

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.05.015

氮气的高温热力学性质研究

倪超¹, 程新路²

(1. 内江师范学院物理与电子信息工程学院, 内江 641100; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

摘要: 考虑氮分子振动与转动的相互作用和振动的非谐性, 采用振动转子和非谐振子模型近似, 结合氮分子精确的光谱常数, 建立了准确的配分函数表达式及相关的热力学函数式. 在 100~6000 K 范围内, 首次系统研究了氮分子的平动、振动和转动分别对摩尔内能、相对摩尔焓、等压摩尔热容、标准摩尔熵及标准摩尔吉布斯自由能的贡献. 结果与实验和理论符合很好, 表明在 100~6000 K 范围内计算的氮气的各热力学参数是准确可信的, 同时也提供了一种准确计算热力学参数的方法.

关键词: 氮气; 配分函数; 高温; 热力学函数

中图分类号: O414 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)05-0890-07

Study on the thermodynamic properties of nitrogen at high temperature

NI Chao¹, CHENG Xin-Lu²

(1. College of physics and Electronic Information Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;
2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Considering the interaction between the nitrogen molecular vibration and rotation as well as the anharmonicity of vibration, together with the precise spectral constants of nitrogen molecules, which allows us to establish the exact partition function and the thermodynamic functions of nitrogen molecules by using the vibration rotor and the non-harmonic oscillator approximation. In the range of 100~6000 K, the author made a groundbreaking effort to systematically probe into the contribution of the translation, vibration and rotation of nitrogen molecules to the molar internal energy, relative molar enthalpy, isobaric molar heat capacity, standard molar entropy and standard molar Gibbs free energy. The calculated results agree well with that of the experiment and theory. It indicates that the calculated thermodynamic parameters of the nitrogen are accurate and credible in the range of 100~6000 K, and also provides a method for calculating the thermodynamic parameters accurately.

Keywords: Nitrogen; Partition function; High temperature; Thermodynamic function

1 引言

在航空技术、大气物理及高超音速空气动力学等领域中, 需要更加准确可靠的高温空气热力学参数, 而高温实验与高温测量迄今仍然十分困难^[1]. 氮气作为大气的主要成分, 它不仅在大气

现象(极光和大气光)中起着决定性作用^[2], 而且在许多重要技术中被广泛应用, 因此不少学者对氮气的各种属性进行了持续研究, 如张科等^[3]利用飞秒强激光场的作用, 对氮分子的光电离进行了研究. 在国防科技领域, 当导弹、火箭、高超音速飞行器以极高速度在大气中飞行时, 飞行器周

收稿日期: 2018-05-16

基金项目: 四川省教育厅资助科研项目(18ZB0321)

作者简介: 倪超(1973-), 男, 四川通江人, 硕士, 副教授, 主要从事原子、分子光谱研究. E-mail: nichao73ly@sina.com

围激波层内的气体温度会急剧升高^[4]. 所以, 准确的高温氮气的热力学性质对研究高超音速飞行、高超音速空间飞行器的进入和返回、防热罩的设计等都有十分重要的意义^[5]. 另外, 在设计化学工业使用的工艺设备时, 也经常需要精确的氮气的热力学数据. 而准确的配分函数对热力学参数的研究至关重要^[6]. 吕建良等^[7]利用常态下双原子分子的配分函数, 对 200~3000 K 范围内氮气的标准熵、相对焓及标准摩尔自由能进行了讨论. 刘国跃等^[8]采用量子力学统计系综方法, 研究了氮气相应的热力学函数和振动热容量. 但是, 这些对氮气的研究, 包括 HITRAN 数据库, 都主要是在 70~3000 K 的温度范围内.

根据分子光谱数据, 能够以很高的精确度预测各种气体的热力学物理量的数值^[9]. 而对高温氮气的热力学性质进行系统研究, 不仅对基础科学, 还对航天技术、军事和民用等应用方面都有很重要的意义^[10]. 本文根据配分函数的定义, 转动配分函数采用非刚性振动转子近似, 振动配分函数采用非谐振子近似, 利用氮分子光谱常数, 对氮气在 100~6000 K 范围内的各热力学性质进行了较全面地研究.

