

## 物态变化

### § 4.1 相与相变

**相:**指的是热学系统中物理性质均匀的部分, 一个相与其他部分之间有一定的分界面隔离开来。例如冰和水的混合物中, 因为冰和水的物理性质不同, 故为不同的相, 但它们的化学成份相同。一种化学成分称为“一元”, 因此冰水混合物称为单元二相系, 而水和酒精的混合物就是二元单相系。

**相变:**不同相之间的相互转变称为相变。

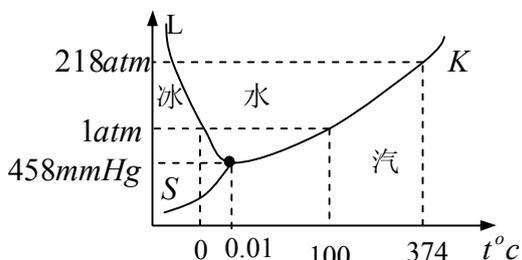
相变特点: 伴随物态的变化; 要吸收或放出的热量。

相变潜热: 相变时吸收或放出的热量统称相变潜热。

$$l = (u_2 - u_1) + p(V_2 - V_1)$$

$(u_2 - u_1)$  称为内潜热,  $p(V_2 - V_1)$  称为外潜热。

**三相图:**将同一种物质的汽化曲线 OK、熔解曲线(熔点随外界压强的变化关系)OL、升华曲线(固体上饱和气压随温度的变化关系)OS 同时画在 P-T 图上, 我们就能标出固、液、气三态存在的区域, 这称为三相图。每条曲线对应着两态平衡共存的情况。三条曲线的交点 O, 对应三态平衡共存的状态, 称为三相点。



如下图为水的三相图。水的水相点 O 是水、冰、水蒸气平衡共存的状态, 其饱和水汽压  $P_s = 4.58 \text{ mmHg}$ 、温度  $T = 273.16 \text{ K}$  或  $0.01^\circ\text{C}$ , 这是国际温标规定的基本固定点。因为水的三相点是唯一的, 不像冰点和汽点那样会随外界压强的变化而变化。

**例** 如图 4-1-1 所示的 P-T 图线中, 表示了一定质量某种物质的不同物相所存在的区域。下面有关这种物质的几个说明中, 哪些是正确的? ( )

- A. 当  $T > T_{\text{三相点}}$  时, 可以存在升华现象
- B. 在凝固过程中体积增大
- C. 当  $T > T_{\text{临界点}}$  时, 可以存在沸腾现象
- D. 当  $p < p_{\text{三相点}}$  时, 它是一种稳定的液体
- E. 以上说法都不对

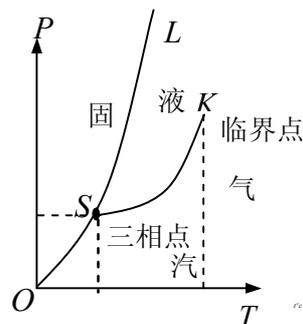


图 4.1.1

**分析:**将液体和固体上方的饱和汽压随温度变化的曲线 SK, 升华曲线 SO, 以及熔点随温度变化的熔化曲线 SL, 同时画在 P-T 图上(图 2-1-1), 我们就能标出固、液、汽三态存在的区域; 每条曲线对应着两态平衡共存的情况, 三根曲线的交点 S, 对应着三态平衡共存的唯一状态, 称为三相点, 图线叫三相图。

当  $T > T_{\text{三相点}}$  时, 这种物质从固态必须经过液态才能变化为汽态, 所以选项 A 不正确。在凝固过程中, 看固态和液态之间的 SL 曲线, 它们的熔点随压强的增加而升高, 熔化过程中体积是膨胀的, 凝固过程中体积是细小的, 与水的反常膨胀不同, 所以选项 B 也不正确, 当

$T > T_{\text{临界点}}$  时, 这种物质不可能以液体存在, 不论压强多大, 它总不能凝结为液相, 所以不存在在沸腾现象, 临界点的温度已高于任何情况下的沸点温度。选项 C 也不正确。当  $p < p_{\text{三相点}}$  时, 这种物质只有固态与汽态而不是一种稳定的液体。选项 D 也不正确。

解:选项 E 正确。

点评 这是一道考查对物质三态变化的综合题, 通过三相图, 认识三态之间的变化和三相点与临界点的物理意义。

#### § 4. 2 气液相变

物质由液态转变为气态叫汽化, 由气态转化为液态的过程叫液化。在一定压强下, 单位质量液体变为同温度气体时所吸收的热量称为汽化热, 一般用  $L$  表示; 相应的一定压强下, 单位质量的气体凝结为同温度液体时所放出的热量称为凝结热, 数值也是  $L$ , 在汽化和凝结过程中, 吸收或放出的热量为

$$Q = mL$$

##### 4. 2、1、液体的汽化

液体的汽化有蒸发和沸腾两种不同的形式。蒸发是发生在液体表面的汽化过程, 在任何温度下都可以进行。沸腾是整个液体内部发生汽化过程, 只在沸点下才能进行。

###### ①蒸发

从微观上看, 蒸发就是液体分子从液面跑出来的过程。分子从液面跑出来时, 需要克服液体表面层中分子的引力做功, 所以只有那些热运动动能较大的分子可以跑出来。如果不吸热, 就会使液体中剩余分子的平均动能减小, 温度降低。另一方面蒸气分子不断地返回到液体中去, 凝结成液体。因此液体分子蒸发的数量, 是液体分子跑出液面的数量, 减少蒸气分子进入液面的数量。

对于液面敞开的情况, 影响蒸发快慢的因素, 主要有以下三种: 一是液面的表面积, 二是温度, 三是液面上的通风情况。在液面敞开的情况下, 液体会不断蒸发, 直到液体全部转变为蒸起为止。

在密闭的容器中, 随着蒸发的不断进行, 容器内蒸汽的密度不断增大, 这时返回液体中的蒸气分子数也不断增多, 直到单位时间内跑出液面的分子数与返回液面的分子数相等时, 宏观上看蒸发现象就停止了。这时液面上的蒸气与液体保持动态平衡, 此时的蒸气叫做饱和蒸气, 它的压强叫饱和蒸气压。

