



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有色金属真空冶金

(第2版)

戴永年 杨斌 主编

YOUSE JINSHU

ZHENKONG YEJIN



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有色金属真空冶金

(第2版)

戴永年 杨 斌 主编

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

真空技术应用于冶金、材料、物理、化学等科学领域,拓展出许多新的分支学科。真空冶金是真空技术与冶金技术的交叉,是一种清洁冶金新技术,它将有利于一切增容的物理化学过程。20 世纪 50 年代以来,科学工作者们在真空冶金领域开展了大量的工作,丰富了真空冶金的理论和实践,促进了冶金科学的发展。本书共分 7 章,主要针对有色金属的真空冶金,结合生产实践,讲述了真空技术在合金分离、金属提取和提纯、材料处理与制备等领域的理论与应用,内容包括真空冶金的技术基础、金属真空蒸馏、有色合金中间产品的真空蒸馏分离、矿石及半产品的真空蒸馏、真空热还原提取有色金属、真空熔炼与真空脱气、真空技术在材料加工中的应用,其中许多应用实例和数据来自最新的试验和生产实践。

本书除作为高等院校冶金类专业学生的教材外,还可供冶金生产设计、研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属真空冶金/戴永年,杨斌主编. —2 版. —北京:
冶金工业出版社,2009. 2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5024-4806-6

I. 有… II. ①戴… ②杨… III. 有色金属冶金:真空
冶金—高等学校—教材 IV. TF8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 013533 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 马文欢 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4806-6

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998 年 5 月第 1 版,2009 年 2 月第 2 版,2009 年 2 月第 2 次印刷

787mm×1092mm 1/16;18.25 印张;1 插页;483 千字;277 页;701—2700 册

36.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版前言

本书第1版自1998年发行以来,作为全国许多高等学校的冶金类专业教材和冶金科研人员的参考书,深受读者的关注,有关教师及科研人员对本教材提出了许多宝贵的建议。2006年,根据普通高等教育“十一五”国家级规划教材和有色金属冶金专业教学大纲的要求,编者在本书第1版的基础上组织多位老师进行了修订,对全书的结构作了部分调整,对内容作了适当的增减:补充了一些新内容,单位、符号一律采用法定计量单位,删去了一些相对较陈旧的内容。第1章增加了真空系统概述的内容;根据近几年的最新研究进展,金属真空蒸馏部分增加了粗钢、粗锂、粗硒、粗铋等的真空蒸馏内容;有色合金中间产品的真空蒸馏分离部分增加了锌锡、锌镍、锌铝合金的处理;调整了原第5章真空还原提取有色金属部分的结构,并增加了一些碱金属化合物和稀土金属化合物的金属热还原的内容;调整了原第6章高熔点金属的真空精炼及金属表面处理部分的结构,同时增加了真空技术在材料加工中的应用。

本书第2版由昆明理工大学戴永年、杨斌主编,具体编写人员如下:戴永年(第1~5章),李伟宏(第1章),杨斌(第2章、第3章),刘大春(第2章),杨部正(第3章),陈为亮(第4章、第6章、第7章),徐宝强(第1章、第5章、附录),钟晖(第5~7章),陈秀华(第7章)。

本书第2版的编写工作得到了国家重点基础研究发展计划项目课题(课题编号:2007CB616908)和NSFC-云南联合基金(项目编号:U0837604)的资助。同时,也得到了昆明理工大学材料与冶金工程学院、真空冶金国家工程实验室、中南大学真空冶金研究所、云南大学材料科学与工程学院以及云南省有色金属真空冶金重点实验室、昆明理工大学真空冶金及材料研究所的支持与帮助,特此表示感谢。

