从量纲分析观点看气体物态方程

朱如曾
(中国科学院 力学研究所 非线性力学国家重点实验室(LNM) ,北京 100080)

摘要:从量纲分析的观点出发讨论气体物态方程的形式. 指出理想气体的物态方程由量纲特征确定到只差一常数;玻意耳气体族的物态方程族由量纲特征完全确定;还给出了非理想气体物态方程的一般形式.

关键词:量纲分析;理想气体;玻意耳定律;非理想气体
中图分类号:O 414. 1 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0712(2004) 02-0015-02

本文仅用量纲分析来推导气体的物态方程,看看究竟能走多远.

1 理想气体情况

先对理想气体的物态方程提出如下量纲特征.

理想气体的量纲特征 理想气体的物态方程只含有一个特征参数,即气体常量 R.

现在从理想气体的量纲特征出发,看看它对理想气体物态方程的形式能确定到什么程度.

取质量 M、长度 L、时间 t 和绝对温度 θ 为 4 个独立的基本量,取 t、体积 V 和绝对热力学温标 θ 和气体常量 R 为 4 个独立的"新基本量",而压强 p 为另外一个主定参数. 由于理想气体的物态方程不含 R 以外的特征参数,所以通常的隐式物态方程为

$$F(V,\theta,R,p)=0 \tag{1}$$

由作为量纲分析基本定理的 Π 定理[1],其中的参量 (V,θ,R,p) 只能组成 1 个独立的量纲一的量 $\left(\frac{pV}{R\theta}\right)$,并且,方程(1)必可化为

$$\frac{pV}{R\theta}=c$$

这里,应由实验确定 c 为 1,才能得到物态方程:

$$\frac{pV}{R\theta}=1 \tag{2}$$

由此方程可见,R 表示 pV 与 θ 之比,它确实是一个特征参数.

有趣的是,可以从气体的能量方程只含气体常量 R 和特征温度这两个特征参数导出焦耳定律.

与式(1)类似,通常的隐式能量方程为

$$G(V,\theta,R,U,\theta_0)=0 \tag{3}$$

式中,U 为内能,θ_0 为特征温度. 由 Π 定理,得其中的参量 (V,θ,R,U,θ_0) 能组成 2 个独立的量纲一的量 $\left(\frac{U}{R\theta},\frac{\theta}{\theta_0}\right)$,且式(3)可化成

$$\frac{U}{R\theta}=\Psi\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \tag{4}$$

这表明 U 只是温度 θ 的函数,此即焦耳定律. 当无特征温度时,Ψ 退化为常数. 特征温度 θ_0 即气体分子的内部自由度的特征激发温度.

如果气体含有多个特征温度 $\theta_0,\theta_1,\cdots$,则式(4)成为

$$\frac{U}{R\theta}=\Psi_1\left(\frac{\theta}{\theta_0},\frac{\theta}{\theta_1},\cdots\right)=\Psi_1\left(\frac{\theta}{\theta_0},\frac{\theta}{\theta_0}\cdot\frac{\theta_0}{\theta_1},\cdots\right)=\Psi_2\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \tag{4'}$$

焦耳定律仍然成立,只是函数形式 Ψ 和 Ψ_2 有所不同而已. 所以,下文对同类特征参数只需取其中一个即可.

2 玻意耳气体情况

遵从玻意耳定律的气体称为玻意耳气体.

玻意耳气体的量纲特征 玻意耳气体物态方程中的特征参数只有气体常量 R 和特征温度.

现在从玻意耳气体的量纲特征出发推导玻意耳气体的物态方程即玻意耳定律:

仍取 M、L、t 和 θ 为 4 个独立的基本量,取 t、V、θ 和 R 为 4 个独立的"新基本量",而 p 和特征温度 θ_0 为另外两个主定参数. 由 Π 定理,通常的隐式物态方程

$$F(V,\theta,R,p,\theta_0)=0 \tag{5}$$

收稿日期:2002 - 01 - 06;**修回日期**:2002 - 07 - 15

作者简介:朱如曾(1941 —),男,江苏靖江人,中国科学院力学研究所研究员,博士生导师,《力学进展》副主编,近期主要从事固体细微观物理力学,包括纳米材料的结构与性质的分子动力学和第一原理分子动力学研究.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中的参量(V,θ,R,p,θ_0)可组成 2 个独立的量纲一的量$\left(\frac{pV}{R\theta},\frac{\theta}{\theta_0}\right)$,且式(5)可化成

$$\frac{pV}{R\theta}=\Phi\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \tag{6}$$

它就是玻意耳定律(Φ=常数是其特例).所以,玻意耳气体的量纲特征可以作为玻意耳气体的新定义.

