

为验证水的反常膨胀现象的定量解释理论而设计 脱空气法下水的密度测定的实验步骤

江正杰

山东工商学院, 人文与传播学院, 山东烟台

摘要: 根据笔者在《基于液相水内部存在空气和水蒸气气相空间的假定定量解释水的反常膨胀现象》一文中提出的, 对于水的反常膨胀现象 (水在4°C时密度达到最大值) 的定量解释, 水的反常膨胀现象产生的原因是: 水中的空气和水蒸气含量在随着温度升高过程中表现出来的必然现象。随着温度的升高, 空气溶解度从最大值到最小值变化, 水蒸气含量从最小值到最大值变化。这两条曲线的交点附近就是4°C时水的密度达到最大值。由此解释得到一个预期: 假如让液相水处于隔绝空气的状态, 使其空气溶解度降到最低值, 则其升温过程将不会发生反常膨胀现象。由此可以用煮沸法或真空脱气法对液相水进行脱空气处理, 然后测量其在4°C附近的密度值。根据液相水中的水蒸气含量与饱和空气中的水蒸气含量相等的假定, 可以计算出在脱空气水的密度随着温度升高而降低的数值 (从0°C到7°C的数值) 显示, 的确没有了反常膨胀现象。这个预期如果得到实验的验证, 将是对整体蒸发定律和液相水微观气液混合结构的有力证明, 也是对于水的反常膨胀现象的定量解释理论正确性的直接验证。

关键词: 液相整体蒸发定律; 水的反常膨胀现象; 空气溶解度; 煮沸法; 真空脱气法

Experimental Procedure for Measuring Water Density after Degassing to Validate the Quantitative Theory of Water's Anomalous Expansion

Zhengjie Jiang

School of Humanities and communication, Shandong Technology and Business University, Yantai, Shandong

Abstract: Based on the quantitative explanation proposed by the author in the paper "A Quantitative Account of Water's Anomalous Expansion Based on the Assumption of an Internal Gaseous Phase Comprising Air and Water Vapor within Liquid Water", the anomalous expansion of water (i.e., its density reaching a maximum at 4 °C) arises from the inevitable behavior of the dissolved air and water-vapor content as temperature rises. As temperature increases, the solubility of air falls from its maximum to its minimum value, while the concentration of water vapor rises from its minimum to its maximum. The intersection of these two curves occurs in the vicinity of 4 °C, the point at which water's density is greatest. This explanation leads to a clear prediction: if liquid water is isolated from ambient air so that its dissolved-air content is driven to its minimum value, the usual anomalous expansion

* 作者简介: 江正杰 (1968-), 山东工商学院人文与传播学院副教授, 中国农业大学工学学士, 湘潭大学哲学硕士, 研究方向: 古典文化、自然哲学、基础物理等

will not appear during subsequent heating. Experimental confirmation of this prediction would constitute strong evidence both for the universal evaporation law and for the microscopic gas-liquid mixed structure of liquid water. Accordingly, one could de-gas liquid water by boiling or by vacuum degassing and then measure its density in the region around 4 °C.

Keywords: overall evaporation law of the liquid phase; anomalous expansion of water; air solubility; boiling method; vacuum degassing method

1 为验证水的反常膨胀现象的定量解释理论而设计脱空气法下水的密度测定的实验步骤

实验设计的背景——水的反常膨胀现象的定量解释理论

水的反常膨胀现象是一个重要的至今尚未得到合理解释的水科学现象[1,2]，它指的是在0℃到4℃的温度范围内，水的体积随温度的升高而减小，至4℃（或3.98℃）时水的密度达到最大，而在4℃以上则恢复正常热胀冷缩的现象。对此现象，目前只有定性的解释[3,4]，还缺乏定性和定量一致的解释。

笔者在最新论文中提出的液相分子的单元结构理论和液相整体蒸发定律[5,6]，这个定律已经得到大量实验的验证[7,8]，并由此解开了困扰物理学界长达60之久的姆潘巴效应之谜[9]。笔者通过梳理液相水分子的共价键和氢键知识，结合已有的液相单元结构知识，得到新的液相水分子的单元结构模型：液相本身是一个短程有序、长程无序的单元结构，从单元核心到边缘的固相分子-液相分子-气相分子的结构分布。即沿着液相单元结构核心到边缘分别分布着从水分子的强氢键结构过渡到弱氢键结构——水分子链和水线等，再过渡到范德华力束缚的无氢键结构的过程，接着是从自由液相水分子过渡到气相水分子的外围结构。这个结构也可以简称为是“强氢键-弱氢键-无氢键范德华力-自由态”的链接过渡结构，或者是“固相-液相-气相”的链接过渡结构。