另外,感谢马文会、徐宝强、易惠华、曲涛、邓勇、刘媛媛、胡成林、姚耀春、秦博、熊恒、韩龙、郁青春在统稿过程中所付出的辛勤劳动。

书中难免会有疏漏和缺点,恳请读者继续对本书提出批评、指正。

编 者

2009年1月

第1版前言

《有色金属真空冶金》一书是根据冶金工业部高等学校“八五”教材出版规划,以及有色金属冶金专业的“有色金属真空冶金”课程教学大纲编写的。

书中简要地介绍真空技术基础,阐明真空冶金的基本原理,当前真空冶金在国内外应用和发展的情况。全书主要内容为:真空冶金的技术基础,包括真空中气体的性质,获得真空的各种泵和测量用的真空计;金属真空蒸馏原理及粗金属的真空精炼;有色合金中间产品真空蒸馏分离;矿石、精矿、烟尘等物料的真空处理;金属化合物在真空中还原;较难熔金属在真空中精炼和改变物体表面性质的处理。

现代冶金和材料领域日益广泛地使用真空冶金技术,以获得无污染或微污染、流程短、消耗少、金属回收高、成本低、经济效益好的生产方法;解决一些传统冶金中未解决的问题;生产许多种性能优良、有专门用途的新材料。真空冶金技术在许多冶金、材料生产中使用后,人们对它的认识在广度和深度方面逐渐加强,从而不断扩展其应用。

本书除作为高等学校冶金类专业学生的教材外,也可供生产、设计、研究和教学等方面参考。

此书由昆明理工大学冶金系真空冶金及材料研究所戴永年教授(1~4章及附录)和中南工业大学有色冶金系钟海云教授(5~6章)编写,由戴永年任主编。

限于作者的水平,书中难免疏漏和缺点,愿读者批评指正。

编 者

1997年8月

目 录

绪论	1
1 真空冶金的技术基础	4
1.1 稀薄气体的性质	4
1.1.1 真空度的量度	4
1.1.2 气体分子运动	5
1.1.3 气体分子自由程和真空度划分	6
1.1.4 气体分子与容器壁的碰撞	8
1.1.5 物质的蒸发速率 ω	8
1.1.6 固体物质对气体的吸附和解吸	9
1.2 真空系统概述	10
1.2.1 抽气过程的一些基本概念	11
1.2.2 真空系统的计算基础	14
1.2.3 典型的真空系统	16
1.3 真空泵及其选择	18
1.3.1 水环泵	19
1.3.2 活塞泵	19
1.3.3 旋片泵	19
1.3.4 罗茨泵	21
1.3.5 涡轮分子泵	22
1.3.6 蒸气喷射泵	23
1.3.7 油扩散泵	24
1.3.8 真空泵的组合	25
1.4 真空计	26
1.4.1 机械真空计	26
1.4.2 U形真空计	26
1.4.3 麦氏真空计	27
1.4.4 热真空计	28
1.4.5 电离真空计	29

1.5 真空系统漏气和检漏	31
1.5.1 系统的真空度不能保持的原因	31
1.5.2 漏气	31
1.5.3 检漏	32
参考文献	32
习题与思考题	32
2 金属真空蒸馏	34
2.1 基本原理	34
2.1.1 纯金属的蒸气压和蒸气分子结构	34
2.1.2 纯金属的蒸发速率	37
2.1.3 合金元素的蒸气压	42
2.1.4 合金真空蒸馏的分离判据及合金蒸气组成	45
2.1.5 粗金属各组分的蒸发量	46
2.1.6 金属蒸气的冷凝	48
2.1.7 粗金属真空蒸馏精炼的方法	50
2.2 粗锡真空精炼	53
2.2.1 真空蒸馏粗锡各元素的行为	54
2.2.2 粗锡真空蒸馏精炼实践	62
2.2.3 锡铅合金真空处理	64
2.3 粗铅真空精炼	68
2.3.1 粗铅真空精炼时各元素的分离	69
2.3.2 粗铅真空蒸馏的实践	73
2.4 粗镉真空精炼	76
2.4.1 前苏联的真空精炼镉	77
2.4.2 日本三日市冶炼厂的真空精炼镉	79
2.4.3 德国诺尔登电锌厂的镉真空蒸馏	79
2.4.4 其他方法	80
2.5 粗铟真空精炼	80
2.6 粗锂真空精炼	83
2.7 其他粗金属真空精炼	90
2.7.1 粗锌真空精炼	90
2.7.2 粗铋真空精炼	92
2.7.3 粗硒真空精炼	94
2.7.4 粗铊真空精炼	97
2.7.5 真空精炼粗金属的发展前景	99