饱和气压与液体的种类有关, 在相同的温度下, 易蒸发的液体的饱和汽压大, 不易蒸发的液体的饱和汽压小。对于同一种液体, 饱和汽压随温度的升高而增大。饱和汽压的大小还与液面的形状有关, 对于凹液面, 分子逸出液面所需做的功比平液面时小。反之, 对于凸液面, 如小液滴或小气泡, 才会显示出来。饱和汽压的数值与液面上蒸汽的体积无关, 与该体积中是否有其他气体无关。

在汽化过程中, 体积增大, 要吸收大量的热量。单位质量的液体完全变成同温度下的蒸汽所吸收的热量, 叫做该物质在该温度下的汽化热。如  $100^{\circ}\text{C}$  水的汽化热

$L = 539\text{cal/g} = 2.26 \times 10^6\text{J/kg} = 4.07 \times 10^4\text{J/mol}$ 。液体汽化时吸热, 一方面用于改变系统的内能, 同时也要克服外界压强做功。如果  $1\text{mol}$  液体和饱和汽的体积分别为  $V_L, V_g$ , 且

$V_L \ll V_g$ , 对饱和汽采用理想气体方程近似处理,  
 $L = \Delta E + p(V_g - V_L) \approx \Delta E + pV_g = \Delta E + RT$

### ②沸腾

液体内部和容器壁上存有小气泡, 它能使液体能在其内部汽化, 起着汽化核的作用。气

泡内的总压强是泡内空气分压强  $p_a = \frac{nRT}{V}$  和液体的饱和汽压  $p_s$  之和; 气泡外的压强是液面上的外界压强  $p_{外}$  和  $\rho gh$  之和, 通常情况下, 液体静压强  $\rho gh$  忽略不计。因此, 在某一温度

下, 液内气泡的平衡条件为  $n \cdot \frac{RT}{V} + p_s(T) = p_{外}$ 。当液体温度升高时,  $p_s$  增大, 同时由温度升高和汽化, 体积膨胀, 导致  $p_s$  下降, 这样在新的条件下实现与  $p_{外}$  的平衡。当  $p_s = p_{外}$  时, 无论气泡怎样膨胀也不能实现平衡, 处于非平衡状态。此时骤然长大的气泡, 在浮力作用下, 迅速上升到液面破裂后排出蒸气, 整个液体剧烈汽化, 这就是沸腾现象。相应的温度叫做沸点。对于同种液体, 沸点与液面上的压强有关, 压强越大, 沸点越高。沸点还与液体的种类有关, 在同一压强下, 不同液体的沸点不同。

### ③双层液体沸腾的分析

在外界压强  $p_0$  的条件下, 若液体 A 的沸点  $77^\circ\text{C}$ , 液体 B 的沸点  $100^\circ\text{C}$ 。现将等质量的互不相容的液体 A 和 B 注入一个容器内, 形成

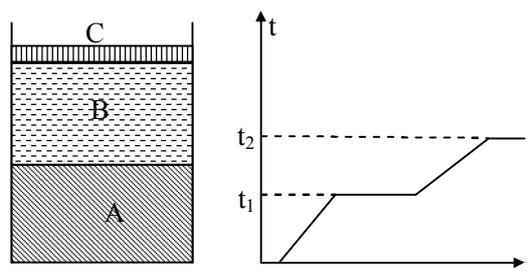


图 4-2-1

图 4-2-1 的双层液体。液体 B 的表面上再覆盖

一薄层非挥发性的, 与液体 A、B 互不相容的液体 C, 目的是防止液体 B 上表面的自由蒸发。现将此液体缓慢加热, 它们的温度始终相等, 液体温度随时间  $t$  变化关系为图示。

加热刚开始, 对应图线左侧斜坡部分, 液体 B 不能经上表面自由蒸发。下面考察系统内部的蒸发, 设想在液体 A 或 B 内部, 或在 A、B 分界面上各形成一个气泡, 仅当泡内压强等于外界压强  $p_0$  时, 它才能保持上升而逸出此系统。液体 A、B 内部形成的气泡的内压强, 分别等于 A、B 的饱和汽压, A、B 交界面上形成气泡的内压强则为 A、B 的饱和汽压之和, 因为这种气泡同时与 A、B 接触。因此加热时, 液体交界面上形成气泡的压强首先达到  $p_0$  温度  $t_1$  正是对应这种液体在相互接触区域发生的共同沸腾。  $t_1$  低于 A、B 各自的沸点, 如  $t_1 = 67^\circ\text{C}$ 。当 A、B 中的一个全部蒸发后, 系统的温度便会再次上升, 对应图线的第二斜坡。温度  $t_2$  即为容器中余留液体的沸点。

谁先全部蒸发呢? 这取决于温度  $t_1$  时, 液体 A、B 在每个升高气泡中饱和蒸气的质量比,

$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}$ ，式中  $p_A, p_B$  为温度  $t_1$  时 A、B 的饱和气压。如果  $m_A > m_B$ ，则 A 先全部蒸发，余留液体 B， $t_2 = 100^\circ\text{C}$ 。

#### 4. 2. 2、气体的液化

我们知道，当饱和气的体积减小或温度降低时，它就可以凝结为液体，因此要使未饱和气液化，首先必须使之变成饱和气，方法有二：a、在温度不变的条件下，加大压强以减小未饱和气体积，相应就可以增大它的密度，直至达到该温度下饱和气的密度，从而把未饱和气变为饱和气；b、对较高温度下的未饱和气，在维持体积不变的条件下降低其温度，也可以使它变为在较低温度下的饱和气。

把未饱和气变为饱和气以后，只要继续减小其体积或降低其温度，多余的气就可凝结成液体。

但各种气体有一个特殊温度，在这个温度以上，无论怎样增大压强，都不能使它液化，这个温度就称为该气体的临界温度。

##### ①气液转变的等温线

要使未饱和汽转变成饱和汽并使之液化，在等压条件下，气体通过降温可以转变为液体；在保持温度不变的条件下，通过增大压强减小体积的方式，也可以使气体液化。

图 4-2-2 为某气体液化的过程曲线 AB 是液化以前气体的等温压缩过程，气体逐渐趋于饱和状态，B 点对应于饱和汽状态，继续压缩就会出现

液体；在液化过程 BC 中，压强  $P_0$  保持不变，气液化的总体积减小，BC 过程中每一状态都是气液平衡共存的状态，因此  $P_0$  为这一温度下的饱和气压。C 点相当于气体全部液化时的状态；CD 段就是液体的等温压缩过程。

