

水和蒸汽的热力学性质

М.П. 烏卡洛維奇

科学出版社

53.812
487(6)

水和蒸汽的热力学性质

第 六 版

M. II. 烏卡洛維奇 著

北京航空学院 307 教研室譯

科 学 出 版 社

М. П. ВУКАЛОВИЧ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА

Государственное научно-
техническое издательство
машиностроительной литературы
Москва 1958

內 容 簡 介

本书系根据 М. П. 烏卡洛維奇所著“Термодинамические свойства воды и водяного пара”一书的第六版譯出的。原书用俄、英、德、法四种文字出版。

本书提供的水、饱和蒸汽和过热蒸汽的热力学性质的数据，是根据新的状态方程而得到的，这些方程是参照现代最可靠的实验资料建立的。在研究范围方面，温度扩展到 1000°C，压力扩展到 1000 绝对大气压。

本书简要地叙述了作为建立新的状态方程基础的“结合理论”的实质，同时，对书中各表也作了说明。

本书可作为高等院校热工专业的教学参考书，也可供热工方面科学研究人员和工程技术人员使用。

水和蒸汽的热力学性质

М. П. 烏卡洛維奇 著
北京航空学院 307 教研室译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1964 年 12 月第 一 版 开本：787×1092 1/18
1964 年 12 月第一次印刷 印张：10 7/9 插图：6
印数：0001—4,200 字数：219,000

统一书号：15031·144
本社书号：2921·15

定价：[科六] 3.90 元

本书附图三张，另装口袋·随书发行

序

現代热力工程的发展水平, 要求掌握有关水和蒸汽在很高压力和很高温度下的热力学性质的可靠数据。

考虑到这一情况, 在第四次和第五次国际蒸汽表会议上通过了特别的决议, 要求广泛开展实验研究工作, 以获得水和蒸汽在下列范围内的热力学性质: 压力达到 800—1000 绝对大气压, 温度达到 1000°C。可是目前所有的大量而可靠的实验资料, 还未能全部包括上述参数范围。因此, 要建立在一定的温度和压力间隔内的超高温下的水和蒸汽表时, 就必须采取实验数据的外推法。这种外推法, 只有根据理论导出的状态方程, 而此方程又能很好地描述所有的精确实验数据时, 才能给出可靠的结果。

这样的方程, 是根据研究出来的实际气体的分子结合理论得到的。

按这一方程计算出来的热力学参数和相应的实验数据进行比较表明, 直到最高压力和温度, 其差值都在实验误差的范围内。

根据上述情况, 苏联国立机器制造科技出版社和德意志民主共和国国家技术出版社共同决定用俄、德、英、法四种文字再版“水和蒸汽的热力学性质”一书。

本书承德意志民主共和国德累斯顿交通工学院的工程博士 N. 伊尔斯纳尔教授和他的同事们翻译成德、英、法文, 进行技术校订, 和设计绘制所附的三张状态图。

所有对本书的意见和询问, 可寄至以下地址:

СССР, Москва, Третьяковский пр. 1, Машгиз;

VEB Verlag Technik, Berlin, Oranienburger Straße 13/14, DDR.

М. П. 烏卡洛維奇

目 录

zk430/12

序.....	v
緒論.....	1
I. 实际气体的結合理論.....	7
基本原理.....	7
实际气体混合气的自由能.....	10
实际气体混合气的热力学平衡条件.....	12
实际气体的状态方程.....	16
单原子气体的一般关系式.....	18
多原子气体的方程.....	20
实际气体的比热.....	23
II. 干飽和蒸汽和沸騰水的热力学关系	26
水(表 III 的說明)	26
比容.....	27
焓.....	28
熵.....	28
飽和綫上的飽和蒸汽和沸騰水(表 I 和表 II 的說明).....	28
飽和綫上压力和温度的关系式.....	29
沸騰水的焓.....	30
干飽和蒸汽的焓.....	31
干飽和蒸汽和沸騰水的比容.....	32
沸騰水和干飽和蒸汽的熵.....	32
III. 过热蒸汽(表 III 的說明)	34
状态方程.....	34
焓.....	35
熵.....	36
IV. 能量和压力的計量单位及其換算关系.....	37
表.....	39

