

气体常数的新进展

郭奕玲

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

气体常数 R 的定义来自理想气体的状态方程:

$$pV = RT,$$

其中 V 为理想气体的摩尔体积, p 与 T 分别为该状态下气体的压强与温度.

然而, 在实际测量中, 我们不能直接从 $R = \frac{pV}{T}$ 求 R , 因为实际测量的总是真实气体. 对于真实气体, 上式应改为

$$pV = RT[1 + B(T)V + C(T)V^2 + \dots],$$

其中 $B(T), C(T), \dots$ 称为维里系数.

只有在恒定温度下, 测量一系列不同压强下的气体密度, 再外推到零压强(无限体积)的情况, 才有可能获得理想气体的摩尔体积.

早先测量气体常数基本上都是沿着这条路线. 这个方法被人们起了一个不太确切的名称, 叫“有限密度法”.

一直到 1973 年, 在历届基本物理常数平差中, 气体常数的数值都是根据有限密度法确定的. 1973 年的国际推荐值为^[1]

$$R = 8.31441(26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (31 \text{ ppm}).$$

在众多的基本物理常数中, 气体常数的地位相当独特. 它其实不能算是基本常数, 只是因为各种气体的状态方程都离不开它. 由气体常数可以求得另外几个热学常数, 所以也把它列在基本物理常数之中.

这些热学常数包括玻耳兹曼常数 k 、斯忒藩-玻耳兹曼常数 σ 和第二辐射常数 c_2 . 它们通过阿佛加德罗常数 N_A 及其它一些基本物理常数和气体常数互相联系, 方程式为 $R = N_A k$,

$$\sigma = \left(\frac{\pi^2}{60}\right) k^4 / \hbar^3 c^2, \quad c_2 = hc/k, \quad \text{其中 } h, c \text{ 分别为}$$

普朗克常数和真空中光速, $\hbar = h/2\pi$. 迄今为止, k, σ 和 c_2 的直接测量值都不如从 R 换算的计算值精确, 因此改进测量气体常数的方法对整个热学领域都有举足轻重的意义.

二

有限密度法的原理虽然十分简单, 但要得到精确结果却非易事. 它有许多误差来源. 气体的可压缩性会引起系统误差, 必须进行修正. 压强的测定、工作物质的同位素纯度、器壁的吸收都不可避免会产生误差. 1973 年用有限密度法得到的气体常数的不确定度为 31ppm, 已接近这一方法的极限.

第二代测量气体常数的方法是用声学干涉仪测声速, 从声速 v 计算气体常数.

$$R = Mv^2/\gamma T,$$

其中 M 与 T 是工作气体的摩尔质量与温度, γ 是它的比热比. 这一方法也叫声学干涉法, 是由声学测温术发展而来.

1976 年英国国家实验室 (NPL) 的 Quinn 等人发表了第一批实验结果^[2].

他们把声学干涉仪用于测水的三相点温度下的氩中声速. 水的三相点是最精确可信赖的温度, 定义为 273.16K. 氩是最接近理想气体的惰性气体, 其比热比 $\gamma = \frac{5}{3}$. 声速是一项内

涵测量. 这一方法比起有限密度法来, 具有许多优点, 可以避免由于测量体积必然会引起的问题, 压强也无需精确测量, 更与器壁的吸收等因素无关. 和有限密度法一样, 由声速测气体常