2 配分函数

在理想气体情形中, 分子的内部运动与外部运动(平动)是相互独立的^[11], 所以配分函数(Q)可分离为平动配分函数(Q_t)与内配分函数(Q_{int})之积:

$$Q = Q_t Q_{\text{int}} \quad (1)$$

式(1)中平动配分函数由下式给出^[9]:

$$Q_t = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.8793_6 \times 10^{20} VM^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

式(2)中, h 是普朗克常数, V 是所考察的体积, m 是原子或分子的绝对质量, M 是化学原子量或分子量.

采用乘积近似方法, 这种方法不仅适用于较低或中等温度, 也对高温适用^[12]. 这时分子内部总配分函数可写成:

$$Q_{\text{int}} = Q_e Q_r Q_v Q_{\text{ns}} \quad (3)$$

对于双原子分子的离解温度 T_d 一般在 $10^4 \sim 10^5$ K 之间, 在 $T \ll T_d$ 的条件下, 离解的分子数很少, 可以不予考虑, 并且核态未被激发而处在基态^[13], 故电子的配分函数 $Q_e = 1$ 和核自旋配分函

数 $Q_{\text{ns}} = 1$. 因此, 氮气内配分函数的精确计算主要取决于分子的振动(Q_v)、转动(Q_r)配分函数的精确度.

在采用振动转子模型近似, 并考虑对称性和核自旋因子后, 准确的转动配分函数式为^[14]:

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2I_0 + 1)^2 \sigma^{-1} (2J + 1) e^{-F_v(J)hc/KT} \quad (4)$$

式(4)中 $\sigma = 2$ 为氮气分子对称数, $I_0 = 1$ 为核自旋因子^[15], J 为转动量子数.

将氮分子振动视为非谐振子, 则振动配分函数为^[14]:

$$Q_v = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-G_0(v)hc/KT} = 1 + e^{-G_0(1)hc/KT} + e^{-G_0(2)hc/KT} + \dots \quad (5)$$

式(5)中 $G_0(1)$ 、 $G_0(2)$ 、 \dots 为非谐振子相对于零点能的各振动能级.

所以, 由(3)~(5)式知, 内配分函数可表为:

$$Q_{\text{int}} = Q_v \times Q_r = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-G_0(v)hc/KT} \times \sum_{J=0}^{\infty} (2I_0 + 1)^2 \sigma^{-1} (2J + 1) e^{-F_v(J)hc/KT} \quad (6)$$

而线性分子在给定振动能级中的各转动能为^[14]:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (7)$$

(7)式中转动常数 B_v 和 D_v 分别为:

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \\ B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (8)$$

(8)式中 D_e 、 β_e 、 α_e 、 γ_e 均为光谱常数.

最后, 精确计算单个氮分子总配分函数 Q 的表达式为:

$$Q = Q_t Q_{\text{int}} = Q_t Q_v Q_r = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{v=0}^{\infty} e^{-G_0(v)hc/KT} \times \sum_{J=0}^{\infty} (2I_0 + 1)^2 \sigma^{-1} (2J + 1) e^{-F_v(J)hc/KT} \quad (9)$$

利用(7)~(9)式, 结合实验所观察的氮分子光谱常数^[16] $D_e = 5.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 1.99824 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.017318 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 2358.57 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 14.324 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_e y_e = -0.00226 \text{ cm}^{-1}$, 可计算氮分子在温度为 100~6000 K 范围内准确的总配分函数值.

3 氮气的热力学性质研究

对氮气的热力学性质, 主要从内能、焓、等压热容、熵和吉布斯自由能等方面进行讨论.