表中所用各量的符号和单位·····	41
表 I. 饱和状态(按温度排列)·····	42
表 II. 饱和状态(按压力排列)·····	50
表 III. 水和过热蒸汽·····	56
中外人名对照表·····	190
附图	
莫里耳 ($i-s$) 图	
$t-s$ 图	
$t-i$ 图	

緒 論

随着新的更完善的动力装置的运用,动力工程的发展需要通晓在高的、超高的压力和温度下的水和蒸汽的热力学性质,并且需要根据最新科研成果的合乎标准的资料所制成的蒸汽表和图。

最近几十年来,苏联和其他好些国家,为研究蒸汽的热力学性质进行了大量的工作。为了协调各国所进行的实验工作,以及为了选定最可靠的实验数据,在 1929 至 1956 年间,召开了五次关于蒸汽性质的国际性会议。

第一次会议于 1929 年七月在伦敦、第二次于 1930 年六月在柏林、第三次于 1934 年九月在华盛顿举行。

到 1934 年,各国都已完成了研究水和蒸汽的热力学性质的基本实验工作。

在德国¹⁾得出了关于水和蒸汽比热的丰富的实验资料,其压力高达 200 绝对大气压²⁾,温度高达 450°C。

在美国,研究了 p, v, t 的关系式,压力达 360 绝对大气压,温度达 460°C。

在英国,研究了焦耳-汤姆逊效应。在捷克斯洛伐克,利用节流法确定了压力到 400 绝对大气压、温度到 550°C 的焓值。

在这三次国际蒸汽会议上,都仔细地分析了当时已有的实验数据,从而编制了水和蒸汽热力学性质的基点表格,这就是所谓骨架表。表上的每一个数值,都附有相应的容许误差,容许误差值的确定是根据实验的精确度估计的。

这骨架表在 1934 年举行的第三次国际会议上得到批准。虽然这表需要大大地修订和扩充,可是直到现在,许多国家在编制蒸汽表时仍以此表为基础。

第三次国际蒸汽表会议以后,出版了英国卡兰达尔、美国基南和凯斯,以及德国科赫的蒸汽表。

第四次和第五次蒸汽表会议分别于 1954 年九月在费拉德尔非亚、和 1956 年七月在伦敦举行。这两次会议进行了纲领性的研究,会上主要注意到已进行的和拟议中的研究工作、研究方法的选定、以及某些实验设备的建立等问题。会上还特别注意

1) 这项基本研究工作是由莫里耳进行的,他在 1906 年发表了他的第一个蒸汽表,范围在 20 绝对大气压以内。稍前,他还提出了 $i-s$ 图。在 1920 年的莫里耳第二版蒸汽表中,所包括的数据已达到临界点。

2) 本书所用的绝对大气压是指工程大气压(1 绝对大气压 = 1 公斤/厘米²)。

到測量單位的問題,并決定推薦下列測量單位:

1. 能量單位——絕對焦耳,
2. 壓力單位——巴,
3. 溫度單位—— $^{\circ}\text{C}$ (國際溫標).

雖然在蒸汽熱力學性質的實驗研究工作方面,以及在豐富實驗數據方面都取得了巨大的成就,但是關於建立蒸汽的一般理論的問題,在這些會議上卻沒有研討。

當時缺少蒸汽的一般熱力學理論,如果有了這樣的理論,就可以以骨架表為基礎,將現有的數據擴展到比研究過的更為廣泛的狀態區域里去;這理論也可以使我們更有把握來正確選擇最可靠的數據。

由於缺少蒸汽的一般熱力學理論,使當時科學家們認為只能局限於用實驗方法研究蒸汽的熱力學規律。

從 1930 年起,在蘇聯的動力工程中,高參數蒸汽開始占有愈來愈重要的地位。由於應用高參數蒸汽所獲得的經濟效益,促使蘇聯的動力專家們致力於應用高參數蒸汽。然而,高參數蒸汽在技術上的應用,要求在實驗上和理論上對它的性質作詳細的研究。

因此,以捷爾仁斯基命名的全蘇熱工研究所(ВТИ),對蒸汽的性質進行了綜合的研究。所獲得水和蒸汽比熱的數據,其範圍達到壓力 300 絕對大氣壓,溫度 600°C ,以及 p, v, t 關係的數據,其範圍達到壓力 300 絕對大氣壓,溫度 550°C 。

