用等效体积法计算真实气体压强

缪波　广东多纳勒振华汽车汽车有限公司

zb11905@126.com

摘　要：本文用能量因子将不同密度下的气体的体积微分等效到平均密度下的体积，求和得到有效体积的大小，根据有效体积再计算气体压强。结合实际气体的相互作用模型，运用级数方法，得到气体压强的公式。

关键词：真实气体 状态方程 等效体积 Lennard-Jones 势函数

0. 引言

1873年，范德瓦尔斯提出第一个适用的气体状态方程：

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \qquad (0.1)$$

式中b表示分子体积，$V-b$表示分子自由活动的空间。分子近距斥力随距离逐渐增大，确定b大小有一定的人为性。另一方面，压强的引力修正又是从另一角度得到。

从范德瓦尔斯方程可以看到，斥力作用减少分子自由活动的空间。那么分子引力导致压强减少，也可以等效认为分子空间增加。通过气体的等效空间（含引力和斥力作用）来计算气体压强。

文献[2]根据统计力学得到

$$dN=A\rho\exp\left(\beta u(\rho)+\frac{\gamma}{\rho}\right)=X(\rho)\exp(-\beta u(\rho)) \qquad (0.2)$$

其中，$\beta=-\frac{1}{kT}$。气体势能较低的密度附近粒子数较多，可以等效认为体积变大；气体势能较高的密度附近粒子数较少，可以等效认为体积变小。计算的因子是$\exp(\beta u)$。

1. 利用等效体积计算气体的压强

假定容器体积不变，内部有$1mol$。气体的气体密度均匀增加，容器内部的真空不断增加，

气体密度由ρ变为$\rho+d\rho$，真空增加量为

$$dV=\frac{1}{\rho^2}d\rho \qquad (1.1)$$

气体密度ρ对应的气体相互势能为$u(\rho)$，这是一个分子具有的势能，式（1.1）转化为等效体积为：

$$dV=\frac{1}{\rho^2}\exp(-\beta u)d\rho \qquad (1.2)$$

总的等效体积为

$$V_e=\int_{\rho_0}^{\infty}\frac{1}{\rho^2}\exp(\beta u)d\rho \qquad (1.3)$$

ρ_0为气体外在平均密度，$\rho_0=\frac{1}{V}$。（1.3）中，势能u的参考点是

$$u(\rho)=u(0)=0$$

当$\rho\geq\rho_0$，$u(\rho)=c$，那么式（1.3）计算出来的等效体积和外在体积不一致。这样势场表明分子作用力为0，是理想气体，等效体积和外在体积应该相等。需要定义等效体积的参考点为气体的平均密度，气体在平均密度具有的势能为u_0，（1.3）变为

$$V_e=\int_{\rho_0}^{\infty}\frac{1}{\rho^2}\exp(\beta(u-u_0))d\rho \qquad (1.3)$$

气体的外在压强

$$P=\frac{RT}{V_e} \qquad (1.4)$$

2. 气体等效体积的计算

气体分子相互作用势能是分子距离的函数：

$$u(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (2.1)$$

气体体积与分子距离的关系是：$V \propto r^3$，而$\rho = 1/V$，式（2.1）转化为：

$$u=-A\rho^2+B\rho^4 \qquad (2.2)$$

对式（1.3）中的变量部分求不定积分，

$$F=\int\frac{1}{\rho^2}\exp\left(\beta\left(-A\rho^2+B\rho^4\right)\right)d\rho \qquad (2.3)$$

应用分步积分，得

$$F=-\frac{1}{\rho}\exp\left(\beta\left(-A\rho^2+B\rho^4\right)\right)d\rho+\int\beta\left(-2A+4B\rho^2\right)\exp\left(\beta\left(-A\rho^2+B\rho^4\right)\right)d\rho$$

第一项是气体的外在体积，第二项积分是分子势能引起的修正，记为

$$G=\int\beta\left(-2A+4B\rho^2\right)\exp\left(\beta\left(-A\rho^2+B\rho^4\right)\right)d\rho \qquad (2.4)$$

运用级数的方法求解，令

$$G=X\exp\left(\beta\left(-A\rho^2+B\rho^4\right)\right) \qquad (2.5)$$

$$X=\sum_n c_n\rho^n = c_0+c_1\rho+c_2\rho^2+\ldots \qquad (2.6)$$

（2.5）代入（2.4），进行微分得到

$$\frac{\partial X}{\partial\rho}+\beta\left(-2A\rho+4B\rho^3\right)X=\beta\left(-2A+4B\rho^2\right) \qquad (2.7)$$

（2.6）代入（2.7），（2.7）等式两边均为ρ的幂级数，相同幂次的系数要左右相同。对于ρ^0级，有

$$c_1=-2\beta A \qquad (2.8)$$

对于ρ^1级，有

$$2c_2\rho - 2\beta A c_0 \rho = 0 \qquad (2.9)$$

$$c_2 = \beta A c_0 \qquad (2.10)$$

c_0不能直接得到。对于ρ^2级，有

$$3c_3\rho^2 - 2\beta A c_1 \rho^2 = 4\beta B \rho^2 \qquad (2.11)$$

$$c_3 = \frac{4\beta B - 4\beta^2 A^2}{3} \qquad (2.12)$$

对于高于ρ^2的级数，

$$(n+1)c_{n+1} - 2\beta A c_{n-1} + 4\beta B c_{n-3} = 0 \qquad (2.13)$$

其中$n \geq 3$。当$\rho \to \infty$，观察（2.7），可以发现$X = \frac{1}{\rho}$是方程的解。这样可以构造一个函数，在ρ较小时，适用低阶级数表达；在当$\rho \to \infty$，过渡为$X \to \frac{1}{\rho}$，得到

$$X = \frac{c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2}{c_2\rho^3 + 1} \qquad (2.14)$$

（2.14）不是唯一的。当$\rho = \sqrt{\frac{A}{2B}}$，

$$\frac{\partial X}{\partial \rho} = 0 \qquad (2.15)$$

（2.15）只包含未知数c_0，等效体积可以表示为：

$$V_e = \frac{1}{\rho_0} - X(\rho_0) \qquad (2.16)$$

注意，ρ_0是气体的外在密度，而V_e是$1mol$气体的等效体积，代入（1.4）可以计算气体压强。

参考文献

[1] 缪波，在重力场中考察真实气体的内能， 中国科技论文在线(http://www.paper.edu.cn)， 2006.1