参考文献	99
习题与思考题	100
3 有色合金中间产品的真空蒸馏分离	101
3.1 概述	101
3.2 锌基合金的真空蒸馏处理	101
3.2.1 银锌壳的处理	101
3.2.2 热镀锌渣的处理	106
3.2.3 硬锌处理	108
3.2.4 锌镉合金处理	110
3.2.5 锌锡合金处理	111
3.2.6 锌镍合金处理	114
3.2.7 锌铝合金处理	114
3.3 铅银合金的处理	115
3.3.1 真空蒸馏铅银合金的基本规律	115
3.3.2 真空蒸馏铅银合金的实践	117
3.4 铅锑合金的分离	118
3.4.1 铅锑合金的挥发性	118
3.4.2 Pb-Sb 合金蒸馏的实践	120
3.5 黄杂铜及铜的真空处理	122
3.5.1 铜中各成分的挥发性	122
3.5.2 真空蒸馏黄杂铜和粗铜	123
3.6 锰铁合金提锰	124
3.7 其他合金物料的处理	127
参考文献	127
习题与思考题	127
4 矿石及半产品的真空蒸馏	129
4.1 几种化合物的挥发性	129
4.1.1 氧化物的挥发性	129
4.1.2 硫化物的挥发性	129
4.1.3 氯化物的挥发性	134
4.1.4 碘化物的挥发性	137
4.2 含砷及含锑金精矿的真空处理	138
4.2.1 含砷金精矿的真空处理	138
4.2.2 金-锑矿和精矿的真空处理	140
4.3 硫化锑汞矿的真空分离	142

4.4 铅-锌-铜精矿及矿石的真空处理	145
4.4.1 铅-锌-铜精矿的真空处理	145
4.4.2 铜锌硫化矿的真空处理	146
4.4.3 含砷、锌、锡硫化铜精矿的真空处理	148
4.5 砷-钴矿的真空处理	149
4.6 含铅锌冰铜的真空处理	150
4.7 氧化物的真空处理	155
参考文献	156
习题与思考题	157
5 真空热还原提取有色金属	158
5.1 金属氧化物在真空中还原的热力学分析	158
5.1.1 金属氧化物在真空中的稳定性	158
5.1.2 金属氧化物的真空热还原	159
5.2 金属氧化物的真空碳热还原	160
5.2.1 难熔金属化合物的真空碳热还原	160
5.2.2 碱金属和碱土金属氧化物的真空碳热还原	165
5.2.3 有色重金属的真空碳热还原	166
5.3 有色金属化合物的真空金属热还原	170
5.3.1 难挥发性金属的真空金属热还原	170
5.3.2 挥发性金属的真空金属热还原	172
5.3.3 其他金属的真空金属热还原	176
5.4 其他金属的真空还原提取	178
参考文献	178
习题与思考题	179
6 真空熔炼与真空脱气	180
6.1 真空熔炼	180
6.1.1 真空电弧熔炼	180
6.1.2 电子束熔炼	183
6.1.3 其他熔炼方法	189
6.2 金属真空脱气	191
6.2.1 真空脱气过程的热力学条件	192
6.2.2 真空脱气的动力学分析	199
6.2.3 金属中溶解的气体对金属质量的影响	204
6.2.4 有色金属的真空脱气	204
参考文献	205