與此同時,莫斯科動力學院(МЭИ)的熱工理論基礎教研室也進行了實驗研究工作。B. A. 基里林和 B. H. 祖巴列夫、Л. И. 魯勉柴夫一起,在按基里林所制定的方法而工作的實驗設備上,研究了蒸汽的 p, v, t 三個狀態參數的關係,其範圍達到壓力 1000 絕對大氣壓,溫度 650°C 。由於這些數據的精確度高,以及所研究的壓力和溫度的範圍廣,因此在這方面遠遠地超過了以前所有的工作。

在莫斯科動力學院, A. E. 謝德林也進行了測定蒸汽比熱的實驗,壓力高達 500 絕對大氣壓,溫度達 650°C 。這些實驗後來由 Л. С. 拉斯卡佐夫繼續進行。

為了建立研究實際氣體物理性質的熱力學方法,25 年來,莫斯科動力學院進行了巨大的理論研究工作。這一工作最初由 М. П. 烏卡洛維奇單獨進行,之後,自 1938 年起,И. И. 諾維柯夫也參加了這一工作。

現在簡要地說明進行這些研究工作的要領:

為了能夠應用理論來研究物質的物理性質,必須採取這樣的觀點,即根據物質結構的概念,能夠推导出壓力、容積和溫度之間的關係,也就是建立一個狀態方程,以及找出比熱和狀態參數之間的關係式。如果狀態方程和比熱已經得出,那麼理論

的应用就有了广阔园地。

因此,为了能广泛地应用研究物质物理性质的热力学方法,必须具有合理地研究出来的关于状态方程和比热的理论。

应当指出,玻耳兹曼和吉布斯所创立的统计力学,包含了建立实际气体理论、特别是解决状态方程问题的全部要点。但是要把统计力学应用到实际气体的理论上去,还存在着数学上的巨大困难,因此,只有在乌尔谢尔的研究结果于1927年发表以后,这一理论工作才开展起来,后来藉迈耶和波哥留波夫(1937—1945年)的理论而臻完善,这理论说明了实际气体的全部基本性质,并导出了实际气体的一般状态方程。

虽然迈耶-波哥留波夫方程是实际气体最普遍的状态方程,可是由于系数的计算过于复杂,实际上不能应用。因此,上述这方程在目前只具有纯理论的意义。

在迈耶-波哥留波夫理论的同一时期,М. П. 乌卡洛维奇和 И. И. 诺维柯夫发展了实际气体的结合理论。

必须指出,这个理论按其物理内容来说,和迈耶-波哥留波夫理论并无矛盾。

根据结合理论,得出了实际气体的状态方程,和确定气体性质的其余热力学参数的表达式,这些参数是:内能、比热、熵和焓。

应用所得的有关蒸汽的一般关系式,使我们得以建立蒸汽的热力学理论,以这一理论为基础,М. П. 乌卡洛维奇教授编制了苏联的第一个蒸汽热力学性质表,在1940年由苏联科学院出版。此后由于水和蒸汽热力学性质研究的理论和新实验数据的继续发展,在1946至1955年间,使此表有可能作了四次的修订和再版。下列同志参加了上述各版,以及现在这一版的表和图的计算和编制工作:

技术科学副博士 В. С. 西列茨基副教授, 科学研究员、技术科学副博士 В. Н. 季莫费耶夫, 副研究员、技术科学副博士 В. В. 章波夫, 技术科学副博士 Э. Э. 什皮利拉英副教授, 技术科学副博士 Л. З. 鲁姆希斯基副教授和 С. А. 列米佐夫助教。

随着蒸汽初始参数不断提高, 动力工程日益要求对水和蒸汽的热力学性质作更深入更广泛的研究。

美国国家标准局 N. 沃斯邦和他的同事们, 在1939年完成了精确确定饱和曲线上的状态参数的工作。

在英国, 发表了用节流法确定蒸汽焓值的实验结果, 这实验原先是由卡兰达尔和伊革顿进行的。在这个实验中, 确定的焓值所包括的压力、温度范围达到225绝对大气压和600°C。

在美国, 肯尼迪进行了 p, v, t 关系的研究, 压力达到2550绝对大气压, 温度达到1000°C。

因此,現今已积累了有关水和蒸汽热力学性质的新的实验数据,所包括压力和温度的范围已很广阔。这就具备了条件,对 1934 年第三次国际会议上所制订的骨架表进行修订,以改进精确度,减少容许误差,并扩展到更高的温度范围。

