

van der Waals 气体状态方程对于实际气体 pV_m - p 曲线的解释

崔琦[§] 李国良[§] 章应辉^{*}
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 为加深对物理化学中实际气体行为的认识, 通过 van der Waals 方程对不同温度下实际气体的 pV_m - p 曲线进行了解释。

关键词: van der Waals 气体方程; pV_m - p 曲线; 温度

中图分类号: O64; G64

An Explanation of the pV_m - p Curve of Real Gas by van der Waals Gas Equation

CUI Qi[§] LI Guo-Liang[§] ZHANG Ying-Hui^{*}
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: In order to reinforce the understanding of the behavior of real gas in the Physical Chemistry course, we endeavor to explain the pV_m - p curves of real gas at different temperatures by van der Waals gas equation.

Key Words: van der Waals gas equation; pV_m - p curve; Temperature

实际气体的 pV_m - p 变化曲线表现出很强的温度依赖性, 这与理想气体描述有很大差异。但现有物理化学教材中, 普遍没有用实际气体状态方程解释实际气体的 pV_m - p 曲线变化特征。这里, 我们以 van der Waals 气体方程作为实际气体模拟, 通过数学推导分析了不同温度下 pV_m 值以及 pV_m 对 p 的一阶偏导数值特征, 并依此解释了实际气体的 pV_m - p 曲线特征。

1 数学分析说明

1.1 假设与引理

我们在讨论中将以 V_m 和 T 为参变量来讨论不同温度区间下实际气体的 pV_m - p 行为, 并假设: 对于任意气体, 状态方程 $F(p, V_m, T) = 0$ 及其偏微分 $\partial F/\partial p$ 、 $\partial F/\partial V_m$ 均连续, 且 $\partial F/\partial p$ 、 $\partial F/\partial V_m$ 不同时为 0 (即状态方程关于各参数是连续变化的)。在此基础上, 我们借用以下原理^[1]:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0, \text{ 即 } \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T < 0$$

[§]共同第一作者

^{*}通讯作者, Email: zhangyhi@nankai.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1103306); 南开大学 2012 年教育教学改革项目

其中 κ 为气体恒温压缩系数。

由此可证明, p 与 V_m 的取值一一对应, 且 p 随 V_m 的增大而减小。这是后续讨论的基础。

1.2 几个特殊温度

1.2.1 波义尔温度

波义尔温度 T_B ^[2-5] 下, 实际气体在 p 趋于 0 的低压力范围内与理想气体行为相似。即:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

1.2.2 临界温度

临界温度^[2-5]是气体可以通过加压来液化的最高温度, 其数学定义式为:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0, \text{ 且 } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

1.3 基本条件

van der Waals 方程通过对压力和体积进行修正来获得对实际气体状态的合理描述:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) &= RT \\ \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{a}{V_m^2} - \frac{RTb}{(V_m - b)^2} \right) \bigg/ \left(\frac{2a}{V_m^3} - \frac{RT}{(V_m - b)^2} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

以及:

$$T_B = \frac{a}{bR}; \quad T_C = \frac{8a}{27bR}$$

为方便讨论, 我们先将 p 、 V 、 T 的定义域推广至广义实数, 分别简记为 $p \in [0, +\infty]$, $V_m \in [b, +\infty]$, $T \in [0, +\infty]$ 。当然, 在实际运用中, 由于气体液化的影响, p 、 T 的范围受到限制, 不能推广到 $p \rightarrow +\infty$ 和 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 附近。

1.4 实际气体与理想气体的偏离程度

对于 van der Waals 方程, 定义其与理想气体偏差值为:

$$f(V_m) = pV_m - RT = \frac{RTb}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \quad (2)$$

令 $f(V_m) = 0$, 解得 van der Waals 方程与理想气体的两个交点:

$$V_{m,1} = +\infty, p_1 = 0 \text{ 和 } V_{m,2} = \frac{ab}{a - bRT}, p_2 = \frac{RT}{ab}(a - bRT) \quad (3)$$