以此可以解释液相整体蒸发定律：水的整体蒸

发就是自由液相水分子到气相水分子的过渡转化过程。液相水中存在越多自由液相水分子，其过渡到气相水分子过程的速率就会越大，进而整体蒸发速率也越大。

进而阐明姆潘巴效应的谜底在于：是在液相的整体蒸发定律及其引起的同步降温的原理[10]基础上发生的。在冷却过程中，无氢键自由液相水分子到气相水分子的相互过渡状态和自由气相水分子的数量或密度，在修复到静态的“固相-液相-气相”结构与温度之间的对应关系的过程中发生的滞后效应。这个就是三级姆潘巴效应（热水降到冷水的初温时有更快的降温速率）之所以会发生的微观机理。有三级姆潘巴效应，才会有二级姆潘巴效应，即处于冷却降温中的热水的温度会赶上冷水的温度；最后才可能会有一级姆潘巴效应，即热水先于冷水结冰。通过以上理论及姆潘巴效应实验可以宣布：液相整体蒸发定律是完全可以成立的，并且宣布困扰物理学界60多年的姆潘巴效应之谜最终得以破解，牛顿冷却定律需要得到修正[11]。

依据液相整体蒸发定律，蒸发的原理在于液相水中的饱和水蒸气浓度与空气中的水蒸气浓度之差形成的扩散机制[12]。据此可以假定：在一定环境温度下，液相内部的水蒸气浓度与同样体积的饱和空气的含湿量相等[1]。

这个假定与道尔顿蒸发速率定律是一致的。道尔顿蒸发定律的公式为：

$$W=C(E-e)p,$$

其中W为水面蒸发速率；E为水面温度下的饱和水气压，e为水面上空气的实际水气压，(E-e)为空气的饱和差；P为大气压；C为与风速有关的比例系数，具体数值需根据实验确定。

笔者的假定实际上就是将饱和水气压E理解为即是对应于水中实际存在着饱和水气分压状态。

此外，我们知道存在空气在水中的溶解度随温度升高而减小的规律，这个规律不可以只从空气分子运动论的角度加以完全的解释，还应该从水的内部蒸发产生的水蒸气气相空间的不断增大来解释。因此液相内部气相空间是空气溶解度与水蒸气气相空间之和。由此可以定量计算蒸气泡的水蒸气与空气的成分比。进而可以从纯液相水的密度基本不变的假定出发，再考虑水中的空气溶解度和水蒸气含量的变化过程的规律。根据我们的假定，水的密度的变化主要是由于气相空间的变化造成的。而对于纯液相空间而言，可以假定其密度是基本不变的，或其体积基本不会随着温度的升高而发生膨胀，或者膨胀的系数很小，至少在0℃到低温区域我们可以假设其是基本不变的。假定液相内部的水蒸气所占据的气相空间为 V_s ，空气溶解度所占据的气相空间为 V_k ，总的气相空间为 V_z ，密度为 \bar{n}_k 。总的液相整体密度为 \bar{n}_z ，假定纯液相的密度存在一个最大值，即为纯液相水分子空间的密度不变为 \bar{n}_0 。由于气相可以在液相的间隙空间存在，故总的液相体积不等于纯液相体积加上纯气相体积，两者之间存在一个叠加系数p。这样就得到1m³水密度的新计算公式：

$$\rho = (1 - V_z p) \rho_0 + V_s \rho_s + V_k \rho_k$$

由此出发可以对水的反常膨胀现象进行定性和定量一致的解釋。

计算显示：水的密度在4℃到7℃之间出现了一个高点的平台，与水的密度实测值基本符合。计算还显示：水的反常膨胀与水中含有的空气和水蒸气随着温度变化的规律有关。空气和水蒸气随着温度变化的规律是相反的，空气在水中的溶解度随着温度的升高从最大量开始递减。而随着温度的升高，饱和空气的含湿量是从最小量开始递增的。于是所谓水的反常膨胀现象，就是水中的空气和水蒸气含