玻意耳气体的新定义 玻意耳气体是状态方程中含有气体常量 R 和特征温度,但不含特征体积的气体.

注意,如果涉及玻意耳气体的内能变数时,仍假定特征参数中只含有气体常量 R 和特征温度那就错了.假定这样,那么,通常的隐式能量方程为

$$G(V,\theta,R,U,\theta_0)=0 \tag{7}$$

由Π定理,其中的参量(V,θ,R,U,θ_0)可组成 2 个独立的量纲一的量$\left(\frac{U}{R\theta},\frac{\theta}{\theta_0}\right)$,且式(7)可化成

$$\frac{U}{R\theta}=\Phi\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \tag{8}$$

这是焦耳定律.我们知道,焦耳定律与玻意耳定律一起决定了理想气体.于是我们便得到"一切玻意耳气体都是理想气体"的荒谬结论.这表明当涉及玻意耳气体的内能变数时,除气体常量 R 和特征温度 θ_0 外,还须引进特征体积 V_0,它是 1 mol 气体的特征固有体积.于是通常的隐式能量方程应写为

$$G(V,\theta,R,U,\theta_0,V_0)=0 \tag{9}$$

由Π定理,式中的参量$(V,\theta,R,U,\theta_0,V_0)$可组成 3 个独立的量纲一的量$\left(\frac{U}{R\theta},\frac{\theta}{\theta_0},\frac{V}{V_0}\right)$,且方程(9)可化为正确形式:

$$\frac{U}{R\theta}=\Phi\left(\frac{\theta}{\theta_0},\frac{V}{V_0}\right) \tag{10}$$

于是,玻意耳气体的内能一般还与体积有关.

3 非理想气体情况

非理想气体的量纲特征 非理想气体的状态方程的特征参数是气体常量 R、特征温度和特征体积.

现在从非理想气体的量纲特征出发推导非理想气体的状态方程的特点.

仍取质量 M、长度 L、时间 t 和绝对温度θ为 4 个独立的基本量,取 t、V、θ和 R 为 4 个独立的"新基本量".但通常的隐式物态方程应写为

$$G(V,\theta,R,p,\theta_0,V_0)=0 \tag{11}$$

于是Π定理给出 3 个量纲一的量:

$$\Pi_1=\frac{pV}{R\theta},\Pi_2=\frac{\theta}{\theta_0},\Pi_3=\frac{V}{V_0}$$

式(11)可化为

$$\frac{pV}{R\theta}=\Phi\left(\frac{\theta}{\theta_0},\frac{V}{V_0}\right) \tag{12}$$

例 1 范德瓦耳斯气体的物态方程[2]:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=R\theta \tag{13}$$

引进 $V_0=b,\theta_0=\frac{a}{bR}$

则式(13)化为式(12)的形式:

$$\frac{pV}{R\theta}=\left[1-\left(1-\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)\right]\left(1-\frac{V_0}{V}\right)^{-1} \tag{14}$$

例 2 迪特里奇方程[2]:

$$p(V-b)=RT\exp\{-a/RT^sV\} \tag{15}$$

引进 $V_0=b,\theta_0=\left(\frac{a}{Rb}\right)^{\frac{1}{s}}$

则式(15)也化为式(12)的形式:

$$\frac{pV}{R\theta}=\left(1-\frac{V_0}{V}\right)^{-1}\exp\left\{-\left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^s\right\} \tag{16}$$

致谢 笔者感谢与赵凯华教授的有益讨论.

参考文献:

[1] 赵凯华.定性与半定量物理学[M].北京:高等教育出版社,1991.63～100.

[2] 王竹溪.热力学[M].北京:人民教育出版社,1955.106～107.

Viewing the equations of state for gases with the viewpoint of dimensional analysis

ZHU Ru-zeng

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The forms of the equation of state for gases are discussed with the viewpoint of dimensional analysis. The dimensional characters of ideal gas, Boyle gas and non-ideal gas are given.

Key words: dimensional analysis; ideal gas; Boyle gas; non-ideal gas

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net