3.1 总内能 E^0

根据热力学知识,在压强为 p 、体积为 V 、温度为 T 的 1 mol 理想气体,系统的总内能 E 的函数式如下^[9]:

$$E^0 = E_0^0 + RT^2 \frac{d(\ln Q)}{dT} = E_0^0 + RT^2 \frac{d(\ln Q_t + \ln Q_v + \ln Q_r)}{dT} \quad (10)$$

(10)式中 $R=Nk$ 是 1 mol 气体的气体常数, E_0^0 是 0 K 时的内能(零点能)。

略去绝对零度时的内能 E_0^0 , 则相对内能 E 为:

$$E = E^0 - E_0^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q)}{dT} = RT^2 \frac{d(\ln Q_t + \ln Q_v + \ln Q_r)}{dT} = E_t^0 + E_v^0 + E_r^0 \quad (11)$$

式(11)中,

$$E_t^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q_t)}{dT} = \frac{3}{2} RT \quad (12)$$

$$E_v^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q_v)}{dT} = \frac{hcR}{k} \cdot \frac{\sum_{\nu=0} G_0(\nu) e^{-G_0(\nu)hc/kT}}{\sum_{\nu=0} e^{-G_0(\nu)hc/kT}} \quad (13)$$

$$E_r^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q_r)}{dT} = \frac{hcB_v R}{k} \cdot \frac{\sum_{J=0} J(J+1)(2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}}{\sum_{J=0} (2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}} \quad (14)$$

式(11)、(12)、(13)和(14)分别是总的相对内能和平动、振动、转动对内能的贡献. 在 100~6000 K 范围内 1 mol 氮气的相对内能及振动、转动部分的内能与温度的变化关系如图 1 所示.

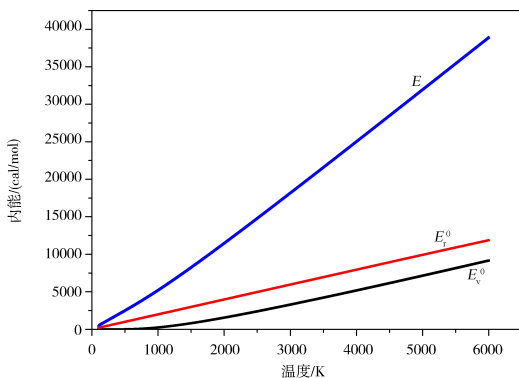


图 1 氮气的内能与温度的变化关系

Fig. 1 The dependence of nitrogen internal energy on temperature

根据结果分析可知,在温度低于 500 K 时,振动对内能的贡献很小,所占比例低于 0.33%,但随着温度的升高,振动加剧,它对内能的贡献逐渐增大. 如在 2000 K 时,振动对内能的贡献所占比率达到 13.5%.

3.2 氮气的相对焓

1 mol 氮气的焓 (H^0), 是总内能 E^0 与外能 $pV=RT$ 之和^[9], 即

$$H^0 = E_0^0 + RT + RT^2 \frac{d(\ln Q)}{dT} = E_0^0 + RT + RT^2 \frac{d(\ln Q_t + \ln Q_v + \ln Q_r)}{dT} \quad (15)$$

如果在任何温度下,略去附加常数 E_0^0 的焓, 则相对焓 ΔH 为:

$$\Delta H = H^0 - E_0^0 = RT + RT^2 \frac{d(\ln Q_t + \ln Q_v + \ln Q_r)}{dT} = \frac{5}{2} RT + H_v^0 + H_r^0 \quad (16)$$

式(16)中:

$$H_v^0 = E_v^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q_v)}{dT} = \frac{hcR}{k} \cdot \frac{\sum_{\nu=0} G_0(\nu) e^{-G_0(\nu)hc/kT}}{\sum_{\nu=0} e^{-G_0(\nu)hc/kT}} \quad (17)$$

$$H_r^0 = E_r^0 = RT^2 \frac{d(\ln Q_r)}{dT} = \frac{hcB_v R}{k} \cdot \frac{\sum_{J=0} J(J+1)(2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}}{\sum_{J=0} (2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}} \quad (18)$$

由式(17)、(18)可知, 振动焓在数值上等于振动内能, 而分子的对称性与核自旋对转动焓的计算无影响, 且转动焓在数值上与转动内能相等. 将相关常数代入式(16)、(17)、(18)中, 可分别计算在 100~6000 K 范围内 1 mol 氮气的相对焓及振动、转动对焓的贡献, 它们随温度的关系如图 2 所示.