到 1956 年为止,世界上有些国家出版了蒸汽表和 $i-s$ 图的新版,其中压力和温度的最大值有了很大的扩展。

表 1 列出各国最近出版的蒸汽表中压力和温度的最大值。为了便于比较,应当指出,1934 年第三次国际会议制订的骨架表的最大值是:温度 $t = 550^{\circ}\text{C}$,压力 $p = 300$ 绝对大气压。

表 1 各国蒸汽表中压力和温度的最大值

国	家	发表年度	$t^{\circ}\text{C}$	p 绝对大气压
苏联,全苏热工研究所表		1956	750	400
苏联,莫斯科动力学院表		1955	700	300
英	国	1949	538	225
西	德	1956	800	300
德意志民主共和国		1955	700	300
美	国	1943	870	387
瑞	典	1953	650	306
日	本	1955	700	340

这些表的扩展,一方面是应用了一些新的实验数据,更主要的则是借助于经验公式的外推。但因外推法并不能够保证精确度,所以由此而得的上述这些蒸汽表上的数值,就不能认为是完全可靠的。

1956 年在伦敦举行的第五次国际蒸汽会议上,认为必需准备比现有的骨架表更新的、范围更广的骨架表;同时还计划在最近几年内为世界各国建立统一的蒸汽表。

考虑到这些决定,作者继续分析了全部已有的实验数据,并继续探究了实际气体的结合理论。B. B. 章波夫也协同参与了这一工作。

这一工作的结果是得到一个状态方程,这个方程已考虑了由多至五个分子结合而成的复合体,这方程十分精确地描述了包括高温高压时的现有的可靠实验数据。

根据所得的状态方程、以及其余热力学参数的分析式和表达式,编制了现在的蒸汽热力学性质表,压力到 1000 绝对大气压,温度到 1000°C 。

表 2 和表 3 列出了根据状态方程计算出来的比容和焓的数值,以及这些值和实验数据的比较。

根据编制本蒸汽表时所引资料的比较,可以看出,几乎在整个表中所列实验数值的区域里,数值是彼此接近的。但是在外推区域里,就失去这种一致性了。全苏热

表2 根据作者所提出的状态方程计算所得的比容值,和B. A. 基里林,
Л. И. 鲁勉柴夫,及B. H. 祖巴列夫所得的实验数据的比较

p 绝对大气压	v_1 厘米 ³ /克	v_2 厘米 ³ /克	δ %	p 绝对大气压	v_1 厘米 ³ /克	v_2 厘米 ³ /克	δ %
$t = 410^\circ\text{C}$				$t = 450^\circ\text{C}$			
167.99	14.31	14.30	-0.07	139.46	20.73	20.66	-0.3
204.82	10.53	10.54	+0.09	226.10	10.95	10.96	+0.09
253.86	6.940	6.941	+0.014	296.08	7.132	7.138	+0.08
300.46	4.303	4.300	-0.07	369.04	4.589	4.600	+0.24
353.28	2.553	2.554	+0.04	448.80	3.032	3.031	-0.03
505.09	1.827	1.835	+0.4	524.28	2.408	2.407	-0.04
$t = 500^\circ\text{C}$				$t = 600^\circ\text{C}$			
151.10	21.10	21.10	0.00	167.97	22.50	22.49	-0.04
202.48	14.91	14.91	0.00	262.24	13.64	13.65	+0.07
307.29	8.639	8.642	+0.03	351.76	9.644	9.657	+0.13
416.03	5.446	5.459	+0.24	396.67	8.928	8.911	+0.16
487.00	4.190	4.203	+0.31	441.38	7.230	7.265	+0.5
522.18	3.744	3.746	+0.05	485.28	6.455	6.466	+0.17
$t = 620^\circ\text{C}$				$t = 650^\circ\text{C}$			
180.13	21.45	21.48	+0.04	171.03	23.80	23.74	-0.25
211.53	17.95	18.01	+0.3	209.05	19.11	19.12	+0.05
252.12	14.75	14.80	+0.3	250.16	15.67	15.69	+0.12
310.43	11.65	11.66	+0.08	302.14	12.68	12.71	+0.24
365.12	9.654	9.644	-0.10	351.14	10.68	10.70	+0.18
				494.38	7.153	7.153	0.00