应该指出：由于各种气体都有一个特殊温度，在这个温度以上，无论怎样增大压强也不能使气体液化，这个温度称为临界温度。因此上述气液等温转变只能在气体的临界度以下进行。若等温转变时饱和汽

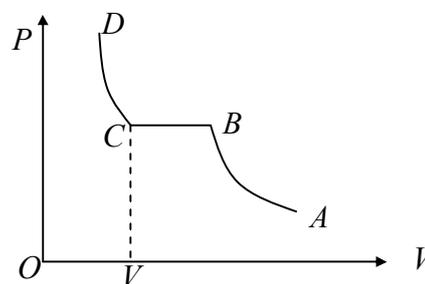


图 4-2-2

密度为  $\rho_B$ ，BC 段液体密度为  $\rho_C$ ，系统的总质量为  $m$ ，当气液平衡共存时的体积为  $V$ ，其中汽、液的体积分别是  $V_1, V_2$ ，有  $V_1 + V_2 = V$ ， $\rho_B V_1 + \rho_C V_2 = m$ ，解得：

$$V_1 = \frac{\rho_C V - m}{\rho_C - \rho_B}, V_2 = \frac{m - \rho_B V}{\rho_C - \rho_B}。$$

##### ②混合气的等温液化

混合气体的等温转变，应分解为各组分气体的等温转变过程来考虑不周。沸点不同的各组分气体，当等温压缩时，达到饱和和开始液化的先后不同。同在 1atm 沸点高的气体，其饱和汽密度要小些，等温压缩它会先达到饱和和开始液化。混合气体等温线的转折点，一定是某组分气体物态的转变点。

**例：**有一体积 22.4L 的密闭容器，充有温度  $T_1$ 、压强 3atm 的空气和饱和水汽，并有少量的水；今保持温度  $T_1$  不变，将体积加倍，压强变为 2atm，底部的水恰好消失，试问  $T_1$  是多少？若保持温度  $T_1$  不变，体积增为最多体积的 4 倍，试问这时容器内的压强是多少？容器内水和空气的质量各是多少？设饱和水汽可看作是理想气体。

**解：**设初态、中态和末态中空气分压强分别为  $p_1, p_2, p_3$ ；初态、中态中的水汽均为温度  $T_1$  的饱和汽，设饱和水汽压为  $p_x$ ；末态中的水汽为温度  $T_1$  的未饱和汽，水汽分压为  $p'$ 。若末态气体的压强为  $p$ ，则有

$$p_1 + p_x = 3atm, p_2 + p_x = 2atm, p_3 + p' = p$$

从初态变为中态的过程中，空气质量未变而水汽质量增加，对空气分压可用玻意尔定律

$$(3 - p_x) \times 22.4 = (2 - p_x) \times 44.8$$

得  $p_x = 1atm$ ，故  $T_1 = 373K, p_1 = 2atm, p_2 = 1atm$ 。从中态变为末态的过程，水汽和空气的总质量不变，应用玻意耳定律

$$2 \times 44.8 = p \times 22.4 \times 4$$

$$p = 1atm$$

$$n_1 = \frac{p_1 V_3}{RT_1} = 1.46mol$$

容器内空气的摩尔数，末态时空气和水汽的总摩尔数

$$n = \frac{p_1 V_3}{RT_1} = 2.92mol$$

故容器内水和水汽的总摩尔数  $n_2 = n - n_1 = 1.46mol$ 。

**例：**由固态导热材料做成的长方体容器，被一隔板等分为两个互不连通的部分，其中分别贮有相等质量的干燥空气和潮湿空气，在潮湿空气中水汽质量占 2%。

(1)若隔板可自由无摩擦地沿器壁滑动，试求达到平衡后干、湿空气所占体积的比值。

(2)若一开始采用能确保不漏气的方式将隔板抽出，试求达到平衡后容器内气体的压强与未抽出隔板时干、湿空气各自的压强这三者的比值(设干、湿空气均可视为理想气体)。

**解：**(1)隔板平衡的条件是：隔板两侧气体的压强相同，温度也相同(因容器和外界导热)，所以对干空气有

$$pV_{干} = \frac{M}{m_{空}} RT \quad \text{①}$$

而对潮湿空气有

$$p_1 V_{湿} = \frac{M_{空}}{m_{空}} RT$$

$$p_2 V_{湿} = \frac{M_{水}}{m_{水}} RT$$

而 
$$p = p_1 + p_2$$

$$m_{\text{空}} = 0.98M, m_{\text{水}} = 0.02M$$

故得

$$pV_{\text{湿}} = \left( \frac{0.98}{m_{\text{空}}} + \frac{0.02}{m_{\text{水}}} \right) MRT \quad (2)$$

$$V_{\text{干}} : V_{\text{湿}} = \frac{1}{m_{\text{空}}} : \left( \frac{0.98}{m_{\text{空}}} + \frac{0.02}{m_{\text{水}}} \right) = 1 : 1.012$$

得

(2) 隔板抽出前, 干湿空气的体积为  $V_0$ , 压强分别为  $p_{\text{干}}, p_{\text{湿}}$ , 则由克拉伯龙方程得

$$p_{\text{干}}V_0 = \frac{M}{m_{\text{空}}} RT \quad (3)$$

$$p_{\text{湿}}V_0 = \frac{0.98M}{m_{\text{空}}} RT + \frac{0.02M}{m_{\text{水}}} RT \quad (4)$$

抽出隔板以后, 干、湿空气混合以后系统的压强为  $p$ , 则

$$p(2V_0) = \left( \frac{1.98M}{m_{\text{空}}} + \frac{0.02M}{m_{\text{水}}} \right) RT \quad (5)$$

故要求的三个压强之比为

$$p : p_{\text{干}} : p_{\text{湿}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1.98}{m_{\text{空}}} + \frac{0.02}{m_{\text{水}}} \right) : \frac{1}{m_{\text{空}}} : \left( \frac{0.98}{m_{\text{空}}} + \frac{0.02}{m_{\text{水}}} \right)$$

$$= 1.006 : 1 : 1.012$$

说明湿空气在未达到饱和前遵循理想气体状态方程, 当然克拉珀方程也适用, 而在达到饱和以后, 克拉珀龙方程仍可用, 但理想气体状态方程则不适用了, 因为水气的质量会发生变化。