由图 2 知, 振动焓、转动焓及相对焓均与温度呈近似线性关系. 当温度在 500 K 以下时, 对焓的贡献主要是来自平动和转动, 振动对焓的贡献非常小, 可以完全忽略. 随着温度的升高, 振动加剧, 振动对焓的贡献不断增大. 在 2000 K 左右, 振动对焓的贡献达到 10^3 数量级. 对相对焓而言, 计算值与文献[7]能很好符合(如表 2 所示), 其相对误差最大仅 0.31%. 但相对焓在 298 K 时与文献[7]的绝对误差稍微偏大, 主要由文献[7]的温度是 298.15 K 所导致.

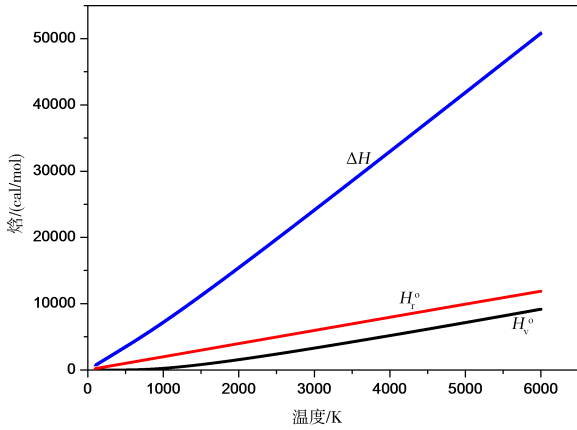


图 2 氮气的焓与温度的变化关系

Fig. 2 The dependence of nitrogen enthalpy on temperature

3.3 氮气的等压热容

在恒定的压强下, 1 mol 氮气的热容量由下式给出^[9]:

$$C_p = \frac{dH^0}{dT} = \frac{d}{dT} [E_0^0 + RT + RT^2 \frac{d(\ln Q)}{dT}] = \frac{5R}{2} + R \frac{d}{dT} [T^2 \frac{d(\ln Q_v)}{dT}] + R \frac{d}{dT} [T^2 \frac{d(\ln Q_r)}{dT}] = \frac{5R}{2} + C_{pv} + C_{pr} \quad (19)$$

式(19)中, C_{pv} 和 C_{pr} 分别是振动项与转动项对热容的贡献, 其表达式为:

$$C_{pv} = R \frac{d}{dT} [T^2 \frac{d(\ln Q_v)}{dT}] = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \left[\frac{\sum_{v=0} (\sum_{v=0} (G_0(v))^2 e^{-G_0(v)hc/kT})}{\sum_{v=0} e^{-G_0(v)hc/kT}} - \frac{(\sum_{v=0} G_0(v) e^{-G_0(v)hc/kT})^2}{(\sum_{v=0} e^{-G_0(v)hc/kT})^2} \right] \quad (20)$$

$$C_{pr} = R \frac{d}{dT} [T^2 \frac{d(\ln Q_r)}{dT}] = R \left(\frac{hcB_v}{Tk} \right)^2 \left[\frac{\sum_{J=0}^J (J+1)^2 (2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}}{\sum_{J=0} (2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT}} - \frac{(\sum_{J=0} J(J+1)(2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT})^2}{(\sum_{J=0} (2J+1) e^{-J(J+1)B_v hc/kT})^2} \right] \quad (21)$$

根据式(19)、(20)和(21), 对 1 mol 氮气在 100~6000 K 范围内的振动、转动项分别对热容的贡献以及系统总的等压热容 C_p 进行了计算, 它们与温度的变化关系如图 3 所示。

