

一种估计物质的蒸气压进入超高真空和极高真空范围的相应温度的简便方法*

顾惕人 郭元恒

(北京大学化学系) (北京大学物理系)

在有关超高真空或低温系统的研究工作中,各种物质(包括气体、元素和化合物)的蒸气压与温度之间的关系是很有用的基本资料。为此, Honig 和 Hook^[1] 曾收集了 26 种常见气体的蒸气压、转变点、熔点、沸点和相关的能量数据,并列出蒸气压(10^{-13} — 10^3 托)—温度关系的图表; Honig^[2] 进一步收集了 79 种在室温下是固体或液体的元素的蒸气压、熔点、沸点和相关的能量数据,也列出了蒸气压(10^{-11} — 10^3 托)—温度关系的图表。但是对于某种新的或是未列在这些表中的材料(例如某种扩散泵油之类的化合物),往往缺乏可利用的数据和资料。因此我们试图由已有数据找出一种具有一定普遍意义的规律,以便提供一种简便估计材料的蒸气压进入超高真空范围(或任何其它压强值)的相应温度的方法。

经过对已有数据^[1,2]的分析,我们以各种材料的蒸气压在某定值时的相应温度对其正常沸点作图,发现所有的数据点基本上落在一条通过原点的直线上。这就表示材料的沸点 T_B (K) 与蒸气压为 p_v 时的温度 T (K) 有以下简单的近似关系:

$$T = \frac{1}{k} T_B, \quad (1)$$

其中 k 为常数,其数值由直线的斜率决定。例如图 1 和图 2 分别为各种元素和常见气体的蒸气压为 10^{-9} 托时所得的图线,它们的斜率均为 $k = 3$ 。当蒸气压为 10^{-6} 托时,同样用作图法可得 $k = 2.5$ 。因此,材料的沸点是一种重要的数据(它比较易于查到),可以用作估计蒸气压和温度之间关系的依据。

关于(1)式,可以作以下简单的理论解释。根据 Clapeyron-Clausius 公式:

$$\ln \frac{p'_v}{p_v} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right), \quad (2)$$

其中 p_v 和 p'_v 分别代表在温度 T 和 T' 时材料的蒸气压, ΔH_v 是蒸发热(卡/克分子)。若取 T' 为材料的沸点 T_B , 则 $p'_v = 760$ 托,(2)式成为

$$\ln \frac{760}{p_v} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{T_B - T}{TT_B}. \quad (3)$$

援用关于不缔合液体的 Trouton 规则: $\frac{\Delta H_v}{T_B} \cong 21$; 并取 $R \cong 2$ 卡/克分子·度, 代入

* 1978年8月12日收到。

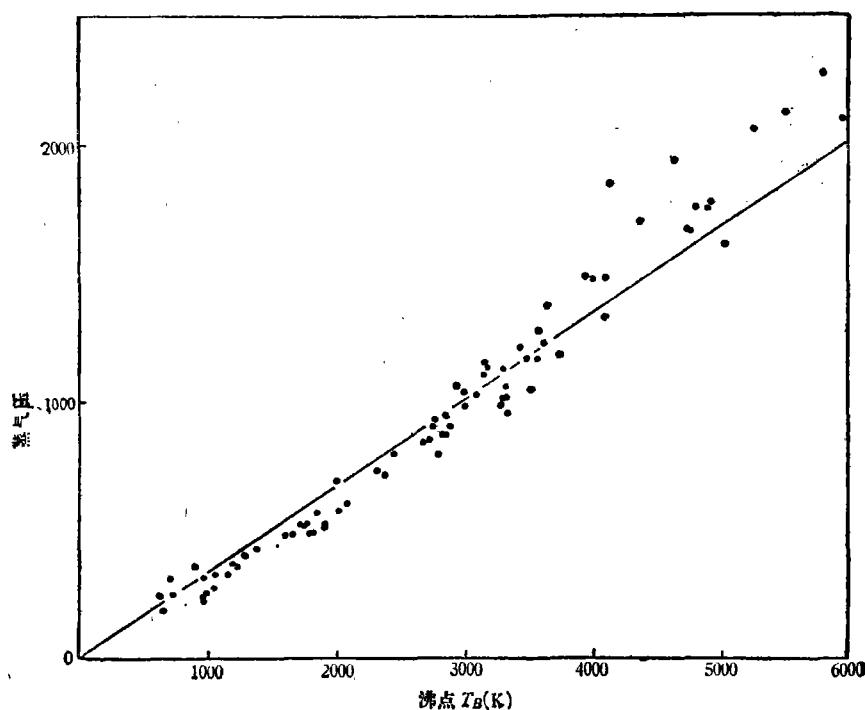


图 1 元素的蒸气压为 10^{-9} 托时的温度与沸点的关系
直线为 $T = \frac{1}{3} T_B$, 数据点引自文献 [2]