习题与思考题	205
7 真空技术在材料加工中的应用	206
7.1 真空烧结	206
7.1.1 金属粉末烧结的基本原理	206
7.1.2 金属钼的真空烧结精炼	212
7.2 真空热处理	215
7.2.1 真空气氛	215
7.2.2 真空热处理的特点	221
7.2.3 真空热处理炉	221
7.2.4 真空热处理实践	226
7.3 真空镀膜	230
7.3.1 真空蒸镀	230
7.3.2 溅射镀膜	238
7.3.3 离子镀膜	247
7.3.4 化学气相沉积镀膜	251
7.4 真空技术在其他方面的应用	254
7.4.1 真管制粉	254
7.4.2 真空电子束焊	255
7.4.3 真空钎焊	256
参考文献	256
习题与思考题	257
附录	258
附录 1 元素在不同压强下的沸点(K)	258
附录 2 二元合金(A-B)组分的活度系数 γ 与浓度 x_A 的关系	262

绪 论

1643 年托里拆利将装满水银的单口管倒至于水银槽中,确定大气压为 760mmHg ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$),管顶空端为“真空”。1654 年德国葛利克做了著名的“马德堡半球”实验,“真空”就步入人类社会。此后,真空在人类生产、生活中日益产生重要的作用,一系列新产品发明出来:炭丝白炽灯、热水保温瓶、X 射线管、二极管、三极管、蒸馏器……。

真空的应用与真空泵和真空计的发展相辅相成。最初,葛利克用活塞泵获得了可用的真空,以后在使用中发明了一系列的泵:水环泵、旋片泵、滑阀泵、罗茨泵等等,更方便地获得“真空”。分子泵、扩散泵、多级喷射泵等的出现,使真空度进一步提高。钛泵、冷凝泵既可达到高真空,又使系统内保持无油。到现在,各种各样的泵已经十分方便地让人们获得“真空”,容易应用“真空”了。

获得“真空”自然与测量“真空”分不开,真空计使人们知道达到了怎样的“真空程度”,一端封闭或两端都开口的 U 形管中装水银,成为简便可靠的粗真空测量仪器,但水银柱高在 1mm 以下的压力测定是由 1874 年麦克劳(H. McLeod)发明的真空计完成的,可测到肉眼不能分辨的 10^{-6} mmHg ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 的低压,故此计称为麦氏真空计。以后又出现热偶真空计、电阻真空计、电离真空计等一系列可测到高的或低的真空度的真空计,方便地指示给人们,达到了多高的真空度。

在真空泵、真空计的发明及真空技术应用的同时,由实验生产中总结归纳成的理论也在发展,它又指导着真空技术的深入、提高。1662 年波义耳提出的理想气体的压力 - 体积定律、1783 年伯努利(Daniel Bernoulli)的气体运动论、1802 年查理兹(J. A. Charles)的气体温度 - 体积定律、1895 年麦克斯韦(J. K. Maxwell)的气体分子速度分布律等,都在实践中起着重大的推动作用。

真空技术的发展、理论研究的深入,为现代科学技术起到了奠基和开路的作用。新的科学技术有许多方面都与真空技术结合在一起。真空中的放电和粒子运动是电子管、显像管、电子枪、电镜等的基础;现代粒子加速器,应用多台泵,创造高真空作业;研究人造卫星的环境模拟室(残余压力达 10^{-7} Pa)的应用,使人造卫星发射的失败率由 60% (1957 ~ 1964 年)降低到 8.5% (1984 年),越来越大的环境模拟室被建造起来,大的已达直径 61m;真空技术在半导体的制造中也具有重要的作用;拉单晶、掺杂等都必须真空中进行。

“真空”与人的生产、生活的关系日益广泛、深入。物质运输、保存贮藏、干燥脱水、绝缘、制冷、热处理、蒸发、镀膜……都需要真空,几乎人人都有在真空中生产的物品,工业、农业、医疗等许多方面也都广泛地应用真空技术。

冶金领域中应用真空技术,也就成为自然而然的发展结果。几千年来在大气中进行的冶金过程(常压冶金)对某些冶金问题解决得不好或不能解决,如钨的熔点高达 3410°C ,在空气中还未加热到此温度它已氧化,钛和一些其他金属在常压下不能、但可在真空中熔铸制成致密的金属锭。这些金属的特性(熔点高、强度大、高耐磨、耐腐蚀等等)因此得以充分利用。为了熔炼这些金属,目前世界上已建成的最大的电子束炉为 7500 ~ 12000kW。其温度达到 $10^3 \sim 10^4 \text{ K}$ 。稀有金属生产中广泛使用真空蒸馏、还原、烧结、区熔、提纯精炼的装置;真空中提纯金属可得到 7N