注: v_1 ——计算值; v_2 ——实验测定值。

表3 根据状态方程计算出来的焓值,和哈符里契克与米斯柯夫斯基,以及
卡兰达尔与伊革顿所得焓的实验数据的比较

温 度 $^\circ\text{C}$	压 力, 绝 对 大 气 压						
	100	150	200	250	300	350	400
400	740.2	712.5	676.1	622.6	525.5	478.5	463.8
	740.2	711.8	675.1	—	—	—	—
	739.8	712.1	676.0	623.0	525.8	478.6	464.1
450	774.5	755.2	733.5	708.3	677.9	644.5	607.3
	774.7	754.8	731.4	—	—	—	—
	774.7	754.8	732.7	707.8	677.7	644.2	607.0
500	806.0	791.3	775.4	758.3	739.8	719.6	698.6
	805.8	790.6	773.3	—	—	—	—
	806.1	791.0	775.0	757.8	738.2	719.4	698.7
550	836.1	824.4	812.0	798.9	—	—	—
	835.6	823.0	809.5	—	—	—	—
	836.3	824.1	809.4	798.2	784.4	770.3	758.0
600	—	—	—	—	—	—	—
	865.2	855.2	844.4	—	—	—	—
	865.8	855.6	845.3	834.8	824.1	813.2	—

注: 表中第一行数值,是哈符里契克与米斯柯夫斯基所给出的实验数据,第二行是卡兰达尔与伊革顿的实验数据,第三行是用作者提出的状态方程计算出来的数据。

工研究所的蒸汽表和美国的蒸汽表上所列的焓值，在高温和高压区域里的分歧特别大，而在现在的表上所列的这一区域里的焓值，却总是位于全苏热工研究所和美国的蒸汽表上的数值之间。

这种分歧向科学研究工作者提出了紧迫的任务，必须在理论上和实验上，对这一区域里的蒸汽的热力学性质进行综合的研究。

根据这种情况，在苏联对确定高参数蒸汽的焓、比热、导热系数和粘度的实验研究工作，仍在继续进行。与此同时，蒸汽的基本热力学理论，也在继续发展中。

I. 实际气体的結合理論

基 本 原 理

結合理論的基本原理如下：

1.

气体分子的結合是一个基本的經常进行着的分子过程，是气体在一切状态下所固有的。

2.

結合就是由两个、三个、四个或更多的单个的气体分子合成集体或复合体。

3.

气体分子間的相互作用力(范德瓦尔斯力)是結合的主要原因。因为这种相互作用的能量与使原子和分子化合的能量比較起来是很小的，可以认为这种因結合作用形成的复合体或复合质点是由一些单个分子聚集起来的。这就是說，由单个分子組成复合质点时，单个分子里的原子并不发生重新排列，其結果只是分子彼此简单地結合成为复合质点；而且，結合成复合质点的单个分子仍保持着原来的結構和性質。

所以，对于气体分子的結合，可以理解为两个或更多的分子简单地机械地結合成一个复合质点，它具有独立的气体质点的意义，但仅仅具有一个大分子的某些性質。

至于形成复合质点的机理，可以认为是由相当数目的分子(不少于三个)的碰撞所引起的。在碰撞时，一部分分子結合成为比較稳定的质点，而其余的分子就接收了在这个結合过程中所释放出来的多余的移动动能。应当指出，上述理論具有热力学的性質，因此形成复合质点的动力学並沒有多大意义，对最后的結論也沒有任何影响，重要的只是結合作用的这一事实，也就是实际气体的分子确实能結合成为复合质点或复合体。

4.

假設由結合作用形成的那些复合質点,其作用象独立的气体質点一样,也就是在它們和簡單分子之間存在着热力学平衡。因而它們具有同样的移动动能,这动能等于 $\frac{3}{2} kT$ 。

因此,复合作用中所形成的复合質点應該具有一定的稳定性和持續性(即有限的生存時間),而且这生存時間总是远远地超过分子簡單碰撞的持續時間(而且超过好多倍)。

复合質点具有稳定性的原因在于:形成复合質点的单个分子間的結合能等于(或大于)两个分子相互作用的位能 U_0 , U_0 相应于 $U(r)$ 曲綫上的极小点,这里,

$$-U_0 \approx kT_k.$$

由此可見,温度低于临界值时,复合質点中的单个分子的結合能量可能大于热运动的能量,这就决定了复合質点的相对稳定性。此外,必須注意,在含有許多分子的大質点中,每一个簡單分子的結合能要大于 U_0 ,并可能达到 $6U_0$ 。

5.