#### 4. 2. 3、空气的湿度

##### ①空气的绝对湿度和相对湿度

由于地面水分的蒸发, 空气中总会有水蒸气, 而空气中所含水汽的多少就决定了空气的潮湿程度。

a、绝对湿度 空气中所含水气的分压强大小。

b、相对湿度 某温度时空气的绝对湿度跟同一温度下水的饱和气压的百分比。

如果  $B$  表示相对湿度,  $P_t$  表示绝对湿度,  $P$  表示同温度下饱和气的压强, 则

$$B = \frac{P_t}{P} \times 100\%$$

空气干燥、潮湿程度直接决定于相对湿度, 当相对湿度接近 100% 时, 空气中水气接近饱和状态, 水分难于蒸发, 衣服晾不干, 人也觉得十分烦闷, 人体感到适中的相对湿度是 60—70%。

②露点

空气里的未饱和气在气温降低时会逐渐接近饱和，使空气里的水气恰好达到饱和时的温度，称为露点。

通过测定露点可以测出空气的湿度，因为当空气中水气的密度保持不变时，露点温度下的饱和水气压强就可以认为是空气的绝对湿度。

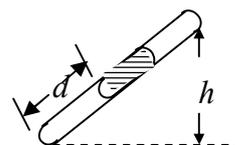


图 4-2-3

③露、霜、雾及其他

大气中的水气在气温降低时也趋于饱和，白天温度较高时处于未饱和状态的水气，夜里气温下降时如达到露点或露点以下(0℃以上)，则空气中水气将在树叶、草皮上凝结，这就是露。

如果空气中含有较多的尘埃或离子，达到饱和的水气将以尘埃或离子为中心凝结，这就形成雾，开启冰箱门，“冷气”所到之处，常达到露点以下，因此常形成为雾。

地面附近的空气中的水蒸气遇冷(0℃以下)而直接凝华的小冰粒，附着地面物体上成为霜。

湿度计是用来测量空气湿度的仪器。露点湿度计：它通过测定露点，然后查出该露点的饱和水气压和原温度的饱和水气压，即可求出相对湿度。干湿泡湿度计：它在一支温度计泡上包着纱布，纱布下端浸入水中。若空气中水气未饱和，湿纱布的水会蒸发，温度降低。这样湿泡温度计的温度值比干泡温度计的要低些。相对湿度越小，这个差值就越大。利用这个差值的大小可由表检查出空气的相对湿度。毛发湿度计：利用脱脂毛发长度的变化来控制指针偏转，直接指示相对湿度。

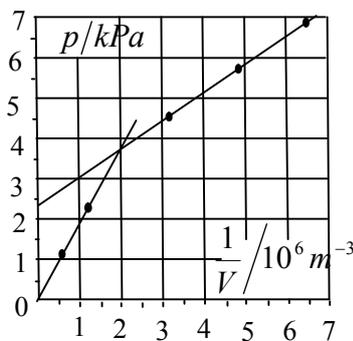


图 4-2-4

例：有一根玻璃毛线管，长为 0.600m，内径 2.00mm，内有 50mm 水银柱，水银柱把长细管分成两部分，一部分为真空，另一部分为空气和水气的混合物。倾斜管子，气室的长度可以变化，做实验时，改变倾斜度，得到数据如下表，符号在图 4-2-3 中示出。每次测量后，要等气体恢复平衡。求管内空气和水各有多少？

$d / mm$	521	259	100	68	51
$h / mm$	100	200	400	500	600

解：温度不变时，一定质量的理想气体遵循玻意耳定律，即压强  $p$  与体积  $V$  之间满足  $p \propto 1/V$ ，所以对本题表示数据的合适方法是作  $p - 1/V$  图。对题中给定的数据适当变换得表格如下：

$p / kPa$	1.125	2.25	4.5	5.7	6.8
$\frac{1}{V} / 10^6 m^{-3}$	0.611	1.23	3.18	4.69	6.25

利用这些数据作出  $p - 1/V$  图线如图 8-2-4 所

示, 这样可发现数据分成两部分, 一部分形成通过原点的直线, 压强高时数据位于不通过原点的直线上, 而只要是水汽没有饱和, 水汽也可看作理想气体, 当水汽开始凝结时, 水汽分压是常数, 而空气分压遵循玻意耳定律, 这就是形成图示数据关系的原因。

当水汽的分压  $p_w < p_{\text{饱和}}$  时, 有

$$pV = (\gamma_A + \gamma_W)RT$$

或  $p = (\gamma_A + \gamma_W) \frac{RT}{V}$ , 其中  $\gamma$  为空气(A)或水(W)的摩尔数, 另由  $p_w V = \gamma_w RT$  算出的  $p_w$  大于  $p_{\text{饱和}}$  时,

实际水气分压为  $p_{\text{饱和}}$ , 故满足于

$$p = \gamma_A \cdot \frac{RT}{V} + p_{\text{饱和}}$$

从图上将直线外延求得饱和蒸气压,

$p_{\text{饱和}} = 2.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 然后从标准饱和蒸气压表中查出温度, 从图中的两条直线可得

$$\gamma_A + \gamma_B = \frac{pV}{RT} = 2.9 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\gamma_A = \frac{p - p_{\text{饱和}}}{RT/V} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

所以, 管内空气和水分别有  $8.6 \mu\text{g}$  的  $7.9 \mu\text{g}$ 。

说明因试题中没有给出温度  $T$ , 另一个方法是可以假设室温为  $20^\circ\text{C}$ , 因为  $10^\circ\text{C}$  的温度误差仅引起绝对温度 3% 的误差, 不过这种方法相对于上面的解法相比则不是很好。

例: 图 4-2-5 表示在  $10^\circ\text{C}$  到  $30^\circ\text{C}$  范围内水的饱和蒸气压曲线。现将温度为  $27^\circ\text{C}$ 、压强为  $1\text{atm}$ 、相对湿度 80% 的空气封闭在某一容器中, 把它逐渐冷却到  $12^\circ\text{C}$ 。试问: (1) 这时空气的压强是多少? (2) 温度降到多少时开始有水凝结? 这时空气中所含的水蒸气为百分之几?