(99.99999%)的高纯铈、6N的超纯镓和锂,以及6N的超高纯铝。

几千年来的传统冶金技术的许多部分已适应不了现代科学技术的发展和人类社会需要,而被称为“夕阳工业”、“烟囱工业”,但是,能否设想会有人类不需要金属的日子来临?恰好相反,当前人类迫切需要品种繁多、数量更大、质量更优的金属和金属材料,都要由冶金、材料工业提供,问题在于传统冶金中有些技术污染环境,大量消耗能源,技术老化而流程冗长,原材料消耗量大,占用劳动力多,而不能适应社会发展的要求,应该认为,现在已是传统冶金工业迫切需要改造的时期。

真空冶金一出现,就显示出许多特点:非常明显地降低了对环境的污染,许多情况下没有废水和废渣,废气也极少;没有烟囱,生产流程短;消耗能源及原材料较少;金属回收率高;基建投资较少;易于机械化和自动化;最后归结为生产成本较低。

现今各种金属需要深度加工,以提供更多的产品,大幅度地增加经济效益和社会效益之时,真空冶金会起到重要的作用。而传统的冶金技术较多地停留在生产纯金属锭的状况,也需要改造。

真空冶金成为改造某些传统方法的有力手段之一,许多实际例子说明了这种情况。如传统的去除铅中的杂质锌是用氧化法,把锌变为氧化物或氯化物除去;新发展的真空冶金法则将锌蒸发出来,再冷凝成为金属锌,可再次加以利用。于是,真空脱锌法迅速在许多国家的冶炼厂中代替了氧化脱锌法。关于铅锡合金中铅和锡的分离,传统方法是氯化物电解法,它流程长、消耗多、成本高、污染重;真空冶金法是使铅-锡合金中的铅蒸发,再冷凝成铅,达到了分离铅和锡的目的,它具有流程短、消耗少、成本降低70%~80%、对环境无污染等特点,此方法显示出很大的进步,实验成功后几年内在各冶炼厂中替代了电解法。这些例子显示了真空冶金的特色,表明它有强大的生命力。

因此,真空冶金法在最近半个多世纪中得到迅速的发展。1905年皮拉尼(M. Von Pirani)研究电子束轰击固态金属加热熔炼。1920年前后,苏联研究成功钢包脱气。此后,各国都做了大量的真空冶金的研究工作。1923年德国研究真空感应熔炼。1935年克罗尔(W. J. Kroll)提出在真空中由铅里除锌并于1947年在工业上实现。1935年荷普金斯(Hopkings)研究水冷铜坩埚自耗真空电弧熔炼。1939年博尔(Van Arkel-de Boer)研究真空中碘化法提纯V、Nb、Ta、U、Cr、Th、Ti、Hf。

在有色金属冶炼中有些固体物料的处理也开始应用真空技术。前苏联研究含砷的金矿脱砷已经在工业中应用,还研究了含汞的锑精矿脱汞,低品位锑精矿富集。我国研究砷钴矿脱砷、多金属铜精矿分离杂质金属等等,经过试验表明真空处理是有效的。

粗金属的真空精炼及合金真空分离也得到研究或应用。粗铅、粗锡、粗锑、粗镉的真空精炼都已在工业上应用。粗锌、粗铋等的真空精炼已在研究。铅锡合金、铅锑合金、锌镉合金、铅银合金、锌铁合金……的真空分离有的已进入工业应用,有的在半工业实验阶段。

冶金半产品的真空处理,如炼铜炉渣处理以降低含铜,从含铅炉渣中提取铅锌;烟尘处理以分离金属,如从含铅锌的高炉烟尘提取铅锌,从含砷铅的炼锡烟尘分离砷等等,也是很有应用前景的。