由結合作用形成的某种复合質点(例如由两个簡單分子所組成的双分子或分子偶質点),就其整体來說,我們可以象对待遵守所有已知的气体定律的普通气体那样来进行研究。

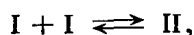
在这个前提下,每一实际气体(因而也就是有結合作用的气体)都是作为几种气体的混合物来研究的,这些气体的質点相应地是一些单个的分子(气体 I),双分子复合而成的集体(气体 II),三分子复合而成的集体(气体 III)等等。

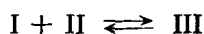
6.

上述气体处在持續的相互作用中,其結果是气体的相互轉变:一些較复杂的質点分裂成較簡單的質点,而另一些又結合成較复杂的質点。例如,双分子复合質点分裂成为单个的分子,而单个的分子又結合成为分子偶等等。

当系統处于平衡状态时,气体中任意一种質点因为分裂而減少的数目,恰好为另一些气体的較簡單質点的結合所补偿。

在这些气体中所进行的过程,是和气体間进行的可逆化学反应相类似的,这种反应可用符号表示如下:





等等。

反应式 $I + I \rightleftharpoons II$ 表示气体 I 的分子(即由单个分子所组成的气体)相互结合而成气体 II 的分子,而气体 II 的分子又分裂成为气体 I 的分子。新结合分子偶的数目恰好等于分裂的数目。

将质量作用定律应用于所有的这些反应,就可以确定每种气体的浓度。在上述理论中,可以应用类似于以化学平衡理论为基础的计算方法。

7.

上述理论考虑到各个复合体之间的相互作用:不是把气体 I, II, III 等等看作理想气体,而是看作范德瓦尔斯气体,即服从范德瓦尔斯方程的气体。

可以认为组成气体 I, II, III 等是足够精确地服从范德瓦尔斯方程的。因此,对于这样的实际气体,即由范德瓦尔斯气体彼此“化学地”相互作用着的混合气体来说,就不满足最简单形式的范德瓦尔斯方程,因为这一最简单的方程形式只对 I, II, III 等组成气体才是正确的。

组成气体或组成气体 I, II, III 等是被看作范德瓦尔斯气体的。这是基于如下情况:正如多次提到的,在实际气体中分子间的相互作用有两种形式,即“简单”碰撞与“复杂”碰撞。在“简单”碰撞中,碰撞分子并不结合成复合体,而在“复杂”碰撞中,发生碰撞的部分分子结合成一个质点,在结合过程中所释放出来的能量,就为那些参加碰撞,但没有组成复合体的分子所接收。例如,有三个分子参加“复杂”碰撞,其中的两个结合成双分子,而第三个分子仍保持着自由状态,并且接收了剩余的动能。(也可能发生这样的情形:在复杂碰撞时释放出来的能量,消耗于激发分子的内部运动上。)

显然,在研究结合理论时,除了必须考虑形成复合体的复杂碰撞外,同时也必须考虑简单碰撞。这可由下述看清楚,如果可以忽略复合体的形成,即忽略复杂碰撞时,那么每一种实际气体的状态方程都应当转化为范德瓦尔斯方程。所谓复杂碰撞,至少应有三个分子参加碰撞。因此,如果只考虑三个、四个以及更多的分子的复杂碰撞而忽略两个分子的简单碰撞显然是不正确的。

只考虑复杂碰撞而忽略分子的简单碰撞,特别是两个分子的碰撞,在极限情况下,永远不能导出范德瓦尔斯方程,而该方程是应当能由任何实际气体的正确制定的状态方程转变出来的。

应当指出,范德瓦尔斯导出了第一个而且是最有根据的结合气体的状态方程,他

把克拉貝隆方程沒有引用的有关結合作用的項,引入到自己的方程中,由此可見,他考虑了簡單碰撞。

将分子間的相互作用机械地区分为簡單碰撞与复杂碰撞(其意义如上所述),并由此而建立实际气体的状态方程可望比应用統計力学的方法要容易些。統計力学的方法是从分子系統中的各种能量状态出发,而不加区别地同时考虑簡單碰撞与复杂碰撞。因此,可以认为这两种方法在基本上是等同的。但是,統計力学的方法是完全正确的,而另一种方法只是近似的。

当假定組元气体 I, II, III 等是范德瓦尔斯气体时,这假定只能认为是近似的。这个假定符合分子簡單碰撞的某些特殊情况,即每一瞬間只有两个质点发生碰撞,而不論质点属于那种气体(I 与 I, 或 I 与 II, 或 II 与 II, 等等)。这种近似的准确度,正象計算結果与实验数据的比較所表明的,在許多情况下是十分令人滿意的。

8.

