

高等学校教学参考书

# 真实气体与 气液相变

余守宪 编

人民教育出版社

0.46

7.6

本书是高等工业学校普通物理学课外读物之一。内容主要包括真实气体和气液相变两部分，介绍有关基本理论知识及其应用。

本书主要供高等工业学校一、二年级学生作为普通物理课程的课外读物，也可供教师或其他有关读者参考。

## 真实气体与气液相变

余守先 编

人民教育出版社出版（北京景山东街）

人民教育出版社印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13012·053 开本 787×1092<sup>1/2</sup> 印张 2<sup>10/16</sup>

字数 55,000 印数 7001—57,000 定价 (5) 洋0.24

1964年12月第1版 1977年12月北京第3次印刷

# 目 录

序言	v
一 真实气体	1
§ 1 分子力	1
§ 2 理想气体状态方程的偏差	7
§ 3 范德瓦耳斯状态方程	12
§ 4 范德瓦耳斯方程与真实气体等温线	19
§ 5 真实气体的内能 焦耳-汤姆孙实验	27
§ 6 焦耳-汤姆孙效应的初等理论	36
二 气-液相变	47
§ 7 汽化和液化 饱和蒸气	47
§ 8 气相液相间的等温转变与平衡共存	51
§ 9 克拉珀龙-克劳修斯方程 蒸气压方程	55
§ 10 液滴与气泡的形成 过饱和蒸气与过热液体	57
§ 11 气液等温线 临界点	64
§ 12 范德瓦耳斯等温线 对应态定理	68

# 一 真实气体

## §1 分子力

在普通物理学課程中，我們知道，当溫度不太低(和室溫比較)和压强不太高(和大气压比較)时，也就是說，当气体密度比較小的时候，真实气体近似地遵守理想气体的定律。理想气体的定律主要有两个。其一，对于分子量为  $\mu$ ，质量为  $M$  的理想气体，压强  $p$ 、体积  $V$  和絕對溫度  $T$  三个状态参量之間的关系式是

$$pV = \frac{M}{\mu}RT. \quad (1)$$

式中  $R$  是普适气体恒量。上式叫做理想气体状态方程，亦称克拉珀龙方程。其二，一定质量的理想气体的內能只与溫度有关，而与体积或压强无关。

不过，随着实验技术的改进，特别是由于高压气体和低温气体的研究，人們发现，在低温、高压时，真实气体的情况与理想气体定律相差甚大。关于理想气体定律的偏差情形留待以后再讲。从分子运动論的观点来看，发生偏差的原因是在低温、高压的情况下，分子力不能忽略不計。

我們知道，当气体密度小时，气体分子之間的平均距离大，分子間的相互作用不显著。因此，可以忽略分子本身所占有的体积和分子間的相互吸引力，把气体看成是許許多多不規則地自由运动着的彈性分子小球的集合，并用这种理想气

体的分子模型来解释理想气体定律。但是当气体的密度增大时，气体分子之间的平均距离减小，分子之间的相互作用就不能略去不计。因此理想气体的分子模型就不适用了。事实上，在温度较低压强较高时，气体要凝结为液体。显然，这种凝结过程是由于分子相互吸引的结果。由此可见，要深入了解真实气体的性质以及气体转变为液体的规律，应该对分子力的性质及其作用有一定的认识。下面，我们介绍关于分子力的一些初步概念和知识。

从许多简单的事实就可以得到关于分子力的定性的概念。当两个分子比较接近时，分子力为引力；当两个分子非常靠近时，分子力变为斥力。例如，拉伸固体所以须加外力是由于分子间的引力，而固体不易压缩则是由于分子间的斥力。