分析: 本题并未给出水的饱和蒸气压随温度变化的函数关系, 却提供了水的饱和蒸气压曲线, 故用图解法求出水蒸气开始凝结时的温度及饱和蒸气压。显然在降温过程中, 尚未凝结的水蒸气作等容变化。这时  $P$  与  $T$  成正比关系。但我们不妨设从  $27^\circ\text{C}$  降到  $12^\circ\text{C}$  过程中水蒸气一直作等容变化, 该直线与饱和气曲线交点就是水蒸气开始达到饱和时的状态, 即图中  $K$  点, 以后随着温度的降低水蒸气压沿饱和气曲线非线性变小。

解: (1)  $27^\circ\text{C}$  水的饱和汽压  $27\text{mmHg}$ 。  $B_1 = 80\%$  得水蒸气分压  $p_{\text{水}} = 21.6\text{mmHg}$ , 空气分压  $p_{\text{空}} = 738.4\text{mmHg}$ 。

设密闭容器中的空气冷却到  $12^\circ\text{C}$  的空气分压为  $p'_{\text{空}}$ , 应用盖—吕萨克定律得  $p'_{\text{空}} = 701.5\text{mmHg}$ 。此温度水蒸气分压  $p'_{\text{水}} = 20.5\text{mmHg} > 10^\circ\text{C}$  水的饱和汽压  $10.3\text{mmHg}$ , 故有

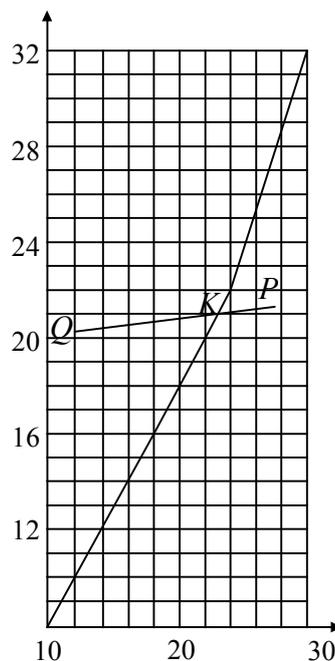


图 4-2-5

部分水凝结,故 $12^{\circ}\text{C}$ 时的空气 $P'=701.5+10.3=711.8\text{mmHg}$ 。

(2)初态 p 点为 $27^{\circ}\text{C}$ 、 $21.6\text{mmHg}$ ,末态点为 $12^{\circ}\text{C}$ 、 $20.5\text{mmHg}$ 一直线交水的饱和汽压曲线 K 点为 $23.0^{\circ}\text{C}$ 、 $21.3\text{mmHg}$ ,此时空气分压为 $728.1\text{mmHg}$ ,这时空气中所含水蒸气百分比为

$$\frac{21.3}{728.1+21.3} \times 100\% = 2.84\%$$

### § 4.3 固液相变与固气相变

#### 4.3.1、固液相变

①熔解物质从固态变成液态,叫做熔解。

对于晶体来说,熔解就是在一定的温度下进行的,该温度叫做这种晶体的熔点。晶体在熔解的过程中要吸收热量,但温度保持在其熔点不变,直至全部熔解为止。

对于大多数晶体,熔解时体积增大,但还有少数的晶体,如冰、铋、灰铸铁在熔解时体积反而缩小。

晶体的熔点与晶体的种类有关,对于同一种晶体,其熔点与压强有关。熔解时体积增大的物质,其熔点随压强的增加而增大,熔解时体积减小的物质,其熔点随压强的增大而减小。

晶体在熔解时,要吸收的热量,单位质量的某种物质,由固态熔解为液态时,所吸收的热量叫做物质的熔解热,记为 $\lambda$ ,因此对质量为 $m$ 的物体全部熔解所需吸收的热量

$$Q = \lambda m。$$

②凝固物质由液相变为固相称为凝固。其中晶体的熔液凝固时形成晶体,这个过程又称为结晶。结晶的过程是无规则排列的粒子形成空间点阵的过程,在此期间,固、液两态平衡共存,温度保持不变。

在结晶过程中,单位质量的物质对外释放的热量称为凝固热。它与该物质在同温度下的熔解热相同。

#### 4.3.2、固气相变

物质从固态直接变为气态的过程叫做升华。从气态直接转变为固态的过程叫凝华。常温常压下,干冰、硫、磷等有显著的升华现象。大气中水蒸气分压低于 $4.6\text{mmHg}$ ,气温降到 $0^{\circ}\text{C}$ 以下,水蒸气便直接凝华成冰晶为结霜。

升华时粒子直接由点阵结构变为气体分子,一方面要克服粒子间的作用力做功,同时还要克服外界压强做功。使单位质量的物质升华时所吸收的热力做功,同时还要克服外界压强做功。使单位质量的物质升华时所吸收的热量称为升华热,它等于汽化热与熔解热之和,即

$$L_{\text{升}} = L_{\text{熔}} + L_{\text{汽}}。$$

例:已知冰、水和水蒸气在一密闭容器内(容器内没有任何其他物质),如能三态平衡共存,则系统的温度和压强必定分别是 $t_1 = 0.01^{\circ}\text{C}$ 和 $p_1 = 4.58\text{mmHg}$ 。现有冰、水和水蒸气各 $1\text{g}$ 处于上述平衡状态。若保持总体积不变而对此系统缓慢加热,输入的热量 $Q=0.255\text{kJ}$ 。试估算系统再达到平衡后,冰、水和水蒸气的质量。已知此条件下冰的升华热 $L_{\text{升}} = 2.83\text{kJ/g}$ ;水的汽化热 $L_{\text{汽}} = 2.49\text{kJ/g}$ 。

分析:  $L_{\text{熔}} = L_{\text{升}} - L_{\text{汽}} = 0.34 \text{ kJ/g}$ 。比较  $L_{\text{熔}}$  与  $Q$  的大小关系, 判断出冰不能全部熔化, 物态变化过程中始终是三态共存且接近平衡, 所以系统的温度和压强均不变。

解: 估算在题给温度和压强条件下水蒸气的密度  $\rho_{\text{汽}} = \frac{Mp}{RT}$ ,  $M$  是水蒸气的摩尔质量, 代入数据, 得  $\rho_{\text{汽}} = 5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 。

