是一种新的计算思路和方法.

关键词:范德瓦耳斯方程 实际气体 体积修正 分子体积

## 1 引言

1 mol 理想气体物态方程为

$$pV_{m} = RT \tag{1}$$

理想气体模型中的气体分子是质点,没有体积.而实际气体分子是有体积的,特别是当气体很稠密时,体积对物态方程的修正是很明显的,它的效果相当于分子间的排斥力.再考虑到分子间的吸引力作用,实际气体物态方程可以更好地近似为范德瓦耳斯方程<sup>[1,2]</sup>

$$\left(p + \frac{a}{V_{\rm m}^2}\right) (V_{\rm m} - b) = RT \tag{2}$$

式中参数 b 表征的就是因分子体积而带来的修正值,它由实验测定.此外,也可以从理论上证明参数 b 的数值约等于 1 mol 气体所有分子体积总和的 4 倍[ $3\sim5$ ].本文介绍一种新的计算方法求参数 b.

### 2 体积修正的新计算方法

如图1所示,设有两半径为r的全同小球1和小球2相互碰撞,其中小球2固定不动,小球1可以从各个方向撞向小球2,则小球1的质心不可到达的区域如图2 虚线所示,该区域的体积是

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi \ d^3 \tag{3}$$

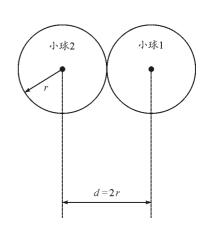


图 1 两小球相互碰撞示意图

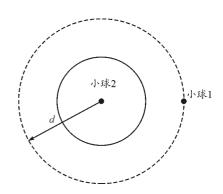


图 2 碰撞过程中小球的有效体积示意图

设想有 1 mol 气体在体积为 $V_m$  的容器中,现在要计算这 $N_A$  个气体分子的有效活动空间 $V_m - b$ ,即计算参数 b 的值. 首先,对 $N_A$  个气体分子进行编号,

作者简介:蓝善权(1988-),男,博士,讲师,主要从事全息引力、黑洞热力学、热力学统计物理等方向的研究工作.

<sup>\*</sup> 岭南师范学院 2020 教改项目"基于互联网的热力学统计物理教学研究和改革实践".

令第 1 个分子为质点,其他分子都"冻结"在一定的位置上,在分子 1 和其他分子碰撞的过程中,其他分子小球的有效半径为 d,如图 2 虚线所示.则对于第 1 个分子,它的不可活动空间是( $N_A$  — 1)  $V_o$ . 然后,令第 1,2 个分子为质点,在分子 2 和其他分子碰撞的过程中,其他有效半径为 d 的分子球都处于"冻结"状态.则对于第 2 个分子,它的不可活动空间是( $N_A$  — 2)  $V_o$ . 接着,令第 1,2,3 个分子为质点,在分子 3 和其他分子碰撞的过程中,其他有效半径为 d 的分子球都处于"冻结"状态.则对于第 3 个分子,它的不可活动空间是( $N_A$  — 3)  $V_o$ . 以此类推,可得对于第  $N_A$  个分子,它的不可活动空间

$$(N_{\rm A}-N_{\rm A})V_{\rm 0}=0$$

对所有 $N_A$  个分子来说,总的不可活动空间是  $V = [(N_A - 1) + (N_A - 2) + (N_A - 3) + \dots + 1 + 0] V_0 = \frac{N_A (N_A - 1)}{2} V_0$  (4)

因此,对任意一个分子,平均的不可活动空间(即参数 b 的值)为

$$b = \frac{V}{N_{\rm A}} = \frac{N_{\rm A} - 1}{2} V_{\rm 0} \approx 4 N_{\rm A} \cdot \frac{4}{3} \pi r^{3}$$
 (5)

为什么在计算第 2 个分子的不可活动空间时,要把第 1 个分子当成质点?因为第 1,2 个分子之间的相互碰撞,已经在计算第 1 个分子的不可活动空间时考虑了,不能重复计算碰撞事件,以此类推,在计算后面分子的不可活动空间时,需要把前面的分子当成质点.

### 3 总结和讨论

采用新方法,通过考察每一对分子的相互碰撞, 计算得到了因分子体积不能忽略而给系统带来的有 效体积的修正,结果与其他方法得到的结果一致.下 面简要介绍参考文献中的计算方法,并与本文的新 方法进行比较.