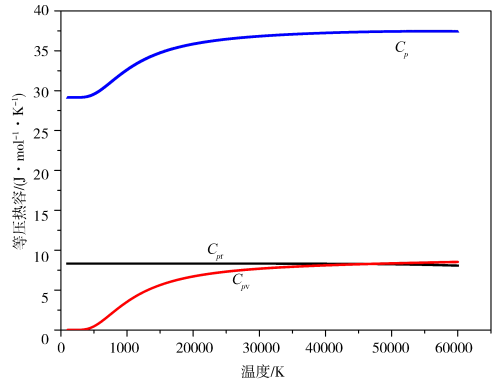


图 3 氮气的等压热容随温度的变化关系

Fig. 3 The dependence of nitrogen isobaric heat capacity on temperature

由结果知, 转动项对热容 C_p 的贡献近似等于气体常数 R 的值, 但随着温度升高有缓慢减小的趋势. 而振动项在较低温度时对热容 C_p 的贡献很小. 如在 500 K 时仅有 0.46 J/mol, 但在 500~3000 K 范围内, 振动热容随温度的升高而迅速增大. 所计算的振动热容与文献[8]的结果非常一致, 如表 1 所示. 当温度高于 3000 K 时, 振动热容随温度升高变大的趋势很缓慢, 近似趋于常数. 而总定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 与文献[18-19]的值吻合非常好, 如表 2 所示。

3.4 氮气的熵

根据统计力学知, 1 mol 氮气的熵(S^0)用总配分函数可表为^[9]:

$$S^0 = R(1 - \ln N) + RT \frac{d(\ln Q)}{dT} + R \ln Q \quad (22)$$

式中 N 为阿伏伽德罗常数, 而 S^0 也可表为平动、振动和转动之和, 即

$$S^0 = S_t^0 + S_v^0 + S_r^0 \quad (23)$$

将相关各常量代入整理, 最后可得(以卡/开/摩为单位)的各部分表达式为^[9]:

$$S_t^0 = 2.2868(5 \log_{10} T + 3 \log_{10} M) - 2.3135 \quad (24)$$

$$S_v^0 = RT \frac{d(\ln Q_v)}{dT} + R \ln Q_v = \frac{Rhc}{kT} \frac{\sum_{v=0} G_0(v) e^{-G_0(v)hc/kT}}{\sum_{v=0} e^{-G_0(v)hc/kT}} - R \ln \left(\frac{\sum_{v=0} e^{-G_0(v)hc/kT}}{\sum_{v=0} e^{-G_0(v)hc/kT}} \right) \quad (25)$$

$$S_r^0 = RT \frac{d(\ln Q_r)}{dT} + R \ln Q_r \quad (26)$$

在式(26)中, 因配分函数考虑了氮气的核自旋因子 $(2I+1)^2$, 故 S_r^0 项中会出现 $2 \ln(2I+1)$ 因子. 但通常在不太低的温度下, 只需考虑有效熵(略去

核自旋的贡献). 所以, (26)式可化为以下形式:

$$S_r^0 = RT \frac{d(\ln Q_r')}{dT} + R \ln Q_r' = \frac{hcB_v R}{kT} \cdot \frac{\sum_{J=0} J(J+1)(2J+1)e^{-J(J+1)B_v hc/kT}}{\sum_{J=0} (2J+1)e^{-J(J+1)B_v hc/kT}} + R \ln \left(\sum_{J=0} \sigma^{-1} (2J+1)e^{-J(J+1)B_v hc/kT} \right) \quad (27)$$

分别由(23)、(24)、(25)和(27)式可计算平动、振动和转动的熵及总熵, 与温度的关系见图 4.

在 100~1000 K 范围内, 温度对熵的平动和转动部分有较大影响, 而振动的贡献很小, 可以近似忽略. 如温度在 500 K 时, 平动和转动部分分别是 161.05 J/mol 和 45.47 J/mol, 而振动部分是 0.079 J/mol. 当温度高于 1000 K 时, 温度对振动部分的影响不可忽略. 在 1000~2400 K 范围计算的振动熵与文献[8]高度吻合, 如表 1 所示. 这说明在温度较高时, 采用非谐振子近似建立的振动配分函数及相关热力学函数是准确合理的, 更

接近于实际情况. 而计算的总熵值也与文献 [7, 19]符合很好(如表 2 所示). 随着温度的升高, 熵值不断增大, 说明系统状态的混乱程度越大.

