

分子力

范德瓦尔斯方程

[上页](#)

[下页](#)

[返回](#)

[结束](#)

§ 2.4 分子力

1. 分子作用力曲线

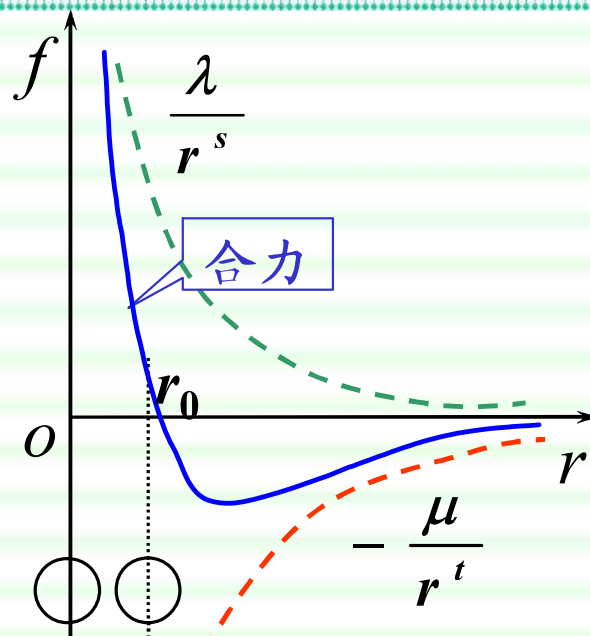
设分子间相互作用力
具有球对称性

经验公式

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t)$$

斥力 \nearrow $\frac{\lambda}{r^s}$ $\frac{\mu}{r^t}$ \nwarrow 引力

r —— 两分子间中心距离



s 与 t 都较大, 所以增大 r , f 急剧下降,
 $s > t$, 所以斥力有效作用距离比引力小

$r = r_0$ 处, $f = 0$ 平衡位置

$r < r_0$ 斥力作用范围

$r > r_0$ 引力作用范围

$r > 8r_0$ 可忽略分子力.

2. 势能曲线

分子力做功等于势能的减少

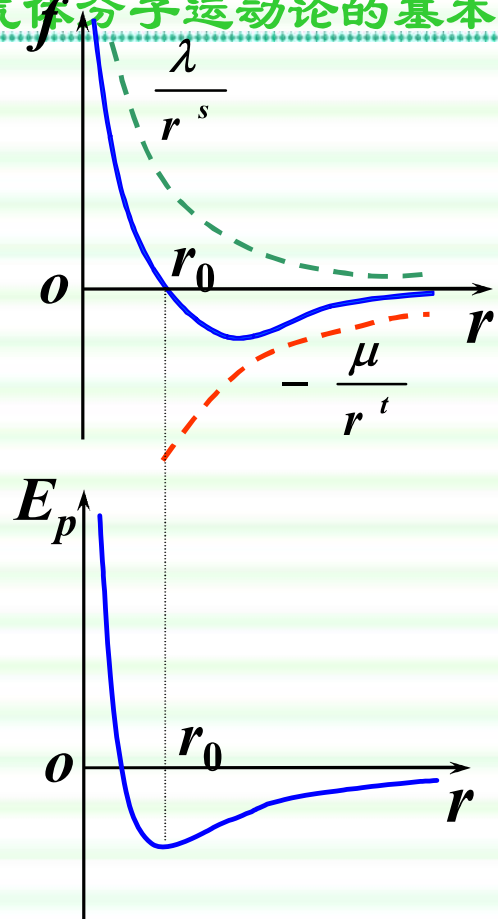
$$-dE_p = fdr$$

或 $dE_p = -fdr$

设 $E_p(\infty) = 0$

$$E_p = -\int_{\infty}^r fdr$$

$$= \frac{\lambda'}{r^{s-1}} - \frac{\mu'}{r^{t-1}}$$



$$r = r_0 \quad f = 0 \quad E_p \rightarrow E_{\min}$$

$$r < r_0 \quad f > 0 \quad \frac{dE_p}{dr} < 0$$

$$r < r_0 \quad f < 0 \quad \frac{dE_p}{dr} > 0$$

3. 碰撞过程

设一分子固定在O点,

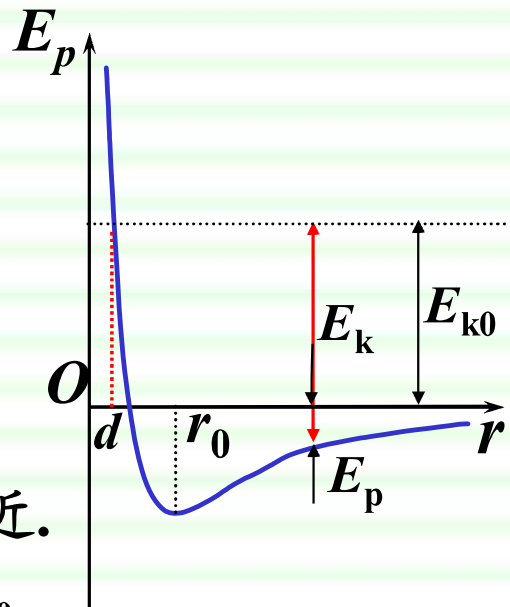
另一分子从 $r \rightarrow \infty$ 以 E_{k0} 趋近.