文献[1]中参数 b 的计算思路:两个分子的碰撞 模型与本文相同;分子 1 当成质点,其他分子的有效 半径加倍,分子 1 与其他分子碰撞过程中,分子 1 只 能感受到其他分子的正面那半球的体积,而感受不 到碰撞的背面那半球的体积,所以分子 1 的不可活动空间是  $\frac{(N_A-1)V_0}{2}$ ; 同理,假设分子 2 为质点,其他分子的有效半径加倍,可以得到分子 2 的不可活动空间仍然是  $\frac{(N_A-1)V_0}{2}$ ; 以此类推,分子 3、分子 4 ······ 的不可活动空间都是  $\frac{(N_A-1)V_0}{2}$ . 教科书上的方法关注的是每一个分子的不可活动空间,在计算过程中,只有所求分子是质点,其他分子都具有有效体积;而本文的方法考察的是所有碰撞事件,并对它们做统计平均,在计算过程中,不能重复计算之前的碰撞事件,因此必须把前面考虑过的分子当成质点.

参考文献[3]中参数b的计算思路:分子模型与本文相同;先假设容器是空的,然后把 $N_A$ 个分子一个一个地放人容器中;第1个分子放入容器,它的禁区为零;第2个分子放入容器,它的禁区是第1个分子的有效体积 $V_0$ ;第3个分子放入容器,它的禁区是第1个和第2个分子的有效体积2 $V_0$ ;以此类推,最后一个分子放入容器中,它的禁区是( $N_A$  — 1) $V_0$ ;最后可以求得每个分子的平均禁区为( $N_A$  — 1) $V_0$ 2.该方法简单,易于理解,与本文的方法有异曲同工之处,前者是把分子一个一个放入容器内,后者在一定程度上等价于把分子一个一个拿出到容器外.

参考文献[4] 中参数 b 的数值为

$$b = \frac{6\sqrt{2}}{\pi} N_{\rm A} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

其中 $\frac{6\sqrt{2}}{\pi}$  ≈ 2.7.结果与 4 倍所有分子体积总和近似.该方法考虑的是分子体积、分子与分子之间的间隙体积,并且考虑了分子的相对运动,而没有考虑到分子之间的碰撞过程.事实上,分子体积对气体压强的修正是通过分子之间的碰撞来体现的.

参考文献[5]介绍了由临界点的参数来表示参数b,对氦气的参数b给出了5种表达式和相应的数值,有些数值与4倍所有分子体积总和近似,而有一个数值偏差较大.

# 热学课程中思政教学的内容设计与方案探讨

## 樊碧璇 段正路

(江西师范大学物理与通信电子学院 江西 南昌 330022) (收稿日期:2021-08-12)

摘 要:针对热学课程的特色进行了"思政"元素与热学专业知识有机融合的教学设计和实施方案探讨.通过 对不同类型的知识点进行因地制宜地思政教学设计,给出了在热学课程中开展思政教育的具体教学内容.此外,还 针对嵌入思政教学的热学课程,提出了教学模式和课程考核方式的调整和改革方案.

关键词:热学 课程思政 师范教育

传统的大学教育尤其是理工科教育中对培养学生道德情操方面的关注不足,主要精力放在专业知识的传授上.然而,若是德行不好,即使专业知识再扎实也是无用甚至起反作用的人才.我国著名的教育学专家陶行知先生曾说过:"先生不应该专教

书,他的责任是教人做人;学生不应该专读书,他的责任是学习人生之道."德国教育学家斯普朗格也曾说"教育的最终目的不是传授已有的东西,而是要把人的创造力量诱导出来,将人的生命感和价值感唤醒".因此,大学教育绝不能囿于知识的传授,更重

#### 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,2016
- 2 蓝善权,张小梅. 二阶昂尼斯方程及其描述的二氧化碳 气液相变[J]. 贵州师范学院学报,2019,35(9):21 ~ 25
- Β 曹汉瑾,孙闻东,马占芳.求范德华方程中常数 b 的新方

- 法[J]. 东北师大学报自然科学版,1994(3):129~130
- 4 何景瓷. 范德瓦耳斯体积改正数的另一种计算方法[J]. 九江职业技术学院学报,2002(4):45~46
  - 陈煜,顾安忠,鲁雪生. 氦的范德瓦耳斯体积修正项的计算与分析[J]. 低温与超导,2004,32(1):63  $\sim$  65

# A New Calculation Method on the Volume Correction of Van Der Waals Gas

### Lan Shanquan

(School of Physics Science & Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guandong 524048)

Abstract: van der Waals equation cancapture the thermodynamic process of real gas better. The parameter b in the equation is the correction introduced due to the volume of real gas molecules. In this paper, by investigating the collision events between molecules, the correction of van der Waals gas volume is calculated, which is about four times the sum of all molecular volumes of a mole of gas. The results are consistent with those obtained by other methods. This is a new calculation idea and method.

Key words: van der Waals equation; real gas; volume correction; molecular volume