注意到: $p_1 = p_2 \Rightarrow T = \frac{a}{bR} = T_B$, 因此以 T_B 为界限来讨论 $f(V_m)$ 的取值是有必要的。

1.5 奇点的存在性

不考虑引理的限定, 对某些 T 而言, 存在 V_m 使得式(1)右方分母为零, 使得 $\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T = \infty$, 这样的 V_m 及其所对应的 p 称为奇点。这样的 T 满足:

$$T = \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 R} = \frac{2a}{bR} \frac{b}{V_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2 \quad (4)$$

易知: $T_{\max} = \frac{8}{27} T_B = T_C$ 。

同时注意到:

$$\lim_{p \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T = b; \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T = b - \frac{a}{RT} = b \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (5)$$

由式(5)可知, 对于任意的 T , $p = 0$ 与 $p = \infty$ 处均为有限值, 不为奇点。故 $T > T_c$ 时, 无奇点存在; 而 $T \leq T_c$ 时, 由于引理的限定, $(\partial V_m / \partial p)_T < 0$ 恒成立, 此时 V_m 只能在某些特定范围内取值, 这是气体液化的必然结果。因此我们将以 T_B 和 T_c 为界限, 讨论曲线的增减变化。

2 各个温度区间 pV_m 行为分析

2.1 实际气体的 pV - p 行为

以 N_2 的高压 pV - p 等温线为例^[6,7], N_2 的波义耳温度 $T_B = 49^\circ\text{C}$, 临界温度 $T_c = -147^\circ\text{C}$ 。由图 1 可知, $T_B < 50^\circ\text{C} \leq T$ 时, 曲线与 $pV_m = RT$ 只有一个交点且单调递增; 而 $T \leq 0^\circ\text{C} < T_B$ 时, 曲线与 $pV_m = RT$ 有两个交点, 先单减后单增。且 p 趋于 $+\infty$ 时, 各曲线趋于平行, 这是由于 $\lim_{p \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial pV_m}{\partial p} \right)_T = b$ 之故。

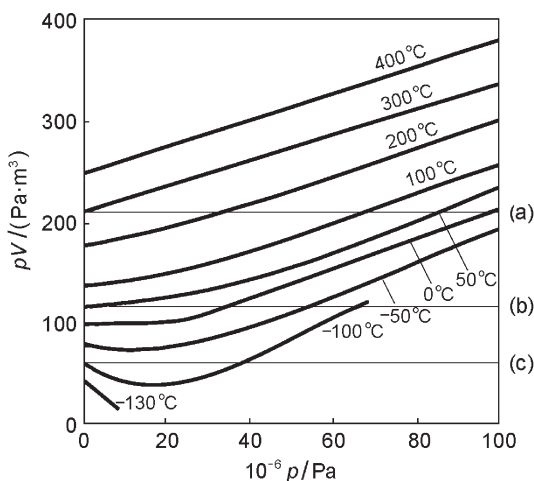


图 1 N_2 的高压 pV - p 等温线^[6,7]

图中 3 条横线表示温度为 300°C (a)、 50°C (b) 和 -130°C (c) 时的 $pV = nRT$ 线

2.2 van der Waals 气体状态方程对 pV_m 行为分析

2.2.1 $T \geq T_B$

此时易得出:

① 由式(1)可得出 $\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p} \right) > 0$ 恒成立, 即 pV_m 曲线在 $p \in [0, +\infty]$ 上单增。

② 由式(2)可得出 $f(V_m) \geq 0$; 其对体积的偏微分 $f'(V_m) \leq 0$, 即 $f(V_m)$ 在 $V_m \geq b$ 时随 V_m 单减(或随 p 单增), 故有 $pV_m \geq RT + \lim_{V_m \rightarrow +\infty} f(V_m) = RT$ 。