根据现代分子结构的知识，知道分子是由原子组成的，而原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的。带负电的电子绕核运动，形成电子云。由此可见，真实气体的分子是一个构造复杂的带电系统，分子间的作用力主要是由于带电粒子之间的静电力。（值得指出，分子间的万有引力极为微弱，完全可以略去不计。运动电荷之间的磁力一般也比它们之间的电力小得多，也可以略去不计。）分子力还与电子在分子内运动的规律有关，因此，深入说明分子力必然要牵涉到原子物理和量子力学的知识。这里我们只对分子力的一些起因和特点作粗浅的解释。先说明分子之间的引力。

与分子的距离比分子的线度大得多的地方，分子内全部负电荷的影响和位于分子内某一点的一个带负电的点电荷等效。这个带负电的点电荷所在的点，称为这个分子的负电荷

中心。同样，分子内全部正电荷也有一个中心。在正电荷中心与负电荷中心不相重合的情形下，每个分子可以看成一对相距很近的异号等值点电荷所组成的系统，称为分子的等效电偶极子，而从负点电荷指向正点电荷的方向则称为等效电偶极子的指向。当有外电场时，某个分子所受电场力的作用也可以看成该分子的等效电偶极子所受的作用。

正、负电荷中心不相重合的分子(例如  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等分子)称为极性分子(或有极分子)。两个极性分子之间的相互作用，可以近似地看成两个等效电偶极子之间的相互作用。图1表示两个相隔一定距离的电偶极子。由于异号电荷相吸、同号电荷相斥，这两个电偶极子的指向都要转动，使得两个电偶极子的指向趋于一致。于是，异号电荷之间的吸引力将胜过同号电荷之间的排斥力，因而两个分子之间有净吸引力。这种作用通常称为偶极-偶极相互作用。上



图1 两个等效电偶极子的指向趋于一致，从而相互吸引

面的讨论没有考虑分子热运动的影响。实际上，分子的热运动要使等效电偶极子的指向趋于杂乱，但是两个电偶极子的指向仍有趋于平行一致的倾向。即：两个电偶极子指向间夹角为锐角的机会多于夹角为钝角的机会，夹角较小的机会多于夹角较大的机会。平均说来，两个分子之间仍然有净吸引力。

正、负电荷中心彼此重合的分子(例如  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等分子)称为非极性分子(或无极分子)。当气体中有极

性分子时,在极性分子的静电力作用下,非极性分子的正、负电荷中心也会被拉开(称为极化),而与极性分子相互吸引(正像小纸片被带电体吸引那样)。在极性分子的影响下,非极性分子发生的这种极化作用,称为诱导作用。极性分子之间也因彼此引起极化而产生附加的相互吸引作用,不过这种吸引作用比偶极-偶极相互作用为弱。

两个非极性分子也能因静电相互作用而彼此吸引,这种吸引力的起因可以粗浅地解释如下(图2):虽然每一分子内

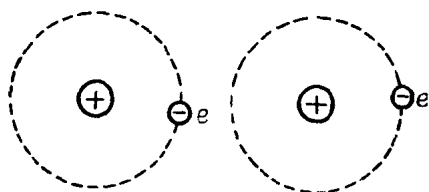


图2 瞬时电偶极子的相互作用

电子云的中心与正电荷的中心相重合,但在电子运动的过程中,每一瞬时,负电荷的中心与正电荷中心并不重合,

因而出现所谓瞬时的等效电偶极子。由于瞬时电偶极子的相互作用,两个分子内电子的运动可以相互影响而产生彼此同步(“合拍”)的运动,这时,两个瞬时电偶极子更加频繁地出现指向一致并相互吸引的状态,这样就引起净吸引力。这种吸引力一般称为范德瓦耳斯力,因为范德瓦耳斯在研究真实气体状态方程时首先引进这种分子力的概念(也有把分子间的各种不同起因的引力统称为范德瓦耳斯力的)。范德瓦耳斯力比有极分子之间的引力小得多。根据理论推算,范德瓦耳斯力与分子间的距离的七次方成反比,即随着分子间距离的增大而迅速地减小,当距离增大到2倍时,分子间的引力就减小到  $\frac{1}{2^7} = \frac{1}{128}$ 。这种分子力比较微弱,以氧分子为例,当两

个分子相距約为  $4 \times 10^{-8}$  [厘米] 时, 引力不过約  $10^{-6}$  [达因].