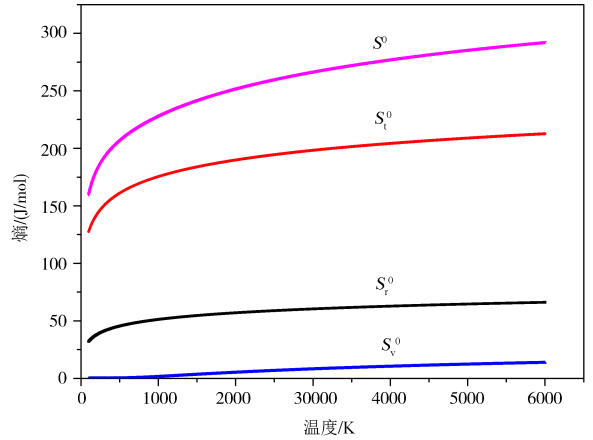


图 4 氮气的熵与温度的变化关系

Fig. 4 The dependence of nitrogen entropy on temperature

表 1 氮气的振动定压热容与振动熵(1000~2400 K)

Tab. 1 The vibration constant pressure heat capacity and vibration entropy of nitrogen within 1000~2400 K range

		温度/K									
		1000	1200	1400	1500	1600	1800	2000	2100	2200	2400
$C_{p,v,m}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	本文	3.528	4.537	5.312	5.628	5.904	6.358	6.712	6.859	6.991	7.216
	文献[8]	3.440	4.532	5.308	5.623	5.899	6.353	6.710	6.858	6.990	7.214
$S_v^0/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	本文	1.310	2.047	2.807	3.185	3.557	4.280	4.969	5.2996	5.622	6.240
	文献[8]	1.205	2.047	2.807	3.185	3.557	4.280	4.968	5.2990	5.622	6.240

3.5 氮气的吉布斯自由能

在实际问题中通常遇到约束在等温等压条件下的系统, 它是在化学热力学中为判断过程进行的方向而引入的热力学函数. 根据统计力学可知, 1 mol 氮气的吉布斯自由能(G^0)可用总配分函数表为^[9]:

$$G^0 = E_0^0 + RT \ln N - RT \ln Q \quad (28)$$

式中 N 为阿伏伽德罗常数, E_0^0 为零点能, 与熵的情形类似. 故 G^0 也由相应各项之和组成, 但通常在表中列出并被用来进行平衡计算的, 并不是 G^0 本身, 而是 1 mol 气体自由能的改变量 $-(G^0 - E_0^0)$. 所以, (28)式改写为:

$$\Delta G = -(G^0 - E_0^0) = \Delta G_t + \Delta G_v + \Delta G_r \quad (29)$$

(29)式中, 各项具体表达式为:

$$\Delta G_t = -(G_t^0 - E_{0,t}^0) = S_t^0 T - \frac{5}{2} RT \quad (30)$$

$$\Delta G_v = -(G_v^0 - E_{0,v}^0) = RT \ln Q_v \quad (31)$$

$$\Delta G_r = -(G_r^0 - E_{0,r}^0) = RT \ln Q_r' \quad (32)$$

由于核自旋对于化学平衡没有影响, 通常在用表列出自由能的数值时都略去核自旋, 故(32)式中 Q_r' 不包含核自旋因子 $(2I+1)^2$. 由(29)、(30)、(31)和(32)式可分别计算平动、振动和转动部分的吉布斯自由能及总的相对自由能, 它们与