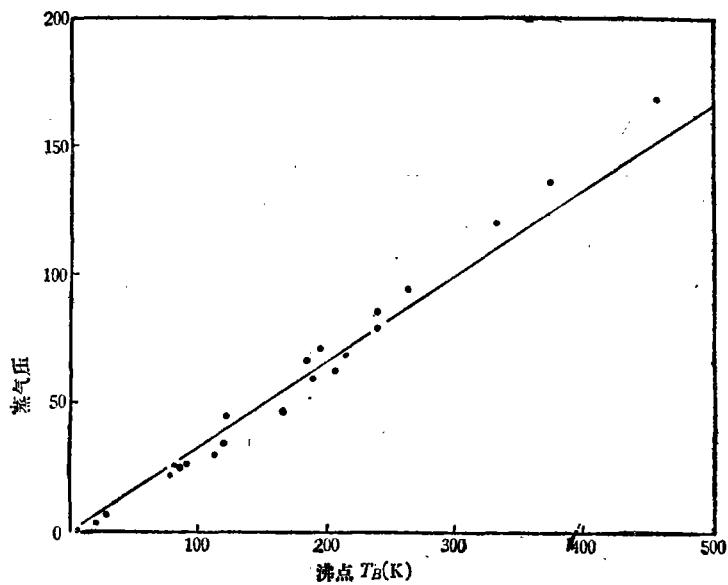


图 2 常见气体的蒸气压为 10^{-9} 托时的温度与沸点的关系
直线为 $T = \frac{1}{3} T_B$, 数据点引自文献 [1]

(3) 式,即得

$$T_B/T = 1 + \frac{2}{21} \ln(760/p_v). \quad (4)$$

这可以定性解释为什么在指定的蒸气压下， T_B/T 是一常数。但由(4)式计算的 T_B/T 值与实际数值之间有相当的差距。例如 p_v 为 10^{-6} 和 10^{-9} 托时。由(4)式计算的 T_B/T 分别为 3.0 和 3.6；而实际值分别为 2.5 和 3.0。这种差异的原因可能有两个：一是 Trouton 规则本身的近似性，特别是对于金属元素 $\Delta H_v/T_B$ 的数值可能不是 21；二是上面应用 Clapeyron-Clausius 公式时，温度的范围很宽，一个温度是沸点（此时 ΔH_v 是蒸发热）；另一温度一般都低于熔点（此时 ΔH_v 是升华热，其值大于蒸发热），因此 ΔH_v 将不是常数。比较合理的近似处理可能是应对 ΔH_v 取某种平均值。为检验这种解释，我们曾根据文献 [2] 列出的各元素在沸点时的蒸发热和 298 K 时的升华热计算了 $\Delta H_v/T_B$ ，求得其平均值约为 27。代入(3)式得

$$T_B/T = 1 + \frac{2}{27} \ln(760/p_v). \quad (5)$$

按(5)式求出 p_v 为 10^{-6} 和 10^{-9} 托时的 T_B/T 值恰好分别为 2.5 和 3.0，和实际数值相符。虽然在求 $\Delta H_v/T_B$ 的平均值时由于数据不够完整和各数据的实验条件不完全一致而使这个巧合带有一定的偶然性。但仍不失为上述解释是合理的一种佐证。

以 T_B/T （即 k 值）对 $\log p_v$ 作图，即得一条很好的直线（如图 3 所示）。这一规律可以从(5)式得到解释。由图 3 的直线很容易外推求出任意蒸气压下的 T_B/T 值。例如推得 $p_v = 10^{-13}$ 托时的 T_B/T 值为 3.7（文献[2]收集的各种元素的蒸气压数据最低只到 10^{-11} 托），根据气体的数据^[1]作图求得的 T_B/T 值约为 3.6；由(5)式计算的结果约为 3.7，三者颇为一致。极高真空($p < 10^{-11}$ 托)的获得是宇宙空间等研究领域中必须解决的课题，但各种材料的蒸气压低于 10^{-11} 或 10^{-13} 托的 p_v-T 数据尚付阙如，以上提供的简便估计方法或可在一定程度上作为参考依据。

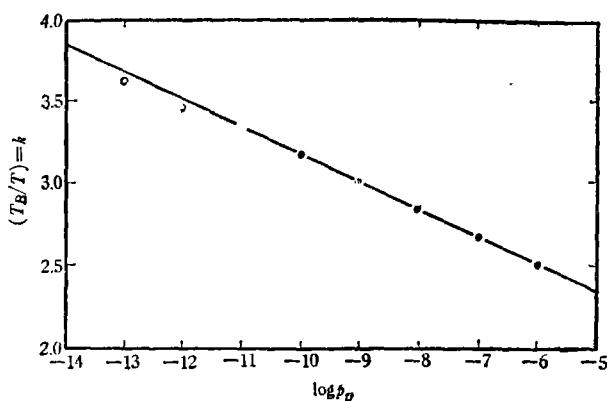


图 3 $\frac{T_B}{T}$ (k)— $\log p_v$ 图线

- —— 根据气体数据^[1]和元素数据^[2]作图求得；
- —— 根据气体数据^[1]作图求得

参 考 文 献

- [1] R. E. Honig, H. O. Hook, *RCA Review*, 21 (1960), 360.
- [2] R. E. Honig, *RCA Review*, 23 (1962), 567.

A SIMPLE METHOD FOR ESTIMATING THE TEMPERATURE AT WHICH THE VAPOR PRESSURE OF MATERIALS IS IN THE REALM OF ULTRA-HIGH VACUUM AND EXTREME-HIGH VACUUM

KU TI-REN

(*Department of Chemistry,
Peking University*)

KUO YUAN-HENG

(*Department of Physics,
Peking University*)