真空冶金的理论和基本数据的研究也得到发展。金属及合金在真空中的挥发性、粗金属和合金的元素分离的可能性、过程的热力学和动力学规律、基本热力学数据的研究……已经进行,并不断得到充实。

由于真空冶金的历史很短,还不到一个世纪,许多问题还未及研究,特别是适于处理各种不同性质的物料的真空设备,及其品种、数量和基本理论都研究不多,需要大力发展,创造出更多的

设备以满足生产的需要。

真空冶金已经深入各种金属材料的研究、生产和加工领域,并已显示出重要的特性。可以预计,真空冶金进一步的发展,在理论研究、生产实践等任何一方面都将快速进步,涌现出新的成果,并推动冶金事业的发展。

1 真空冶金的技术基础

1.1 稀薄气体的性质

1.1.1 真空度的量度

真空冶金是指在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 个大气压) 以下的压强下进行的冶金过程。实际上所用的压强范围很宽, 高的为 10^4 Pa , 低的达到 10^{-3} Pa , 甚至还有更低的, 在这样的压强下, 气体十分稀薄。

不同科学家、不同国家习用了若干种方法衡量气体的稀薄程度, 即真空度或压强的不同单位, 这些单位以及它们相互间的关系示于表 1-1。

表 1-1 不同压强单位的关系 (n) ($1x = ny$)

$\begin{matrix} y \\ x \end{matrix}$	$\begin{matrix} \gamma \\ x \end{matrix}$	微巴或达因 /厘米 ² (dyn/cm ²)	巴 (bar)	托 (Torr)/毫米 汞柱 (mmHg)	工程大气压 (kgf/cm ²)	标准大气压 (atm)	帕 (Pa)/牛顿/米 ² (N/m ²)
微巴或达因 /厘米 ² (dyn/cm ²)	1	1	10^{-6}	7.5×10^{-4}	1.01×10^{-6}	9.8×10^{-7}	1×10^{-1}
巴 (bar)	10^6	10^6	1	750	1.01	9.8×10^{-1}	1×10^5
托 (Torr) /毫米汞柱 (mmHg)	1.33×10^3	1.33×10^3	1.33×10^{-3}	1	1.35×10^{-3}	1.31×10^{-3}	133.3
工程大气压 (kgf/cm ²)	9.8×10^5	9.8×10^5	9.8×10^{-1}	735	1	9.6×10^{-1}	9.8×10^4
标准大气压 (atm)	1.01×10^6	1.01×10^6	1.01	760	1.03	1	1.013×10^5
帕 (Pa)/牛顿 /米 ² (N/m ²)	10	10	10^{-5}	7.5×10^{-3}	1.10×10^{-5}	9.8×10^{-5}	1

帕 ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) 为国际单位, 也被定为国家法定单位。

标准大气压 (物理大气压), 定义为在 0°C 下水银密度为 13.595 g/cm^3 时, 等于 760 毫米汞柱高的压强。 $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

托 Torr 是以托里拆利 (Torricelli) 的名字命名的, 数值为 1 mmHg, 即等于 133.3 Pa。

巴 ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$) 是厘米·克·秒单位制中的压强单位, 在欧洲几个国家使用。

此外, 还有盖德 (Gaede) ($1 \text{ gd} = 10^{-3} \text{ N/m}^2 = 10^{-3} \text{ Pa}$)、皮茨 (Pieze) ($1 \text{ Pz} = 10^3 \text{ Pa}$) 等单位。

设真空度的百分数为 $\delta(\%)$, 若真空室中的压力为 $p(\text{Pa})$, 则:

$$\delta = [(1.013 \times 10^5 - p) / (1.013 \times 10^5)] \times 100\%$$

可见, 真空度高则压力小。

1.1.2 气体分子运动

气体中有大量分子,它们在不断地运动着。

对任何物质来说,1mol 的物质都有相同的分子数 N_A ,即阿伏加德罗数(Avogadro number)。

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$$

气体在标准状态(101.33kPa,273.15K)的摩尔体积是22.4L,则可得 1cm^3 气体中的分子数 n 为:

$$n = 6.023 \times 10^{23} / (22.4 \times 1000) = 2.687 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$$