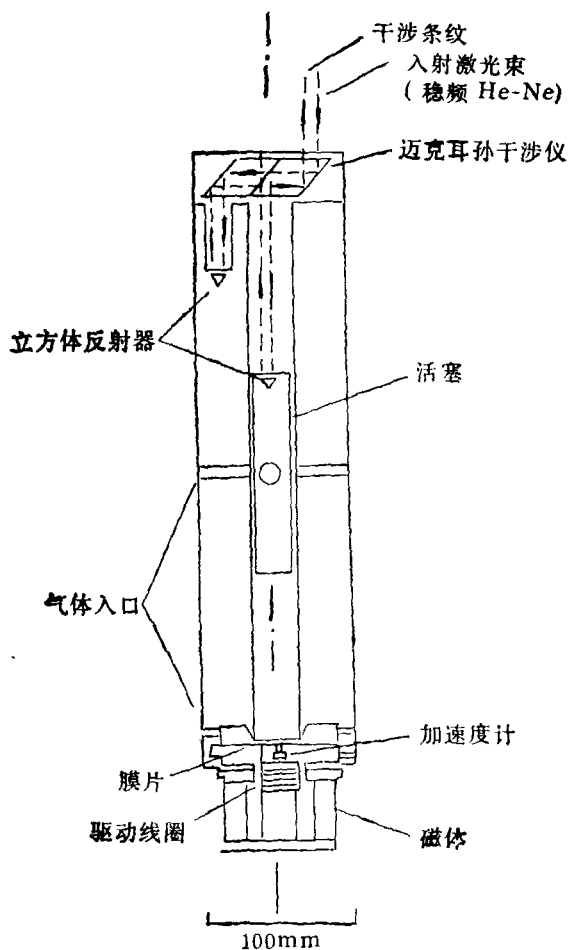


图1 声学干涉法测气体常数 (1976年)

数,也要求测压强为零时的声速,实际上也是将一系列压强较大时的测量结果外推到零压强。

实验原理如图1所示。装置外围是一处于水三相点温度的恒温器(图中未画出)。主体为圆柱形空腔,空腔中安置活塞,活塞上下移动即可改变声波传播的路程。活塞移动的距离从稳频 He-Ne 激光干涉仪的干涉条纹计算出。声速是声频与波长的乘积。声波经电磁传感器(膜片)传入氩中,再被膜片上的加速度计接收。声波的波长从干涉仪反映的负载特性测出,因为每当活塞移过一个波长时,声阻抗在 X-Y 记录仪上正好显示一个完整的阻抗圆。这种做法与电磁测量的情况类似。谐振电路在通过谐振区时,电阻抗正交的两成分会形成阻抗圆。记录仪的 X 和 Y 轴分别从相敏检测器取出同相和正

交的信号。

1986年基本物理常数平差采用的就是上述方法测定的结果^[5]。NPL小组得到水的三相点温度下氩中的声速 v 的平方为

$$v^2 = 94756.75(58) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{ (6.1ppm)}.$$

同时测得氩的摩尔质量为

$$M = 0.039947753(75) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

由此得

$$R = 8.314510(70) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (8.4ppm)}.$$

1986年国际推荐的玻耳兹曼常数 k 、斯忒藩-玻耳兹曼常数 σ 和第二辐射常数 c_2 就是由这个值推出的,它们分别为

$$k = 1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (8.5ppm)},$$

$$\sigma = 5.67051(19) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

$$\text{(34ppm)},$$

$$c_2 = 0.01438769(12) \text{ mK} \text{ (8.4ppm)}.$$

和其它基本物理常数大多已进入不确定度低于 1ppm 的情况相比,热学常数仍然处于落后的地位。

三

声学干涉法的精确度主要受声速测量的限制,传感器的非线性、吸收损失和反射损失(超声领域可以减小)、边层效应等因素都会增大测量的不确定度。

利用共振腔的共振频率来测声速,是提高精确度的有效途径。1988年美国国家标准局(NBS)的 Moldover 等人经过多年研究,采用充气球形共振器测定声速,可以说这是第三代测量气体常数的方法。

球形共振器的主体是一球壳,内充氩气,外套水三相点恒温池。球形共振器的基本特征在于它的共振频率可用球贝塞尔函数得到精确解。在一定的温度下得到的辐向-对称模,对我们特别有用。因为辐向-对称模的频率对器壁的几何不完善性不敏感,无需对球壳内部尺寸作精确测量。此时,气体常数的测量决定于四个量:工作气体(氩)的摩尔质量 M 、温度 T 、共振器内部体积 V 和一组辐向-对称模的共振

