

范德瓦耳斯方法的另一推导方法

曹家骏

(基础课部)

一、前言

范德瓦耳斯方程是真实气体的一种方程,它的形式为

$$\left(P + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT$$

它是考虑到分子间有相互作用力和分子的体积而有 a 和 b 修正项的,由于它的形式简单而且物理概念清楚,因而得到广泛的采用,其中常数 a 和 b 可通过实验确定,公式适用范围较广,从常压到 1 千大气压范围内仍能近似反映,但修正量 b 很难进行理论计算,要计算必须运用统计力学的方法,比较复杂。

本文介绍范德瓦耳斯的另一方法,考虑分子的平均自由程的修正值即可得到,而且可以得出 b 的理论值与统计力学方法计算的理论值相同。

二、范德瓦耳斯方程的另一推导方法

理想气体压强公式为 $P = nkT$

式中 n 为单位气体体积的分子个数, k 为玻耳曼常数。

1) 考虑真实气体中分子间有相互引力作用,因而削弱了分子碰撞器壁的动量,从而削弱了施予器壁的压强

$$P = nkT - P_i$$

式中内压强 $P_i \propto n^2$, 所以 $P_i = aV_0^{-2}$

其中 V_0 为 1 摩尔气体的体积, a 为常数,于是

$$P + \frac{a}{V_0^2} = nkT \quad (1)$$

2) 考虑分子有大小,物理教材中计算分子的平均自由分子运动论得出

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} \quad (2)$$

式中 r 为分子的半径。

式(2)的计算是不严格的,因为考虑分子的大小,当两分子作正碰撞时,分子的自由程应该减去两倍分子的半径,一般情况分子作斜碰,由于碰撞方向不同,自由程应减去 $2r\cos\theta$,

本文 1984 年 10 月 20 日收到。

随 θ 而异, 对于各方向斜碰取平均, 理论证明, 实际的平均自由程 λ' 应比式(2)的平均自由程 λ 减少 r ;

$$\text{即} \quad \overline{\lambda'} = \overline{\lambda} - r \quad (3)$$

式(3)证明, 可见附录。

式(2)可写为

$$n = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 \overline{\lambda}} \quad (4)$$

式(4)说明 n 与 $\overline{\lambda}$ 成反比。

实际的平均自由程 λ' 的修正值, 相当于有对应的 n' , 于是

$$n' = n \frac{\overline{\lambda}}{\lambda'} \quad (5)$$

$$= \frac{n}{1 - \frac{r}{\overline{\lambda}}} \quad (6)$$

将式(2)代入(6), 得

$$n' = \frac{n}{1 - 4\sqrt{2}\pi r^3 n} \approx \frac{n}{1 - 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 n} \quad (7)$$

设 N_0 为阿伏伽德罗常数, 将式(7)中 n' 代换式(1)中 n , 则得

$$P + \frac{a}{V_0^2} = \frac{nkT}{1 - 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 n} = \frac{N_0 kT}{V_0 - 4(\frac{4}{3}\pi r^3)N_0}$$

$$\text{即} \quad P + \frac{a}{V_0^2} = \frac{RT}{V_0 - b} \quad (8)$$

$$\text{式中} \quad b = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)N_0 \quad (9)$$

式(9)中 b 为四倍总分子的体积, 可由统计力学中第二维里系数给出严格证明。本文得出式(9), 物理概念清楚, 方法简单。

式(8)可写为

$$\left(P + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad (10)$$

即范德瓦耳斯方程

附 录

以运动的 A 分子为对象与周围的 B 分子斜碰时, 设两分子中心连线与 A 分子速度方向成 θ 角, 自由程修正值 λ' 与原来自由程 λ 的关系由图 1 可得

$$\lambda' = \lambda - 2r\cos\theta \quad (11)$$

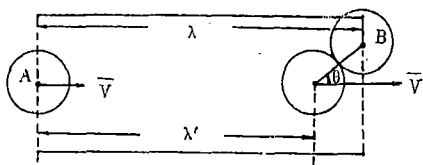


图 1

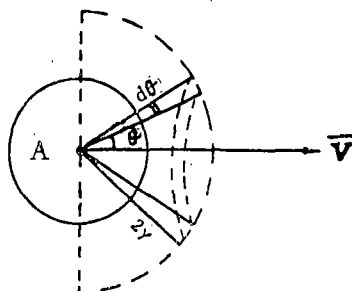


图 2

式(11)对 θ 各方向斜碰取平均, 则

$$\overline{\lambda'} = \overline{\lambda} - 2r\overline{\cos\theta}$$

图二中以 A 分子中心为球心, 以 d 为半径($d = 2r$)作半球, 凡在此半球内的 B 分子均可被碰撞, 所以被碰撞的总分子数为 $N_1 = \frac{2}{3}\pi(2r^3)n$, 而其中在 θ 至 $\theta + d\theta$ 的空心圆锥壳的分子数为

$$\begin{aligned} dN &= ndV = n \int_{\rho=0}^{\rho=2r} 2\pi\rho\sin\theta\rho d\theta d\rho \\ &= \frac{2\pi}{3}n(2r)^3\sin\theta d\theta \\ \overline{2r\cos\theta} &= \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} (2r\cos\theta) dN}{N_1} \\ &= \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{2}{3}\pi n(2r)^4\sin\theta\cos\theta d\theta}{\frac{2}{3}\pi n(2r)^3} = r \\ \overline{\lambda'} &= \overline{\lambda} - r \end{aligned}$$