上面簡述了分子引力的一些起因. 应该指出, 只有当分子間距离比較小的时候 (大致在  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  [厘米] 左右), 引力才比較显著.

当两个分子接近到它們的电子云相互重叠时, 就要产生一种相互排斥的力. 这时, 帶正电荷的原子核之間以及两个分子的电子云之間都要发生相互排斥的作用, 排斥作用胜过了异号电之間的引力作用. 当分子繼續接近时, 排斥力的增长比吸引力的增长快得多, 淨排斥力就急剧地增长. 这种斥力的存在已为实验所证实 (例如液体不易压缩就是很好的证据).

在一些简单的情形下, 分子之間的相互作用力可以近似地用下列半經驗公式表示:

$$f = \frac{C_1}{r^m} - \frac{C_2}{r^n} \quad (m > n),$$

式中  $C_1$ 、 $C_2$  为两个取正值的比例系数. 上式右边第一項是正的, 代表斥力; 第二項是負的, 代表引力. 对范德瓦耳斯力來說,  $n=7$  ( $n$  一般是介于 4 到 7 之間的数),  $m$  比  $n$  大 ( $m$  是介于 9 到 13 之間的数). 由于  $m > n$ , 故当分子間距离很近时, 分子間的斥力占优势 (第一項大于第二項的絕對值); 在距离稍远时, 分子間的引力占优势 (第二項絕對值大于第一項). 由于斥力随距离的变化比引力的变化快得多, 所以, 在距离很近时可以略去引力項, 而在距离較远时可以略去斥力項. 其次, 不論斥力或引力都随距离增大而急剧减小, 所以它們都是所謂短程力, 可以认为它們都具有一定的有效作用距离 (当然



为力程), 超出有效作用距离时, 作用力实际上可以忽略. 最后, 因为  $m > n$ , 所以斥力的力程比引力的力程更短.

图 3 表示分子间的作用力随两个分子质心之间的距离  $r$  而变化的情况. 在一定的距离  $d$  处, 引力和斥力彼此抵消, 合力为零. ( $d$  值可由条件  $f = \frac{C_1}{d^m} - \frac{C_2}{d^n} = 0$  求出) 这一距离可以称为平衡距离. 在平衡距离  $d$  以内, 即当  $r < d$  时, 分子力表现为强大的斥力. 在平衡距离  $d$  以外, 即当  $r > d$  时, 分子力表现为引力. 距离再远些, 分子引力就迅速地趋于零. 当分子彼此接近到质心间距离开始小于  $d$  时, 斥力增长得极为急速, 这时, 强大的斥力就要使两个分子好像

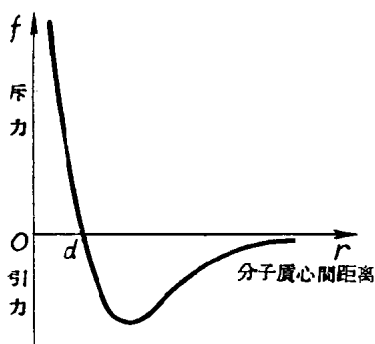


图 3 分子力随距离变化的示意图 受到一次弹性碰撞然后彼此飞开. 因此, 可以把  $d$  值看成是分子的有效直径. 不过, 当两个分子相互靠攏的速度不同时, 分子质心间所能达到的最小距离也略有不同, 而并不严格地等于  $d$ , 因此, 把  $d$  值看成是分子的有效直径只是近似地正确的假定.