通常将此数称为洛希密特数(Loschmidt number)。

气体的体积受温度 T 和压力 p 的影响而变化,气体分子密度 n 也在变。应用理想气体方程式可以对体积为 V 、质量为 W 以及摩尔质量为 M 的气体求取单位体积内的分子数 n 为:

$$n = \frac{W}{M} \cdot \frac{N_A}{V} \quad (1-1)$$

$$pV = n \cdot \frac{V}{N_A} RT \quad (1-2)$$

$$n = \frac{pN_A}{RT} \quad (1-3)$$

代入气体常数 R 的值:

$$n = \frac{6.023 \times 10^{23}}{8.314 \times 10^6} \cdot \frac{p}{T} = 7.248 \times 10^{16} p/T$$

由此可得 $T=273.15\text{K}$ 的 $n-p$ 关系:

p/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-6}
n/cm^{-3}	2.687×10^{19}	3.535×10^{16}	3.545×10^8

可见在 1cm^3 体积中于 $1.33 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 的高真空中仍有3.5亿个气体分子。

气体分子之间的距离 $L(\text{cm})$ 为:

$$L = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \quad (1-4)$$

$$L = 2.4 \times 10^{-6} \sqrt[3]{T/p} \quad (1-5)$$

$T=273.15\text{K}$ 时有:

p/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-7}
L/cm	2.8×10^{-7}	3.0×10^{-6}	3.0×10^{-3}

分子间距比分子直径 d (约 10^{-8}cm) 大,达 $10^1 \sim 10^5$ 倍,故分子有广阔的运动空间。

气体分子在不断地运动,运动的速度与每个分子的质量和分子的温度有关,麦克斯韦从理论上得到气体分子运动的速度分布律,由于气体中的分子是以不同的速度在运动,它得到分子速度的三种表达式:

(1)最可几速度 v_B ,气体中具有此种速度的分子数最多,其值为:

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.28 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-6)$$

(2)算术平均速度 $\bar{v}$,为各分子速度的平均值:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \cdots + v_N}{N} \quad (1-7)$$

(3) 方均根速度 $\sqrt{v^2}$, 为气体分子中各种速度平方的平均值的平方根:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_N^2}{N}}$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.578 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-8)$$

这三种速度的大小顺序为:

$$\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_B$$

以 v_B 为单位, 则有:

$$\bar{v} = 1.128 v_B$$

$$\sqrt{v^2} = 1.225 v_B$$

研究具体问题时选用哪一种速度, 决定于分子速度在所研究的过程中起的作用。当分子速度的一次方起主要作用时, 例如研究气体流动时则用 $\bar{v}$; 在分子速度的平方起主要作用时, 如讨论分子运动则用 $\sqrt{v^2}$ 。

三种速度中都有 $\sqrt{\frac{T}{M}}$, 为气体分子热运动的结果, 它与 T 和 M 有关, 如表1-2中所列 $\sqrt{v^2}$ 值。

表1-2 $\sqrt{v^2}$ 与 T 、 M 的关系

气体 M		H ₂ 2	N ₂ 28	O ₂ 32	Hg 200
$\sqrt{v^2}/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	0℃	1838	493	461	184
	20℃	1904	511	478	191

可见, 相对分子质量越小, 分子速度越大, 升高温度可提高分子速度。

1.1.3 气体分子自由程和真空度划分

空间中气体分子数量很多, 都以相当高的速度在运动, 分子之间就发生碰撞, 使气体分子不能沿直线长距离运动, 就像“停留”在原地; 此外, 碰撞中双方发生能量交换。

一个分子连续两次碰撞之间移动的距离称作“自由程”, 在此距离内分子自由运动, 没有碰撞发生。众多分子的自由程平均值为“平均自由程”, 用 $\bar{\lambda}$ 表示。