③ $T > T_B$ 时, 由式(3)可推出 $p_2 < 0$, 即曲线与 $pV_m = RT$ 只有一个交点, 即 $p_1 = 0$ 点。 $T = T_B$ 时, 由式(3)可推出 $p_2 = p_1 = 0$, 即曲线与 $pV_m = RT$ 只有一个切点, 此时有:

$$\lim_{V_m \rightarrow +\infty} f(V_m) = 0; \quad \lim_{V_m \rightarrow +\infty} f'(V_m) = 0$$

即在 $p = 0$ 附近 $f(V_m)$ (即 pV_m 与 RT 的差值) 较小。这正好反映了波义耳温度的意义: 在该温度和 $p = 0$ 附近低压范围内, 实际气体 pV_m - p 行为与理想气体较吻合。

总之, 此温度区间, pV_m 值由 $pV_m = RT$ 开始, 随压力增加而单调增加。这与图 1 中 50°C 以上温度区间 pV_m 曲线变化相一致, 其中 $T = T_B$ 时, 与图 1 中 50°C 时 pV_m 曲线变化相一致。

2.2.2 $T_c < T < T_B$

根据式(1)可以求出 pV_m 极值点处有:

$$V_{m,0} = b / \left(1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}} \right)$$

当 $V_m > V_{m,0}$ 时, 有:

$$\frac{a}{V_m^2} - \frac{RTb}{(V_m - b)^2} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T < 0$$

当 $V_m < V_{m,0}$ 时, 有:

$$\frac{a}{V_m^2} - \frac{RTb}{(V_m - b)^2} < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_T > 0$$

将 $V_{m,0}$ 带入 van der Waals 方程得:

$$p_0 = \left(1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}} \right) \left(-\frac{a}{b^2} + 2\sqrt{\frac{aRT}{b^3}} \right)$$

由以上分析可以得知: pV_m 曲线在 $p \in [0, p_0]$ 上单减, 在 $p \in [p_0, +\infty]$ 上单增。

由式(3)可知, 此时除 $p_1 = 0$ 外, 还存在 $0 < p_2 < p_0$ 使得 $f(V_m) = 0$, 即曲线与 $pV_m = RT$ 有两个交点。

由分析得知, 此温度区间 pV_m 随压力增加先下降而后增加, 这与图 1 中 $-130 \sim -50^\circ\text{C}$ 温度区间 pV_m 曲线变化相一致。

2.2.3 $T = T_c$

此温度条件下, pV_m 曲线开始出现奇点, 奇点处有:

$$\frac{2a}{V_m^3} = \frac{RT_c}{(V_m - b)^2} \Rightarrow \frac{b}{V_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2 = \frac{4}{27}$$

故仅当 $V_m = V_{m,1} = 3b > V_{m,0}$ 时为奇点。此时 $p_1 = a/(27b^2)$, 并有:

$$\lim_{p \rightarrow p_1} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_{T_c} = -\infty$$

同 2.2.2 讨论类似, 此温度时

$$pV_m \geq \min_{0 \leq p \leq +\infty} (pV_m) = p_0 V_{m,0} = -\frac{a}{b} + 2\sqrt{\frac{aRT}{b}} > 0$$

曲线与 $pV_m = RT$ 有两个交点。曲线在 $p \in [0, p_1) \cup (p_1, p_0]$ 上单减, 在 $p \in [p_0, +\infty]$ 上单增。

但事实上, 在临界温度气体刚好可以液化。当 $p = p_1$ 时, 气体为气液共存状态, van der Waals 方程不再适用。此点处 p_1 为该状态下气体的饱和蒸气压。

2.2.4 $T_b/4 \leq T < T_c$

此温度区间内也有奇点存在, 但此时

$$\frac{2a}{V_m^3} = \frac{RT}{(V_m - b)^2} \Rightarrow T = \frac{a}{bR} \frac{b}{V_m} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