上述理論适用于单原子气体以及多原子气体。

实际气体混合气的自由能

为了簡化全部計算,我們假定結合作用只形成双分子或分子偶。这个限制并不违反原則,却大大地簡化了全部計算,并且也說明了把这些計算推广到較高級結合作用上去的方法。于是,实际气体就只是两种气体 I 和 II 的混合物,在平衡时每种气体的质点数目分別是 N_1 和 N_2 。

两种范德瓦尔斯气体的混合气的自由能是

$$F = F_{ig_1} + F_{ig_2} + \frac{N_1^2}{V} (b_{01}kT - a_{01}) + \frac{N_2^2}{V} (b_{02}kT - a_{02}) + \frac{2N_1N_2}{V} (b_{012}kT - a_{012}), \quad (1)$$

式中:

V 表示某一任意給定的容积,其中有 N 个质点;

k 是玻耳茲曼常数;

a_{01} 和 b_{01} 是气体 I 的一个分子的范德瓦尔斯常数;

a_{02} 和 b_{02} 是气体 II 的一个分子的范德瓦尔斯常数;

a_{012} 和 b_{012} 是气体 I 和气体 II 的混合气的一个质点的范德瓦尔斯常数。

F_{ig_1} 和 F_{ig_2} 表示在理想状况下气体 I 和 II 的自由能:

$$F_{ig} = -NkT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T),$$

式中 $f(T)$ 是温度的函数。

根据 $\sqrt{a_0}$ 和 b_0 的相加定律:

$$\left. \begin{aligned} b_{02} &= b_{01} + b_{01} = 2b_{01}; \\ a_{02} &= (\sqrt{a_{01}} + \sqrt{a_{01}})^2 = 4a_{01}; \\ b_{012} &= \frac{b_{01} + b_{02}}{2} = \frac{3}{2} b_{01}; \\ a_{012} &= \sqrt{a_{01}a_{02}} = 2a_{01}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

于是,由两种范德瓦尔斯气体 I 和 II 所组成的混合气的自由能为(略去了 a_0 和 b_0 中的脚注“1”):

$$\begin{aligned} F &= F_{ig_1} + F_{ig_2} + \frac{N_1^2}{V} (b_0 kT - a_0) + \frac{N_2^2}{V} (2b_0 kT - 4a_0) + \\ &+ \frac{2N_1 N_2}{V} \left(\frac{3}{2} b_0 kT - 2a_0 \right). \end{aligned} \quad (3)$$

应用方程

$$N_1 + 2N_2 = N, \quad (4)$$

式中 N 是单个分子的总数(等于不发生结合作用时的分子总数), (3) 式可写成下列形式:

$$F = F_{ig_1} + F_{ig_2} + \frac{b_0 kT}{V} (N_1^2 + 3N_1 N_2 + 2N_2^2) - \frac{a_0}{V} (N_1^2 + 4N_1 N_2 + 4N_2^2)$$

或

$$F = F_{ig_1} + F_{ig_2} + \frac{b_0 kT}{V} (N_1 + N_2)(N_1 + 2N_2) - \frac{a_0}{V} (N_1 + 2N_2)^2.$$

最后,得到

$$F = F_{ig_1} + F_{ig_2} + kT(N_1 + N_2) \frac{b_0 N}{V} + \frac{a_0 N^2}{V}, \quad (5)$$

而理想气体的自由能是

$$F_{ig} = -NkT \ln \frac{eV}{N} - Nf(T). \quad (6)$$

无论气体 I 或 II 的函数 $f(T)$ 可由对两种气体都适用的均匀分布定律来确定。根据这个定律:

$$f(T) = NU_0 - Nc_v T \ln T + N\gamma T, \quad (7)$$

式中

U_0 是给定气体的组元分子或复合体的全部质点的平衡位能;