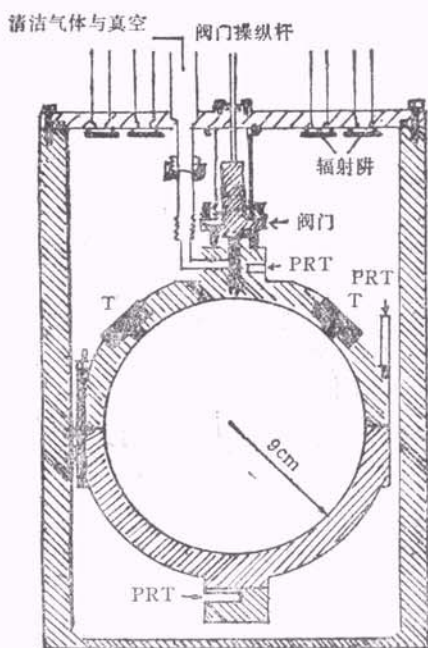


图2 充气球形共振器测气体常数(1988年)

频率。

图2表示充气球形共振器的内部结构。其中T与T是两个传感器,处于球壳两侧,相隔90°,分别输入声信号和接收声信号。PRT是铂电阻温度计插口。球壳上方是阀门和它的操纵杆,阀门用于控制充气 and 抽气,实验时,从传感器输入的声信号在2—12 kHz之间扫描,另一传感器就可以接收到若干阶辐向-对称模的频率。接收到的共振曲线极其尖锐,Q值高达2000—10000^[4]。

和其它方法一样,球形共振法也是要从一系列不同压强的实验数据外推零压强的结果。实验者周密地考虑了各种误差来源,进行必要的修正。他们的工作非常谨慎和细致,最后从大量数据综合得到气体常数值为

$$R = 8.314471(14) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1.7ppm)}.$$

不确定度是1986年平差的五分之一。

如果由这个值计算其它热学常数,则得

$$k = 1.3806513(25) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1.8ppm)},$$

$$\sigma = 5.670399(38) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \text{ (6.8ppm)},$$

$$c_2 = 0.01438762(3) \text{ mK} \text{ (1.9ppm)}.$$

物理

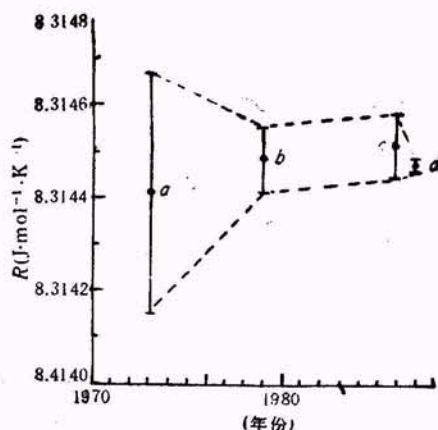


图3 气体常数的新进展

热学常数的不确定度接近1 ppm,是一件很难得的事情。它体现了实验物理学家坚持不懈的努力!图3表示最近一、二十年来气体常数测定的进展情况,其中a表示1973年平差,b表示1979年 Colclough 等人的测量结果,c表示1986年新平差,d表示1988年 Moldover 等人最新成果。各次结果之间没有重大偏差,说明用不同方法测量的结果是一致的。

四

综上所述,气体常数的测定在近年确有相当进展。今后进一步提高精确度的途径何在,有没有可能把不确定度降到1 ppm以下,这些都值得探讨。

有人判断,由于 $\sigma \propto k^4 \propto R^4$,直接测 σ ,再换算出 k 与 R ,比直接测 R 或 k ,其不确定度要小四倍,因此用热辐射计测 σ ,不失为有效途径之一。