在 $b/V_m \in [0, 1]$ 中有两个解, 故存在两个奇点: $V_{m,1}$ 和 $V_{m,2}$ ($V_{m,1} < V_{m,2}$, $p_1 > p_2$)。易知 $V_{m,2} > 3b$, 而

$$V_{m,0} = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}}} < 3b < V_{m,2}$$

故

$$\lim_{p \rightarrow p_2} \left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_{T_c} = -\infty$$

同 2.2.2 讨论类似, 可知曲线在 $p \in [0, p_2)$ 上单减; 但当 $p \in [p_2, +\infty]$ (即 $V_{m,1} \leq V_{m,2}$ 时), 由于气体液化, van der Waals 方程不再适用。

此温度下 $p_0V_{m,0} > 0$, 方程符合实际情况。但由于曲线只在 $[0, p_2)$ 上有意义, 故其与 $pV_m = RT$ 只有一个交点。

2.2.5 $0 \leq T \leq T_B/4$

在此温度下, 曲线方程不仅有奇点, 也在值域上表现出了局限性。考虑曲线最小值

$$\min_{0 \leq p \leq +\infty} (pV_m) = p_0V_{m,0} = -\frac{a}{b} + 2\sqrt{\frac{aRT}{b}}$$

则 $p_0V_{m,0} \leq 0$, 这证明 van der Waals 方程此时完全不适用, 对此温度区间的讨论已经失去意义。

3 基于 van der Waals 方程的计算比较

为了更好地说明以上结论, 下面我们仍然以 N_2 为例, 带入 van der Waals 方程进行数值计算: 其中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $a = 0.1370 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [7] (为了与图1保持一致, 这里取 $n = 0.04461 \text{ mol}$)。根据计算数据可以绘制 N_2 的 pV - p 图(图2)。

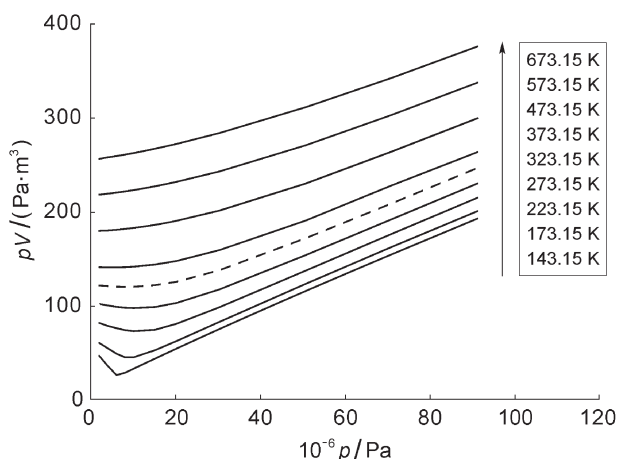


图2 van der Waals 方程模拟 N_2 的 pV - p 图

图中虚线近似为 N_2 的波义耳温度所在的曲线

比较图1和图2可以发现, 范氏方程推出的波义耳温度(即虚线所在温度)与实测数据接近。所推出 pV - p 变化曲线在高温范围与实际相符, 但在低温部分有所差异。

4 小 结

van der Waals 方程在高温 ($T > T_c$) 区域内能够比较好的解释实际气体的 pV_m - p 曲线: 在极值点、增减趋势以及与 $pV_m = RT$ 线交点的个数上对应得比较好; 而在低温高压方面, 由于气体存在液化、方程存在奇点等问题, van der Waals 方程有一定的局限性, 此时可以选择其他更精确的状态方程来进行处理[7]。

参 考 文 献

- [1] 汪志诚. 热力学统计物理. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 103-107.
- [2] Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2006; pp 14-16.
- [3] Engel, T.; Reid, P. *Physical Chemistry*, 2nd ed.; 北京: 机械工业出版社, 2012: 156-162.
- [4] 朱志昂, 阮文娟. 近代物理化学. 第4版. 北京: 科学出版社, 2008: 8-14, 305-307.
- [5] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 18.
- [6] 余守宪. 物理通报, 2003, No. 10, 4.
- [7] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2009; pp 373-393.