同样条件下水的密度  $\rho_{\text{水}} = 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{冰}} = 0.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。水的三个状态在质量相同条件下, 水蒸气的体积远大于水和冰的体积之和。又已知冰熔化成水时体积变化不大。在总体积不变的条件下, 完全可以认为这系统的物态变化中水蒸气的体积不变, 也就是系统再次平衡时水蒸气的质量是  $1 \text{ g}$ 。这样, 系统的物态变化几乎完全是冰熔化为水的过程。

设再次平衡后冰、水、水蒸气的质量分别是  $x$ 、 $y$ 、 $z$ , 则有

$$z = 1 \text{ g} \Rightarrow x + y = 2 \text{ g}$$

$$Q = (1 - x)L_{\text{熔}}$$

将  $Q$ 、 $L_{\text{熔}}$  数值代入得  $x = 0.25 \text{ g}$ ,  $y = 1.75 \text{ g}$ 。

例: 两个同样的圆柱形绝热量热器, 高度均为  $h = 75 \text{ cm}$ 。第一个量热器  $1/3$  部分装有水, 它是预先注入量热器内的水冷却而形成的; 第二个量热器内  $1/3$  部分是温度  $t_{\text{水}} = 10^\circ \text{C}$  的水。将第二个量热器内的水倒入第一个量热器内时, 结果它们占量热器的高度为  $2/3$ 。而当第一个量热器内的温度稳定后, 它们的高度增加了  $\Delta t = 0.5 \text{ cm}$ 。冰的密度  $\rho_{\text{冰}} = 0.9 \rho_{\text{水}}$ , 冰的熔解热  $\lambda = 340 \text{ kJ/kg}$ , 冰的比热  $c_{\text{冰}} = 2.1 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$ , 水的比热  $c_{\text{水}} = 4.2 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$ 。求在第一个量热器内冰的初温  $t_{\text{冰}}$ 。

解: 如果建立热平衡后, 量热器内物体的高度增加了, 这意味着有部分水结冰了(结冰时水的体积增大), 然后可以确信, 并不是所有的水都结冰了, 否则它的体积就要增大到

$\rho_{\text{水}} / \rho_{\text{冰}} = 1.1$  倍, 而所占量热器的高度要增加  $\left(\frac{h}{3}\right) \cdot (1.1 - 1) = 2.5 \text{ cm}$ , 其实按题意  $\Delta t$  只有  $0.5 \text{ cm}$ , 于是可以作出结论, 在量热器内稳定温度等于  $0^\circ \text{C}$ 。

利用这个条件, 列出热平衡方程

$$c_{\text{水}} m_{\text{水}} (t_{\text{水}} - 0) + \lambda \Delta m = c_{\text{冰}} m_{\text{冰}} (0 - t_{\text{冰}}) \quad \text{①}$$

式中  $t_{\text{冰}}$  是冰的初温, 而  $\Delta m$  是结冰的水的质量。

前面已指出, 在结冰时体积增大到  $\rho_{\text{水}} / \rho_{\text{冰}}$  倍, 这意味着

$$\Delta h S = \left( \frac{\rho_{\text{水}}}{\rho_{\text{冰}}} - 1 \right) \cdot \frac{\Delta m}{\rho_{\text{水}}} \quad \text{②}$$

式中  $S$  是量热器的横截面积, 从②式中得出  $\Delta m$  代入①式, 并利用关系式

$$m_{\text{水}} = \frac{h}{3} \rho_{\text{水}} S, m_{\text{冰}} = \frac{h}{3} \rho_{\text{冰}} S \quad \text{得到。}$$

$$\text{由此得} \quad c_{\text{水}} S \cdot \frac{h}{3} \rho_{\text{水}} t_{\text{水}} = -\lambda S \Delta h \cdot \frac{\rho_{\text{冰}} \rho_{\text{水}}}{\rho_{\text{水}} - \rho_{\text{冰}}} - c_{\text{冰}} \rho_{\text{冰}} S t_{\text{冰}} \cdot \frac{h}{3}$$

$$\text{即} \quad t_{\text{冰}} = -\frac{\lambda}{c_{\text{冰}}} \cdot \frac{3\Delta h}{h} \cdot \frac{\rho_{\text{水}}}{\rho_{\text{水}} - \rho_{\text{冰}}} - \frac{c_{\text{水}}}{c_{\text{冰}}} \cdot \frac{\rho_{\text{水}}}{\rho_{\text{冰}}} t_{\text{水}}$$

$$\text{代入数据得} \quad t_{\text{冰}} = -54.6^{\circ}\text{C}$$

说明 处理物态变化问题，确定最终的终态究竟处于什么状态十分重要，对本题，就可能存在有三种不同的终态：a、只有冰；b、冰和水的混合物；c、只有水。当然如能用定性分析的方法先确定末状态则可使解题变得较为简捷。

#### § 4. 4 热传递

内能从一个物体转移到另一个物体，或者从物体的一部分转移到同一物体的邻近部分的过程叫热传递。

**热传递的方式有三种：对流、传导和辐射**

①对流 固、液、气都能导热，但在液体和气体中还有另一种传热方式，就是流体中由于温度不同的各部分相互混合的宏观运动所引起的传热现象称为对流。对流分自然对流和强迫对流。自然对流是由于流体存在温差而引起密度差，较热的流体密度小由浮力而上升，较冷的流体密度大而下沉，从而引起对流传热。强迫对流是通过人工方式如风扇等来迫使流体流动的。

②热传导 物体或物体系由于各处温度不同引起的热量从温度较高处传递到温度较低处的现象叫热传导。它是固体中热传递的主要形式，在气体或液体中，热传导过程往往和对流同时发生。

从分子动理论的观点看，温度高处分子的平均热运动能量大，温度低处分子的平均热运动能量小，于是通过分子间的相互碰撞，一部分内能将从温度高处传递到温度低处。

如果导热体各点温度不随时间变化，这种导热过程称为稳定导热，在这种情况下，考虑长度为  $l$ ，横截面积为  $S$  的柱体，两端截面处的温度为  $T_1, T_2$ ，且  $T_1 > T_2$ ，则热量沿着柱体长度方向传递，在  $\Delta t$  时间内通过横截面  $S$  所传递的热量为

$$Q = K \frac{T_1 - T_2}{l} S \Delta t$$

式中  $K$  为物质的导热系数。固体、液体和气体都可以热传导，其中金属的导热性最好，液体除水银和熔化的金属外，导热性不好，气体的导热性比液体更差。石棉的热传导性能极差，因此常作为绝热材料。