$$r \rightarrow \infty \quad E_p(\infty) = 0 \quad E = E_{k0}$$

$$r = r_0 \quad E_p = E_{p\min} \quad E_k = E_{k\max}$$

$$r < r_0 \quad E_p \uparrow \quad E_k \downarrow$$

$$r = d \quad E_p = E_{k0} = E \quad v = 0 (E_k = 0) \quad \text{二分子分开}$$



4. 分子有效直径 d (简称有效直径)

有效直径 d : 两分子所能靠近中心距离的平均值.

数量级在 10^{-10}m , d 与温度有关. [有效直径](#)

若 $E < 0$, 即 $E_k < |E_p|$

——分子在平衡位置附近作微小振动

其它模型 P62

问. 如果考虑分子间有引力存在压强的数值与理想气体模型时的压强数值相比应该是大些还是小些?

上页

下页

返回

结束

§ 2.5 范德瓦尔斯方程

本节讨论真实气体问题

解决问题的基本思路:

从物理上审视理想气体模型

→ 结果 → 与实际比较

- 理想气体忽略了分子本身的体积
(即忽略了分子间的斥力)
- 理想气体忽略了分子间的引力

解决真实气体从修正理想气体模型入手

1873年 *Wals, Van der* .(荷兰人,获1910 诺贝尔物理奖),在博士论文“论气态和液态的连续性”中,对理想气体的状态方程进行修正.

上页

下页

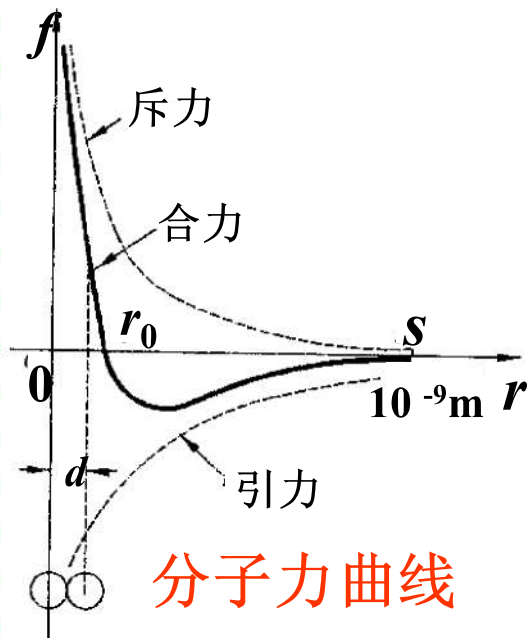
返回

结束

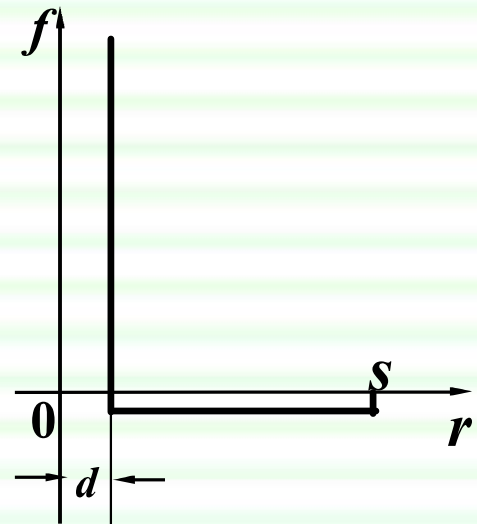
范氏气体模型:

- (1) 分子是直径为 d 的刚球;
- (2) 在有效作用距离范围内, 分子间有恒定引力.

有引力的分子刚球模型



简化



范氏气体模型

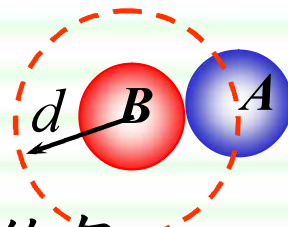
1. 分子固有体积修正

1 mol 理气 $pV = RT$

V ——理气分子可自由活动空间.

分子为刚性球, 则分子能自由活动的空间体积为 $V-b$. b 是体积修正量.