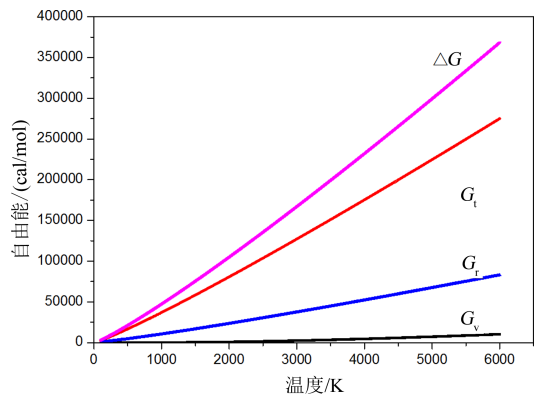


图 5 氮气的吉布斯自由能与温度的变化关系

Fig. 5 The dependence of nitrogen Gibbs free energy on temperature

温度的变化关系如图 5 所示.

由计算知, 在 100~1500 K 范围内, 振动对吉布斯自由能的贡献很小, 即使在 1500 K 时也仅占总自由能的 0.45%. 虽然振动对自由能的贡献会随温度的升高而增大, 但总体贡献并不大, 即使温度达到 6000 K, 也仅占总自由能的 2.79%. 说明在高温条件下, 对吉布斯自由能的主要贡献是

来自于分子的平动和转动. 而实验与理论推导都证实, 自由能随温度的变化近似成线性关系. 当温度区间不大时, 作线性化近似处理不会发生太大偏差. 而计算的相对吉布斯自由能(ΔG)与文献[7]能很好相符, 如表 2 所示, 其相对误差即使在 3000 K 时仍小于 0.09%.

表 2 氮气的热力学函数值(100~6000 K)

Tab. 2 Thermodynamic function values of nitrogen within 100~6000 K range

温度 T/K	内能	相对焓		定压摩尔热容			标准熵			吉布斯自由能	
	$E/(\text{cal/mol})$	$\Delta H/(\text{cal/mol})$		$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$			$S^0/(\text{J/mol})$			$\Delta G/(\text{cal/mol})$	
	计算值	计算值	文献[7]	计算值	文献[18]	文献[19]	计算值	文献[7]	文献[19]	计算值	文献[7]
100	494.9	693.6		29.1			159.7			3121.76	
200	991.7	1389.1	1389.4	29.1			179.87	179.87		7205.49	7208.78
298	1478.6	2070.8	2072.3	29.11	29.12		191.47	191.50		11 561.51	11 573.74
300	1488.6	2084.7	2085.2	29.12	29.12		191.67	191.68		11 653.05	11 658.45
400	1986.8	2781.7	2782.5	29.23	29.25		200.06	200.07		16 337.03	16 344.68
500	2490.3	3483.9	3485.0	29.56	29.58		206.61	206.63		21 197.55	21 207.60
600	3004.0	4196.3	4198.0	30.08	30.11		212.04	212.07		26 200.29	26 212.86
700	3531.6	4922.7	4925.2	30.72	30.76		216.73	216.75		31 323.36	31 338.65
800	4075.1	5664.8	5668.3	31.39	31.43		220.87	220.90		36 551.58	36 569.68
900	4634.4	6422.7	6427.4	32.03	32.10		224.61	224.64		41 873.75	41 894.82
1000	5208.4	7195.6	7201.6	32.63	32.70	32.67	228.01	228.06	227.85	47 281.08	47 305.40
1500	8253.2	11 234.0	11 250.0	34.73			241.69	241.76		75 381.62	75 424.35
2000	11 481.3	15 455.7	15 486.5	35.81		35.96	251.84	251.95	251.75	104 884.96	104 950.80
3000	18 187.8	24 149.4	24 224.6	36.78		37.04	266.58	266.76	266.56	166 924.42	167 049.90
4000	25 046.6	32 995.1		37.19		37.57	277.22		277.29	231 943.71	
5000	31 973.6	41 909.5		37.37		37.94	285.54	288.85 ^[17]	285.71	299 206.55	299 600 ^[17]
6000	38 923.5	50 846.6		37.38			292.36			368 266.71	