综上所述, 我们可以得到下述结论: 考虑到分子之间的引力和斥力作用, 我们可以近似地认为气体的分子是具有一定的有效直径  $d$  (即斥力的力程) 的弹性球, 当弹性球质心间的距离在分子引力的有效作用距离 (引力的力程) 以内时, 分子力为引力. 这种气体分子模型反映了各种分子力的共同特

性，因而比理想气体的分子模型更能正确地反映客观实际。以后我们会看到，可以利用这一模型相当满意地解释真实气体的各种性质和规律。真实气体的这种分子模型可以简称为相互吸引的弹性球分子模型，或称范德瓦耳斯的气体的分子模型，因为实际上它是范德瓦耳斯在研究中提出的。通常把想像成完全满足范德瓦耳斯的分子模型的气体，叫做范德瓦耳斯气体。

下节中我们用范德瓦耳斯的气体的分子模型，初步分析理想气体状态方程的偏差。

## §2 理想气体状态方程的偏差

我们从一些实验事实出发，说明理想气体状态方程的偏差情况，并初步分析偏差的原因。

按照理想气体状态方程(1)，在恒定温度下，一定质量的气体，其压强与体积的乘积  $pV$  为恒量而与压强  $p$  的量值无关(玻意耳-马略特定律)。这时在  $p-V$  图上画出的等温线是等轴双曲线，与实验事实并不一致。

下面以氮气为例，具体说明大多数较难液化的气体不完全遵守理想气体状态方程的情况。表1中列出，在温度为  $0^{\circ}\text{C}$ 、压强为1[大气压]下体积恰为1[升]的氮气的  $pV$  值与压强  $p$  的关系。按照玻意耳-马略特定律，在任何压强下，上述氮气的  $pV$  值都应该保持恒量：1[大气压][升]。而我们从表1看到，在  $0^{\circ}\text{C}$  下，1[大气压]到100[大气压]之间，玻意耳-马略特定律的推论和实验结果相差不大(约为1%)，但是当压强增加到500—1000[大气压]时，偏差就变得很大了，在1000[大

气压]下，偏差竟达到100%。其它气体也大体如此。下面，从气体分子运动論的观点，对发生偏差的原因作初步分析。

表1 在0°C时，不同的压强 $p$ 下，氮气的 $pV$ 值

压强 $p$ [大气压]	1	100	200	500	1000
$pV$ [大气压][升]	1.000	0.994	1.048	1.390	2.069

根据許多实验，可以估計气体分子的半径。例如氮气分子的半径 $r \approx 1.5 \times 10^{-8}$ [厘米]。因此，每个氮气分子(看作球形)本身的体积

$$v_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 14 \times 10^{-24}[\text{厘米}]^3,$$

而1[克分子]氮气的分子总数等于阿伏伽德罗数 $N_0 = 6.025 \times 10^{23}$ [克分子] $^{-1}$ ，故1[克分子]氮气分子本身的总体积

$$V_1 = 6.025 \times 10^{23} \times 14 \times 10^{-24} \approx 8.4[\text{厘米}]^3.$$

但在标准状态下，1[克分子]氮气所占的体积約为 $22.4 \times 10^3$ [厘米] $^3$ 。由此可見，分子本身体积的总和約等于标准状态下气体体积的万分之三。如果压强增加到100[大气压]，由表1可見，这时玻意耳-馬略特定律仍能近似适用，故气体的体积約縮小到224[厘米] $^3$ 。在这情形下，分子本身的总体积約占气体体积的百分之三。这时，分子本身的体积已不能忽略。又由于各分子之間的平均距离已經減小了，分子之間相互吸引力也不能忽略。因此，理想气体的分子模型已經不能完全适用。不过，玻意耳-馬略特定律的偏差毕竟不大。当压强增加到1000[大气压]时，表1所列实验数值表明，氮气的体积約縮小到原来数值的 $\frac{1}{500}$ 。在这情形下，分子本身的总体积約