气体分子自由程由气体分子速度 v 和分子间的碰撞次数来确定。若气体分子直径为 d , 半径为 r , 分子密度为 n , 它运动时就要和半径为 $2r$ 、长度为 l 的圆筒中的分子相撞(见图1-1), 在单位时间内平均碰撞数 $\bar{Z}$ 为:

$$\bar{Z} = \pi(2r)^2 l n = \pi d^2 l n$$

分子移动 l 距离, 碰撞了 $\bar{Z}$ 次, 则平均自由程为:

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{\bar{Z}} = (\pi d^2 n)^{-1}$$

由于圆筒中的分子都在运动, 碰撞次数将大于 $\bar{Z}$ 次, 考虑这样的因素后得:

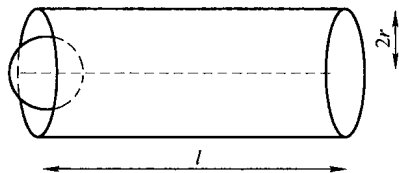


图1-1 气体在圆筒中运动的示意图

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (1-9)$$

将 $P = nkT$ 代入,得:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

$$\bar{\lambda} = 2.33 \times 10^{-20} \times \frac{T}{d^2 p_{(\text{Torr})}} = 3.11 \times 10^{-18} \times \frac{T}{d^2 p_{(\text{Pa})}}$$

式中, $\bar{\lambda}$ 单位为 cm。

对于空气在 20℃ 时:

$$\bar{\lambda} = 5 \times 10^{-3} / p_{(\text{Torr})} = 0.66 / p_{(\text{Pa})}$$

或

$$p \bar{\lambda} = K$$

K 为常数,对于一定的气体,压强由 p_1 变到 p_2 ,相应的分子密度为 n_1 和 n_2 ,则有:

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

空气在室温下的 $\bar{\lambda} - p$ 的数值可以计算得到:

p/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-1}	1.33×10^{-4}
$\bar{\lambda}/\text{cm}$	7×10^{-6}	5×10^{-3}	5	5×10^3

数据表明,压强下降, $\bar{\lambda}$ 增大,当 p 为 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 时 $\bar{\lambda}$ 为 50m; p 若降到 $1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 时 $\bar{\lambda}$ 为 50km,变化很大,这说明,分子要连续发生两次碰撞需要移动 50km 的距离。

关于 $\bar{\lambda}$ 与温度的关系,肖节伦德(Sutherland)经过实验得到:

$$\bar{\lambda}_T = \bar{\lambda}_\infty \cdot \frac{T}{C + T} \quad (1-10)$$

式中, $\bar{\lambda}_\infty$ 为未考虑温度影响时计算得到的 $\bar{\lambda}$, T K 时 $\bar{\lambda}$ 之值为 $\bar{\lambda}_T$; C 为肖节伦德常数。一些气体的 C 值列于表 1-3。

表 1-3 一些气体的 C 值

气体	H ₂	N ₂	O ₂	空气	He	Ar	Hg	H ₂ O	CO	CO ₂
C	76	112	132	113	79	169	942	600	100	273

A、B 两种气体混合后的平均自由程为:

$$\bar{\lambda}_A = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n_A d_A^2 + \pi n_B d_{A-B}^2 \sqrt{1 + \frac{m_A}{m_B}}} \quad (1-11)$$

$$\bar{\lambda}_B = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n_B d_B^2 + \pi n_A d_{A-B}^2 \sqrt{1 + \frac{m_B}{m_A}}} \quad (1-12)$$

式中, m_A 和 m_B 分别为气体 A 和 B 的单个分子的质量; d_{A-B} 是两种分子的平均直径。

气体分子在平均自由程中持续的时间 t 为:

$$t = \bar{\lambda} / l$$

若干种气体的 t 值从 $0.97 \times 10^{-10} \text{s}$ 至 $2.1 \times 10^{-10} \text{s}$ 不等。

气体分子之间会发生碰撞,气体也与容器壁碰撞,碰撞中二者产生了物质和能量交换,这使得碰撞显得重要。

两种碰撞以何者为主,视 $\bar{\lambda}$ 和容器的有效尺寸 D 而定。如图 1-2 所示。