则
$$p = \frac{RT}{V-b}$$



b 实测与分子种类有关, 理论上约有

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \approx 10^{-6} \text{ m}^3$$

= 4倍分子本身体积之和

1mol理想气体状态方程: $pV = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V-b}$

完成了第一步的修正

上页

下页

返回

结束

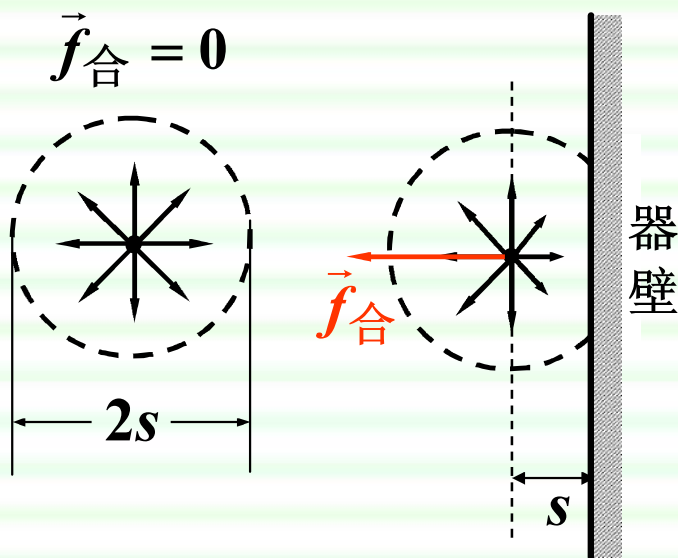
2. 分子引力修正

P —— 分子碰壁的平均作用力

动量定理 $d(m\vec{v}) = \vec{F}dt$

理气 $d(m\vec{v}) = \vec{F}_{(器壁)}dt$

真实气体 $d(m\vec{v}) = (\vec{F}_{器壁} + \vec{f}_{内部分子})dt$



$\vec{f}_{合}$ 使分子碰壁冲量 ↓

$$\rightarrow p < \frac{RT}{v-b}$$

令 $p = \frac{RT}{v-b} - \Delta p$

Δp —— 内压强

$$\Delta p = ?$$

① 与碰壁的分子数成正比

② 与对碰壁分子有吸引力作用的分子数成正比

所以 $\Delta p \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2}$ n ——分子数密度

令: $\Delta p = \frac{a}{V^2}$ a 与分子的种类有关
需实际测量

1mol 范氏气体 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

即: $(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$

质量为 M 的范氏气体

$$[p + (\frac{M}{\mu})^2 \frac{a}{V^2}](V - \frac{M}{\mu} b) = \frac{M}{\mu} RT$$

a 、 b 与分子有关的修正因子, 查表1-2 (P30)

3. 与实验比较

气体定， a 、 b 是常数，由实验测定。

P30 表1-2 范德瓦耳斯常数 a 和 b 的实验值

气体	$a(\text{atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	$b(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1})$	气体	$a(\text{atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	$b(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1})$
氦	1.345	0.03219	汞蒸汽	8.093	0.01696
二氧化碳	3.592	0.04267	氖	0.2107	0.01709
氯	6.493	0.05622	氮	1.390	0.03913
氨	0.03412	0.02370	氧	1.360	0.03183
氢	0.191	0.0218	水蒸气	5.464	0.03049

上页

下页

返回

结束

在 T 一定时，理想气体的 pV 应是常数。范氏

气体 $(p + \frac{a}{V^2})(V - b)$ 是常数。

P30表1-3 0°C 时， 1mol H_2 的实验数据

$p(\text{atm})$	$v(\text{l})$	$pV(\text{atm}\cdot\text{l})$	$(p + \frac{a}{V^2})(V - b)(\text{atm}\cdot\text{l})$
1	22.41	22.41	22.41
100	0.240 0	24.00	22.6
500	0.061 70	30.85	22.0
1000	0.038 55	38.55	18.9

4.其它方程

系统地处理非理想气体状态方程的方法是位力展开 (*virial expansion*)

对 O_2 , $a = 1.36 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, $b = 32 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

在 $T = 300\text{K}$ 时, 计算得到:

$v \text{ (l/mol)}$	20	0.2	0.05
$p_{\text{理}} = \frac{RT}{v} \text{ (atm)}$	1.23	142	492
$p_{\text{范}} = \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) \text{ (atm)}$	1.23	113	824

这表明: ① 常温常压下, a , b 影响很小;

② v 小时分子引力影响为主, $p_{\text{范}} < p_{\text{理}}$;

③ v 更小时分子体积修正为主, $p_{\text{范}} > p_{\text{理}}$ 。

上页

下页

返回

结束

$$(1) \quad V' = (\sqrt[3]{V} - d)^3$$

$$(2) \quad V'' = V' - \frac{4}{3}\pi d^3 = (\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3$$

$$(3) \quad V^{N_A} = (\sqrt[3]{V} - d)^3 - (N_A - 1)\frac{4}{3}\pi d^3$$

$$(4) \quad \bar{V} = \frac{V' + V'' + \dots + V^{N_A}}{N_A}$$

$$= \frac{N_A(\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3 [1 + 2 + \dots + (N_A - 1)]}{N_A}$$

$$= (\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3 \frac{1}{N_A} \cdot \frac{1}{2} N_A (N_A - 1)$$

$$= (\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{2}{3}\pi d^3 (N_A - 1)$$

由于 $N_A \gg 1$, 而 $d \ll \sqrt[3]{V}$

$$\therefore \bar{V} \approx V - \frac{2}{3} \pi d^3 N_A = V - 4N_A \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right]$$

即 $b = 4N_A \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right]$

上页

下页

返回

结束