③热辐射 物体因自身的温度而向外发射能量，发射出的是不同波长的电磁波，这种热传递方式的特点是：1、不依靠气体或液体的流动，又不依靠分子之间碰撞来传导，因而在真空环境中也能进行；2、热辐射与周围物体的温度高低是无关的。

有一类物体，能在任何温度下吸收所有的电磁辐射，其表面却并不反射，这类物体称为

黑体。黑体是热辐射理想的吸收体和发射体，例如太阳可近似看作黑体。黑体单位表面积的辐射功率为  $J$  与其温度的四次方成正比，即

$$J = \sigma T^4$$

式中  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ ，称为斯忒藩常数。

如果不是黑体，单位表面积的辐射功率  $J$  记为

$$J = \varepsilon \sigma T^4$$

式中  $\varepsilon$  叫表面辐射系数，其值在 0 和 1 之间，由物体性质决定。

例：已知地球与太阳的半径分别是  $R_e = 6 \times 10^6 \text{ m}$ ,  $r = 7 \times 10^8 \text{ m}$ ，两者相距  $d = 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ ，若地球与太阳均可看作黑体，估算太阳表面温度。

设太阳和地球的表面温度分别是  $T_s, T_e$ ，则太阳和地球发射的辐射功率

$$q_s = 4\pi R_s^2 \cdot \sigma T_s^4$$

$$q_e = 4\pi R_e^2 \cdot \sigma T_e^4$$

太阳的辐射能只有一小部分落在地球表面上，其比例为  $K = \frac{\pi R_e^2}{4\pi d^2}$ 。若不计地球本身的

热源，根据地球能量平衡  $q_e = Kq_s$ ，取  $T_e = 290 \text{ K}$  得太阳表面温度  $T_s = \left( \frac{2d}{R_s} \right)^{\frac{1}{2}}$

例 取一个不高的横截面积是  $3 \text{ dm}^2$  的圆筒，筒内装水  $0.6 \text{ kg}$ ，在阳光垂直照射下，经  $2 \text{ min}$  温度升高  $1^\circ \text{C}$ ，若把太阳看成黑体，已知太阳半径和地球到太阳的距离分别为  $R = 7 \times 10^8 \text{ m}$  和  $d = 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ ，并考虑到阳光传播过程中的损失，地球大气层的吸收和散射，水所能吸收的太阳能仅是太阳辐射能的一半，试估算太阳表面的温度。(已知  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ )

解：筒内水所吸收的热量

$$Q = cm\Delta t \quad \text{①}$$

每平方米水面吸收热功率

$$J' = Q/St \quad \text{②}$$

单位面积上的热功率与距离平方成反比，即

$$\frac{J'}{J} = \frac{R^2}{d^2} \quad \text{③}$$

$$\text{斯忒藩公式} \quad J = \sigma T^4 \quad \text{④}$$

联立①②③④得

$$T = \sqrt[4]{\frac{cm\Delta t d^2}{\sigma St R^2}} \\ \approx 6 \times 10^3 \text{ K}$$

说明 由斯忒藩公式可知，要估算太阳表面的温度，就应先求出太阳表面每单位面积向外辐射电磁波的功率，而题中所提供的水被辐射晒热的实验可以得地面上所获得的太阳辐射功率，再从距离关系即可求出太阳单位面积的辐射功率。

## § 4.5 典型例题分析

例 1 用不导热细管连接的两个相同容器里装有压强为  $1\text{atm}$ ，相对湿度  $B=50\%$ ，温度为  $100^\circ\text{C}$  的空气。现将其中一个容器浸在温度为  $0^\circ\text{C}$  的冰中，试问系统的压强改变为多少？每一容器中的相对湿度是多少？已知  $0^\circ\text{C}$  时水的饱和汽压为  $4.6\text{mmHg}$ 。

分析：当一个容器浸在  $0^\circ\text{C}$  的冰中，另一容器中的空气与水蒸气将流入这一容器，整个系统的压强将逐步降低。达到平衡时，空气在两容器中的分压也应相等。

解：设平衡时空气在两容器中的分压  $p_{\text{空}2}$ ， $p_0 = 1\text{atm}$ ， $V_0$  为每一容器体积，由空气的总摩尔数不变的条件得

$$\frac{p_{\text{空}2} \cdot V_0}{RT_{100}} + \frac{p_{\text{空}2} \cdot V_0}{RT_0} = \frac{2pV_0}{RT_0}$$

解得 
$$p_{\text{空}2} = 321\text{mmHg}$$

由于水蒸气分压不可能比同一温度下饱和蒸气压大，即  $p_{\text{水}2} \leq p_{\text{饱}} = 4.6\text{mmHg}$ ，若没有水蒸气凝结，则按理想气体方程，在末态的水汽分压应等于  $321\text{mmHg}$ ，因为在初态时空气和水汽的分压是相等的。但  $p_{\text{空}2}$  比  $4.6\text{mmHg}$  大得多，说明在  $0^\circ\text{C}$  的容器中已有水凝结，因而

$p_{\text{水}2} = 4.6\text{mmHg}$  所以在末态的压强  $p_2 = p_{\text{空}2} + p_{\text{水}2} = 326\text{mmHg}$  故在  $0^\circ\text{C}$  容器中的相对湿度

$$B_0 = 100\% \text{，而在 } 100^\circ\text{C} \text{ 容器中的相对湿度为 } B_{100} = \frac{4.6}{760} \times 100\% = 0.6\%$$

例 1 把质量为  $m_1 = 100\text{g}$  的  $N_2$  与未知质量的  $O_2$  混合，在温度  $T=77.4\text{K}$  的条件下，让单位体积的混合气体作等温压缩。混合后气体压强和体积关系如图 4-5-1 所示。(1) 确定  $O_2$  质