占气体体积的百分之十五，分子間的平均距离就更小了。显然，理想气体的分子模型已經不能适用，玻意耳-馬略特定律发生很大的偏差是完全可以理解的。

在深入研究問題之前，先用比較粗淺的概念来解釋一些实验事实将有助于抓住問題的物理实质。下面根据相互吸引的彈性球分子模型，定性地解釋理想气体状态方程的偏差。引起偏差的原因有两个。第一个原因是分子之間的引力。当气体被压缩时，分子間平均距离縮短，分子間引力的影响变大，气体的体积就要在分子引力的作用下进一步縮小。因此，在一定溫度下，当压强增加时，气体的体积要比玻意耳-馬略特定律所給出的数值为小。也就是說，气体的  $pV$  值随压强  $p$  的增大而减小。第二个原因是分子本身的体积。当气体被压缩到分子本身的体积不容忽視时，容器內气体分子間可以被压缩的空間与气体体积之比要随压强的增加而不断减小。因此，把气体压缩到一定体积所需的压强應該大于玻意耳-馬略特定律所給出的压强，也就是說，气体的  $pV$  值要变大。这一情况反映了分子之間的斥力。

我們看到，分子之間的引力和分子本身的体积这两个因素的影响是相反的。在一定溫度和一定压强下，由于考虑了分子之間的引力，气体的体积要比看作理想气体时为小，即真实气体  $pV$  值小于理想气体的  $pV$  值。分子本身体积的影响则与之相反，由于考虑了分子本身的体积，一定溫度和一定压强下气体的体积要比看作理想气体时为大，即真实气体的  $pV$  值大于理想气体的  $pV$  值。上面讲过，分子斥力的有效作用距离(力程)小于引力的有效作用距离。由此可見，在室溫下，对

于中等密度的气体,分子引力的影响是主要的,因此,  $pV$  值应该随压强的增大而减小;对于高密度的气体,分子体积的影响就起主要作用,因此,  $pV$  值应该随压强增加而变大. 这是和一般的实验结果相符的. 表 1 中关于氮气的数据说明:(1)温度为  $0^{\circ}\text{C}$ , 压强在 1[大气压]到 100[大气压] 范围时,氮气的  $pV$  值随压强增大而减小,这显然是由于分子间引力起主要作用;(2)当压强进一步增大时,  $pV$  值逐渐增大,这是表明,当可被压缩的空间减小到一定程度时,分子本身占有体积的影响就要压倒分子之间引力的影响而跃居主要地位.

图 4、5、6 中画出了在高压下,真实气体的  $pV$  值随压强  $p$

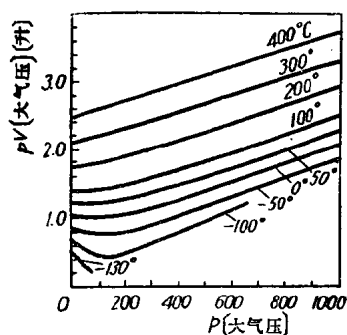


图 4 在高压下氮的  $pV-p$  等温线

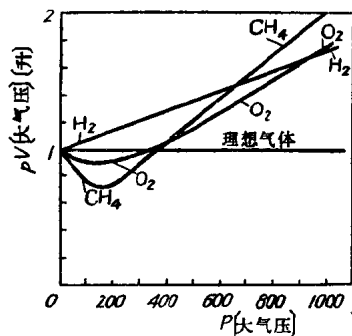


图 5 在高压下几种气体的  $pV-p$  等温线 ( $0^{\circ}\text{C}$ )

而变化的不同恒定温度的  $pV-p$  等温线. 理想气体的等温线族,在  $pV-p$  图上应该是一系列与  $p$  轴平行的直线(图 7). 但是,大多数真实气体(参看图 5, 6 之例)在室温附近时,如压强开始增加,  $pV$  值就逐渐减小,如压强继续增加,  $pV$  值经过一个最小值后就逐渐增加以致超过理想气体的  $pV$  值. 这种情形和我们上面所分析的氮气的情形相同. 我们还注意到(图