量在变化过程中表现出来的必然现象，因此不属于反常现象[1]。

2 设计脱空气测定水的密度实验以验证水的反常膨胀现象的定量解释理论

以上水的反常膨胀现象的定量解释理论对于理解水的基本结构问题是十分重要的。《科学》(Science)杂志在其125周年之际，公告天下125个悬而未决的科学问题，其中赫然位列其中的第46个问题就是“水的结构问题如何？”[13]。关于水的结构问题，江正杰提出的水的基本结构是液气混合态[6]，进而是“固相-液相-气相”的全息结构[9]。水的反常膨胀现象的定量解释理论实际已经得到了水和酒精的蒸发实验以及已有关于水的密度测定实验的间接验证，但是我们可以进一步让这个理论得到更多实验的更直接验证。

从上文对于水的反常膨胀现象的解释中得到一个预期：假如让液相水处于隔绝空气的状态，则其升温过程将不会发生反常膨胀现象。这个预期如果得到实验的继续验证，将是对整体蒸发定律和液相水微观气液混合结构的直接而有力的证明。

为了在实验上验证以上这个预期，我们就要设计一个实验，其方法是：在尽可能排除空气溶解度影响的情况下下来测量水的密度，特别是在4℃附近的水的密度。

根据水的反常膨胀现象的定量解释理论，水的反常膨胀现象在4℃附近密度最大，而水中溶解的空气可能对这个现象产生决定性的影响。为什么空气溶解度会影响水的密度，以及如何排除这种影响呢？根据笔者对于水的反常膨胀现象的定量解释理论的假设，空气溶解在水中仍然会保持自身的气相，其主要（约为85%[1]）是在液相水分子的间隙存在，即约有15%左右的气相总体积造成了液相的膨胀，因而会增加水的体积。或者说溶解的空气气体会让水的密度降低，这是因为如果水中有溶解的空气，当温度变化时，这些气体的溶解度也会变化，比如温度升高时空气的溶解度降低，会释放出气泡，影响体积测量，进而影响密度的测量和计算。同时，随着温度从0℃上升到4℃附近，水

中的水蒸气含量从最小值开始不断增加。虽然水蒸气增加的幅度较大，但是由于初值很小，所以单位温度增幅下的水蒸气增加值也小于空气溶解度的减小值。这个就是液相水在低温区域发生热缩的原因。

3 脱空气测定水的密度实验的基本步骤

为了验证水的反常膨胀是否与空气溶解度存在必然的关系，我们就需要设计在排除空气溶解度影响的情况下测量水的密度的实验。这样的实验的基本步骤可以如下安排：

(1) 脱气处理水样：通过煮沸、真空脱气或超声波处理去除溶解气体，并保存在密封的环境中。

(2) 准备测量设备：校准比重瓶的体积，确保恒温水的温度精确控制。

(3) 在严格控制温度的条件下，将脱气水注入比重瓶，避免气泡产生。

(4) 测量每个温度点的质量，计算密度。

(5) 对比脱气水和未脱气水的密度-温度曲线，分析空气溶解度的影响。

4 测定脱空气水的密度实验具体步骤设计

为了排除空气溶解度的影响，需要确保在实验过程中水中的溶解气体尽可能少，或者在测量时保持气体溶解度的稳定，不会因为温度变化而产生气泡或体积变化。此外，还需要考虑其他可能影响密度测量的因素，例如水的纯度（是否含有其他杂质）、测量仪器的精度、温度控制的精确度等。因此，在实验设计中需要控制这些变量。

为了设计一种排除空气溶解度影响的水密度测定方法，具体可以按照以下步骤进行：

4.1 水样脱气处理

煮沸法：先制备 1m^3 以上的蒸馏水。后将蒸馏水进行去离子化。后将高纯度去离子水用电热器煮沸至少15-20分钟，以去除大部分溶解的气体。随后在密闭容器中冷却，避免气体重新溶解。

值得注意的是，无论如何脱气，都会残留一定量的空气溶解度。对于蒸馏脱气法而言，最低的空气含量就是 100°C 时的空气溶解度 $3.49\text{L}/\text{m}^3$ 。

或者使用真空脱气法对水样进行脱气处理。使用真空泵和脱气装置，在真空条件下将水中的气体抽出。在低压环境下持续抽气30分钟，确保水中溶解气体（如 O_2 、 N_2 ）被充分去除。

4.2 脱气水密封转移与储存

将脱气水转移至密封性良好的容器（如玻璃安瓿瓶：一种可熔封的硬质玻璃容器，常用于存放注射用的药物以及疫苗、血清等），为确保操作过程中无空气混入，需要在转移过程中快速操作，减少与空气的接触时间。储存容器需预先用脱气水润洗，避免残留气体影响。