多年来,有许多人在这方面作过尝试,均因存在相当大的系统误差(往往偏大2%以上)而受挫。1970年 Blevin 与 Brown 发现,原因在于辐射的衍射效应和散射效应。经过改进,他们得到的斯忒藩-玻耳兹曼常数为^[5]

$$\sigma = 5.6644(75) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}.$$

1981年英国 NPL 的 Quinn 与 Martin 对 σ 作了一次更为精密的绝对测量^[6],方法基

增强物理教学的历史感,用物理史料进行方法论教育

申先甲

(北京师范大学物理系,北京 100037)

物理学史与物理教学的结合是很早就被提

出的问题,许多著名物理学家都很重视物理学史的研究和教学。

美国从本世纪 50 年代兴起了“新物理运动”,即课程改革运动。指导这一改革的“哈佛物

$$\sigma = 5.6692(24) \times 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (420\text{ppm}).$$

由此计算 k 和 R 值,其不确定度不小于 100 ppm.

实验者表示,这样的结果并不令人失望。他们得到的数值与声速方法相当一致,至少也起到了验证的作用。

用热辐射计法测 σ , 主要困难在于能量 E 在测量过程中避免不了损失。这种方法需要利用斯忒藩-玻耳兹曼定律: $E = \sigma T^4$ 。温度 T 处于四次方的地位,其数值对 σ 值影响极大。因此,进一步提高精确度确非易事。

看来,热学常数面临的前景并不乐观。它们的不确定度将会停留在 1ppm 上下。除非有新的突破,否则它们将和牛顿引力常数一样,还会继续被看成是“不够精密的量”,并被置于基本物理常数最小二乘法平差之外^[7]。

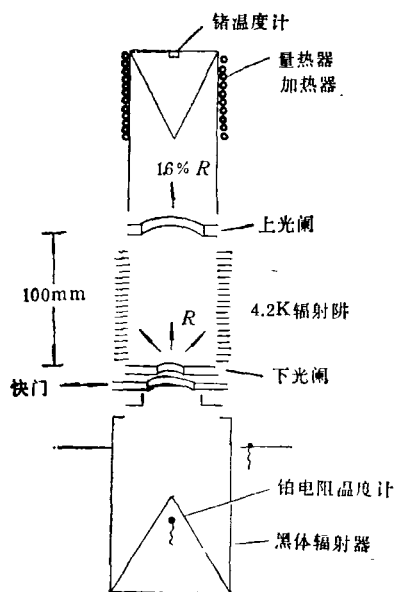


图 4 热辐射计法测 σ (1981 年)
(R 为热辐射量)

本同前,但作了很多重大改进。实验装置原理如图 4 所示。他们用灵敏度高达 $2\mu\text{K}$ 的铂电阻温度计作为监测器,放在超流体状态的氦池中,温度保持在 2K 左右。热辐射从处于水三相点恒温器的黑体发出,经过精确控制的快门,辐射到监测器所在的量热器中,使监测器的温度升高 3K 左右。然后,关闭快门,量热器的供热改由缠绕在量热器外面的电阻丝代替,使监测器稳定在同一温度上。电功率用超导引线传输,以避免不必要的能量损失。精确计量补偿所需的电功率,就可以求出辐射能量 E 。

他们得到的实验结果为

- [1] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**(1973), 663.
- [2] T. J. Quinn et al., *Philos. Trans. R. Soc.*, **A283** (1976), 367.
- [3] E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Codata Bulletin*, **63**(1986), 1.
- [4] M. R. Moldover et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **93**(1988), 85.
- [5] W. R. Blevin and W. J. Brown, *Metrologia*, **7**(1971), 15.
- [6] T. J. Quinn and J. E. Martin, in B. N. Taylor and W. R. Phillips (eds.) *Pre. Meas. Fund. Const. II*(1984), US Govt. Printing Office, 291.
- [7] 郭奕玲,物理, **18**(1989), 129.