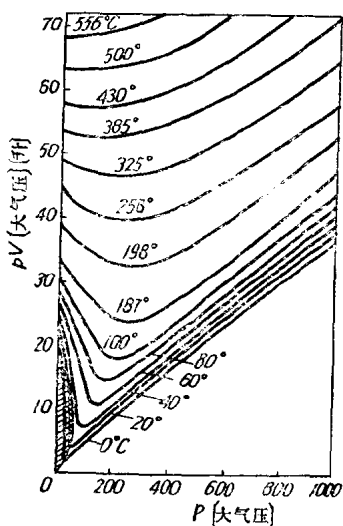


图 6 在高压下二氧化碳的  $pV-p$  等温线

6), 在室温附近二氧化碳气体的  $pV-p$  等温线的弯曲程度特别显著, 和理想气体状态方程偏差比较大。一般地说, 对于比较容易液化的气体(二氧化碳、二氧化硫、氨

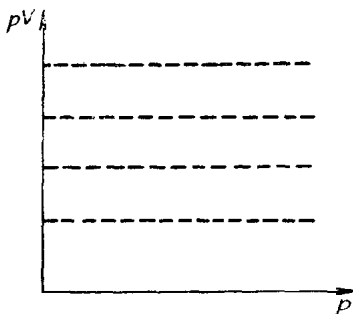


图 7 理想气体的  $pV-p$  等温线

气、氯气等), 在室温下, 当压强为 1[大气压]时, 玻意耳-马略特定律的偏差已达到 2—3%。这是因为容易液化的气体的分子引力较强。因此, 这类气体在不太大的压强下, 与理想气体定律的偏差就相当显著了。

氢气和氦气(这是两种最难液化的气体), 在室温下的情形比较特殊。如图 5 所示, 在  $0^{\circ}\text{C}$  下氢气中的  $pV$  值随压强的增加而单调地增大(氦气也如此)。这是由于氢气分子(以及氦气分子)之间的引力很弱, 因此, 在室温下, 甚至在很低的压强时, 分子本身的体积的影响就已经超过分子引力的影响而成为主导的因素了。但是, 在很低的温度下(氢约在  $-170^{\circ}\text{C}$  以下, 氦约在  $-258^{\circ}\text{C}$  以下), 氢气和氦气的  $pV-p$  曲线也像一

般气体在室温附近那样出现最低点。另一方面，在较高的温度下，氮气的  $pV-p$  等温线也像室温下的氢气和氦气那样，显示出  $pV$  值随压强  $p$  的增加而单调增加的情形（见图 5）；这是因为温度愈高，分子碰撞愈频繁，所以温度升高时，分子本身的体积的影响增大。

上面，我們通过对实验曲线的粗浅分析，说明了在不同的温度和压强范围内，对于不同的气体，分子引力和分子体积这两个起着相反作用的因素的综合表现是不同的。为了深入地说明真实气体不遵守理想气体定律的情况，必须对理想气体的状态方程进行必要的改正，只有这样，才能更精确地反映真实气体状态参量变化的规律。

### §3 范德瓦耳斯状态方程

十九世纪中叶以来，由于高压和低温技术的推动，人们积累了大量实验资料，并在此基础上，对理想气体状态方程进行了修正，使其更能反映真实气体的性质。到目前为止，人们所提出的非理想气体状态方程至少已在 150 个以上。这些非理想气体状态方程大体可分两类。第一类是在考虑了物质结构的基础上推导出来的，其特点是形式较简单，物理意义比较清楚，具有一定的普遍性和概括性，只用少数几个半经验的参量就能得到具有一定精确度的结果，应用比较便利。第二类是为数极多的各种经验的和半经验的状态方程，这些方程在特定的温度和压强范围内能给出精确度较高的结果，但一般计算繁复，不便应用。

1873 年，范德瓦耳斯在前人研究的基础上，针对理想气

体状态方程的偏差,引进了两个修正項,提出了一个适用于真实气体的状态方程,称为范德瓦耳斯方程。

这一方程比較簡單,并且在一定程度上說明了真实气体的許多性质,得出在較高的溫度和压强范圍內与各种气体实验数据大致符合的結果。此外,在一定程度上它还能說明气相和液相的相互轉变以至液体的一些性质。