4 结 论

本文根据配分函数和统计力学相关知识, 将分子的转动视为非刚性振动转子和振动视为非谐振子, 建立了氮气分子准确的配分函数和相关的各热力学函数. 在 100~6000 K 内, 利用氮分子光谱参数首次深入全面研究了氮分子的平动、振动和转动分别对内能、焓、熵、吉布斯自由能、定压摩尔热容等热力学量的贡献, 以及各热力学量与温度的变化关系. 根据理论推导和计算结果可知, 氮分子的转动对内能和焓的贡献在数值上是相等的. 除定压摩尔热容外, 振动对各热力学量的贡献相对较小, 尤其在温度低于 500 K 时, 近似可以忽略. 所计算的结果与实验和理论符合很好, 说明本文

所采用的方法正确, 计算的氮气的高温热力学数据准确可信. 这不仅对今后进一步的理论研究和实验观测提供一定的理论参考, 而且在军事应用等方面也有很重要的作用.

参考文献:

- [1] 颜坤志. 高温空气的热力学性质[J]. 力学进展, 1985, 15: 471.
- [2] Lofthus A, Krupenie P H. The spectrum of molecular nitrogen [J]. J Phys Chem Ref Data, 1977, 6: 113.
- [3] 张科, 余海军, 郑贤锋, 等. N_2 和 O_2 分子的强场光电离[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 1229.
- [4] 付志坚, 傅敏, 陈其峰. 高温空气在部分离解和电

- 离区的热力学性质的计算[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2010, 47: 585.
- [5] Singh G, Sharma R, Singh K. Influence of pressure derivative of partition function on thermodynamic properties of non-local thermodynamic equilibrium thermal plasma [J]. *Phys Plasmas*, 2015, 22: 093516.
- [6] 马大柱, 赵杨华. 常温下空气配分函数的计算[J]. 湖北民族学院学报: 自然科学版, 2012, 30: 200.
- [7] 吕建良, 任维义, 王娟, 等. N_2 和 CO 气体的分子配分函数及其热力学性质研究[J]. 西华师范大学学报: 自然科学版, 2008, 29: 222.
- [8] 刘国跃, 孙卫国. 双原子分子振动对热力学性质的影响[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42: 1196.
- [9] 赫兹堡. 分子光谱与分子结构: 第 2 卷[M]. 王鼎昌, 译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [10] Krukowsk S, Strak P. Equation of state of nitrogen (N_2) at high pressures and high temperatures; molecular dynamics simulation [J]. *J Chem Phys*, 2006, 124: 134501.
- [11] 英克莱兰. 统计热力学[M]. 龚少明, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [12] 黄雪芬, 薛永飞, 涂运冲, 等. 理想空气的配分函数研究[J]. 现代物理, 2011, 1: 66.
- [13] 黄家寅. 同核双原子分子的热力学性质[J]. 大学物理, 1991, 10: 13.
- [14] 赫兹堡. 分子光谱与分子结构: 第 1 卷[M]. 王鼎昌, 译. 北京: 科学出版社, 1983.
- [15] Goldman A, Gamache R R, Perrin A, *et al.* HITRAN partition functions and weighted transition-moments squared [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2000, 66: 455.
- [16] Nitrogen [DB/OL]. [2018-03-23]. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=N2&NoIon=on&Units=SI&cdi=on>.
- [17] Drellishak K S, Aeschliman D P, Cambel A B. Partition functions and thermodynamic properties of nitrogen and oxygen plasmas [J]. *Phys Fluids*, 1965, 8: 1590.
- [18] 胡英. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 科学出版社, 2007.
- [19] Wagman D D, Kilpatrick J E, Taylor W J, *et al.* Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O_2 , H_2 , H_2O , C , CO , CO_2 , and CH_4 [J]. *J Res NBS*, 1945, 34: 143.

引用本文格式:

中文: 倪超, 程新路. 氮气的高温热力学性质研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 890.

英文: Ni C, Cheng X L. Study on the thermodynamic properties of nitrogen at high temperature [J]. *J Sichuan Univ; Nat Sci Ed*, 2019, 56: 890.