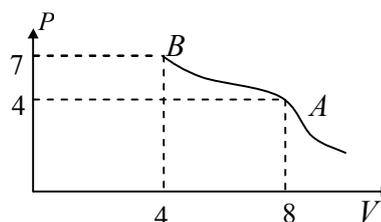


图 4-5-1

量  $m_2$ ; (2) 计算  $T=77.4\text{K}$  时饱和  $O_2$  的压强  $p_2$ 。

**解:**说明  $T=77.4\text{K}$  是在标准大气压下液态氮的沸点, 液态氧的沸点更高。

因为液态氧的沸点更高, 所以在等温压缩中, 氧气先达到饱和气压。从图中可知, 从  $A$  点起, 氧气的压强达到饱和气压, 设为  $p_2$  由  $A \rightarrow B$  氧气保持  $p_2$  不变而质量减少到达  $B$  点后, 氮气压强达到饱和气压, 设为  $p_1$ ,  $A \rightarrow B$  氮气质量  $m_1$  不变, 利用状态方程和分压定律得:

$$\text{在 } A \text{ 点: } p_2 V_A = \frac{m_2}{M_2} RT, p_0 V_A = \frac{m_1}{M_1} RT, p_2 + p_0 = 4$$

$$\text{在 } B \text{ 点: } p_1 + p_2 = 7$$

在  $A \rightarrow B$  中, 氮气质量不变, 有

$$p_0 V_A = p_1 V_B, V_A = 2V_B, p_1 = 2p_0$$

$$\text{解得 } p_0 = 3\text{atm}, p_1 = 6\text{atm}, p_2 = 1\text{atm}, m_2 = 38.1\text{g}, p_2 = \frac{1}{6}\text{atm}$$

**例 2** 两个相同的轻金属容器里装有同样质量的水。一个重球挂在不导热的细线上。放入其中一个容器内, 使球位于容器内水的体积中心。球的质量等于水的质量, 球的密度比水的密度大得多。两个容器加热到水的沸点, 再冷却。已经知道: 放有球的容器冷却到室温所需时间为未放球的容器冷却到室温所需时间的  $k$  倍。试求制作球的物质的比热与水的比热之比

$c_{\text{球}} : c_{\text{水}}$

**解:**在单位时间内通过本系统(容器—水, 容器—水—球)与周围媒质的接触面所散失的热

量  $q = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$  与温度差有关。

$$\Delta Q / \Delta t = aF(T_{\text{容}} - T)$$

式中  $t$  是时间,  $T_{\text{容}}$  是容器的温度,  $T$  是周围媒质的温度,  $F$  是温度的某个函数, 系数  $a$  由本系统与周围媒质的接触条件决定。在本情况中对于两容器来说接触条件相同, 所以对于两容器  $a$  系数相同。一个容器散失热量  $\Delta Q$  致使容器的温度降低了  $\Delta T_{\text{容}}$ 。

对于装有水的容器有

$$\Delta Q_1 = (M_{\text{水}}c_{\text{水}} + m_{\text{容}}c_{\text{容}})\Delta T_{\text{容}}$$

式中  $M_{\text{水}}$  和  $C_{\text{水}}$  分别是水的质量和比热,  $m_{\text{容}}$  和  $c_{\text{容}}$  是容器的质量和比热。对于装有水和球的容器有

$$\Delta Q_2 = (M_{\text{水}}c_{\text{水}} + m_{\text{容}}c_{\text{容}} + m_{\text{球}}c_{\text{球}})\Delta T_{\text{容}}$$

式中  $m_{\text{容}}$  和  $C_{\text{球}}$  分别是球的质量和比热, 按照题意  $m_{\text{容}} \ll M_{\text{水}}$ ,  $m_{\text{球}} = M_{\text{水}}$ ,  $c_{\text{容}} \ll c_{\text{水}}$ 。所以可以列出

$$\Delta Q_1 = M_{\text{水}}c_{\text{水}}\Delta T_{\text{容}}$$

$$\Delta Q_2 = M_{\text{水}}(c_{\text{水}} + c_{\text{球}})\Delta T_{\text{容}}$$

不难看出, 在两个容器里发生温度变化  $\Delta T_{\text{容}}$  的时间  $\Delta t_1$  和  $\Delta t_2$  是不同的, 并且

$$\frac{\Delta T_{\text{容}}}{F(T_{\text{容}} - T)} = \frac{a}{M_{\text{水}}c_{\text{水}}} \Delta t_1$$

$$\text{同理可得} \quad \frac{\Delta T_{\text{容}}}{F(T_{\text{容}} - T)} = \frac{a}{M_{\text{水}}(c_{\text{水}} + c_{\text{球}})} \Delta t_2$$

$$\text{即} \quad \Delta t_1 / \Delta t_2 = c_{\text{水}} / (c_{\text{水}} + c_{\text{球}})$$

所以对于两个容器总冷却时间  $t_1$  和  $t_2$  将满足关系式

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{c_{\text{球}} + c_{\text{水}}}{c_{\text{水}}} = k$$

由此可得

$$\frac{c_{\text{球}}}{c_{\text{水}}} = k - 1$$

**说明** 研究物理问题时, 常需建立相关物理量间的关系。而如果这些物理量对于所研究的过程或者状态的整体来说, 各个局部的值不相同, 因此建立有关物理量的关系时, 这个量值便不好确定, 这时我们一般可采取将此过程或者状态分为很多微元, 先分析单个微元的情况, 找出同一物理量之间产生的数量关系, 进而再建立相关物理量间的关系, 本题就是先找

到  $\Delta t_1 / \Delta t_2$  的关系，然后再找到  $t_1 / t_2$  间关系的。

例 4 两个黑体的平面互相平行，一个处于恒定的高温，另一个处于恒定的低温  $T_l$ ，平面之间为真空。为减小由热辐射形成的热流，在两个平面之间放置一组由两块相互绝热的黑体薄板组成的热障，这两块薄板平行于黑体平面，如所示。求：放置热障后稳定的热辐射能流与放置热障前稳定的热辐射能流间的比值  $\xi$  (略去因表面有限线度造成的边缘效应)。

**解：**放置热障后达热平衡时的温度和热流分布，应有

$$J = \sigma(T_h^4 - T_1^4)$$

$$J = \sigma(T_1^4 - T_2^4)$$

$$J = \sigma(T_2^4 - T_l^4)$$

其中  $J$  为热辐射能流密度， $\sigma$  为比例常量，三式相加得

$$3J = \sigma(T_h^4 - T_l^4) = J_0$$

式中  $J_0$  为放置热障前达到热平衡时的热辐射能流密度。

最后，可得所求比值为

$$\xi = J/J_0 = 1/3$$