范德瓦耳斯的主要貢獻,在于揭露了真实气体的性质之所以与理想气体有出入,是由于設想理想气体时忽略了气体分子本身的体积和分子之間的引力。他利用相互吸引的彈性分子球作为真实气体的分子模型,解釋了真实气体状态参量的变化規律。下面比較詳細地說明两个修正項并导出范德瓦耳斯方程。

为簡便計,我們先对 1[克分子]理想气体状态方程  $pV_0 = RT$  进行修正,这里  $V_0$  代表 1[克分子]气体的体积,称为克分子体积。

**分子本身的体积所引起的修正** 我們已經指出,当气体被压缩到分子本身体积不容忽視的情况下,一定压强下气体的体积要比玻意耳-馬略特定律所給出的数值大。由于在理想气体的分子模型中我們把分子看成是沒有体积的质点,所以方程  $pV_0 = RT$  中的  $V_0$  应该理解为每个分子可以自由活动的空間的体积(即气体分子之間可被压缩空間的体积,或称自由体积)。对于理想气体來說,这就是容器的体积  $V_0$ 。当考虑到分子本身的体积时,每个分子可以自由活动的空間不再是容器的体积  $V_0$ ,而要从  $V_0$  中减去一个反映气体分子占有体积的修正量  $b$ ,因此,应该把上式中的  $V_0$  换成  $V_0 - b$ ,把 1



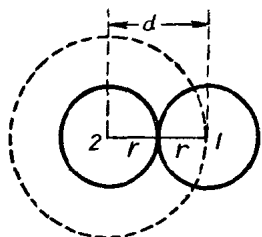
[克分子]气体的状态方程修正为:

$$p(V_0 - b) = RT. \quad (2)$$

式中修正量  $b$  可用实验方法测定. 在上式中, 令  $p \rightarrow \infty$ , 则克分子体积  $V_0$  趋于极限值  $b$ , 因此, 修正量  $b$  可以理解成 1 [克分子] 处于最紧密状态时的气体体积. 从理论上可以推导出  $b$  的值, 约等于 1 [克分子] 气体内所有分子体积总和的四倍.

为明确  $b$  的物理意义起见, 下面给出一个比较直观的粗略估计(较严密的数学推导可参看捷米里亚捷夫著: 物质的分子运动论 § 6).

如果我们假设分子是半径为  $r$  的弹性球, 则当两个半径均为  $r$  的分子相碰时, 它们质心间的最短距离  $d = 2r$ . (如图 8 所示) 可以把第一个分子设想为位于其球心处的一个质点,



这个质点不可能进入以第二个分子的中心为球心且半径为  $2r$  的球形禁区之内. 这球形禁区的体积等于  $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ , 即

分子体积的 8 倍. 这样, 任一个分子中心,

都不能进入其余  $(N-1)$  个分子 ( $N$  是分子

总数) 的禁区里去, 这些禁区的总体积应该等于  $8(N-1) \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ , 即

$8N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$  (因为  $N \gg 1$ ), 亦即各分子体积总和的 8 倍. 初看起来, 似乎修

正量  $b$  应等于分子体积总和的 8 倍. 不难看出, 这样的估计是偏高的. 我们要注意到, 不论某个分子向什么方向运动, 对于分子碰撞来说, 都只有朝向分子速度方向的一半是禁区. 因此, 有效禁区的体积不是分子总体积的 8 倍而是 4 倍. 由此可知, 修正量  $b$  应等于 1 [克分子] 气体内所有分子体积总和的 4 倍. 在上面的讨论中没有考虑两个以上的分子相碰撞的情形, 因为除非气体密度特别大, 一般地说两个以上分子的碰撞是罕见的, 故可以忽略.

由 §2 得知 1 [克分子] 氮气分子体积总和约为  $8.4$  [厘米]<sup>3</sup>,