4.3 精密温度控制

使用恒温水浴槽精确控制水温，并在不同温度下（比如从 0°C 到 10°C ，每隔 1°C ）测量水的密度。需要注意的是，在降温过程中要缓慢，避免温度骤变导致水中残留气体的析出。

使用高精度恒温水浴（ $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ），从 0°C 逐步升温至 10°C ，每间隔 0.5°C 或 1°C 设置测量点。确保水浴循环均匀，避免局部温度波动。

比重瓶校准：使用已知体积的精密比重瓶（如 25mL ASTM标准瓶），在不同温度下校准其实际体积（考虑热膨胀系数）。

4.4 密度测量方法的选择

需要选择一个能够精确测量密度且受气体影响较小的测量方法。例如，用振动管密度计或者浮力法（如用精密天平测量已知体积的水的质量）。振动管密度计可能对气泡比较敏感，所以需要确保水样中没有气泡。而质量-体积法则需要精确测量体积，此时如果水中有气泡会导致体积测量不准确。

使用质量-体积法。例如，使用一个已知体积的精密容器（如比重瓶），将其在目标温度下恒温后，装满脱气水，然后称量其质量。通过质量除以体积得到密度。关键是要确保比重瓶在装水时没有

气泡，且在恒温过程中温度稳定。可能需要多次重复测量以取平均值。

4.5 装样流程

将比重瓶浸入恒温水浴中，待温度稳定后取出，迅速用脱气水充满，确保无气泡。

使用毛细管塞排除多余液体，形成凹液面，确保体积一致。

质量测量：使用分析天平（精度0.1mg）称量装满水的比重瓶质量，扣除空瓶质量后计算水的密度（ $\rho = m/V$ ）。

4.6 排除气泡干扰

排除气泡的影响：在填充比重瓶时，确保完全填满，没有气泡存在。可以将比重瓶放入恒温水浴中，使其温度稳定后，再小心地填充，并用玻璃棒引导水流，避免带入气泡。可能需要在恒温条件下进行操作，或者在装填后检查是否有气泡，必要时重新装填。

在装填过程中，通过倾斜注水或用细针头引导水流，避免气泡产生。

采用振动或离心法去除微量气泡（需在密闭条件下进行）。

4.7 验证实验

在脱气处理后的水和未脱气的水中进行对比实验，观察两者的密度-温度曲线是否存在差异，特别是在4℃附近的区域。如果脱气后的水在4℃附近仍然显示出密度最大值，则说明反常膨胀现象并非主要由溶解空气引起；反之，如果脱气后的水的密度最大值消失或减弱，则说明溶解空气可能对反常膨胀有影响。

4.8 对比实验验证

对未脱气的普通去离子水进行相同流程的密度

测量，绘制两种水样的温度-密度曲线。

分析4℃附近的数据差异，验证空气溶解度对反常膨胀的影响。

4.9 关键注意事项

（1）脱气效果检测：可使用溶氧仪测量水中的溶解氧浓度，确保脱气后浓度接近100℃时的溶解度（3.49mL/L），将空气溶解度对于水的密度影响降到最低。

（2）环境控制：实验全程在温度稳定的实验室进行，避免外界振动或气流干扰

（3）热膨胀校准：当试验温度与校正温度相差超过5℃时，需对比重瓶容积进行热膨胀校正。比重瓶体积的温度修正公式为： $V_t = V_c \cdot [1 + \gamma_p(t_T - t_C)]$ 。其中 V_t 为在试验温度 t_T 下比重瓶的实际体积（mL） V_c ；在校正温度 t_C 下比重瓶的标称体积（mL） t_T ；试验时的实际温度（℃） t_C ；比重瓶校准时的标准温度（通常为20℃或25℃）； γ_p 比重瓶材料的体积膨胀系数（℃⁻¹）此公式适用于精密密度测量场景，如涂料、石油产品、粉末等材料的标准密度测定。当试验温度 t_T 与瓶体校准温度 t_C 的差值小于5℃时，通常可忽略体积变化；超过此范围则必须进行修正以确保测量精度。常见材料的热膨胀系数见表1：

示例：若一个硼硅玻璃比重瓶在20℃校准体积 $V_c=50.00\text{mL}$ ，在35℃下使用时，其真实体积为： $V_t=50.00 \times [1 + 10 \times 10^{-6} \times (35 - 20)] = 50.0075\text{ mL}$ 。

4.10 可能遇到的问题

（1）脱气处理是否彻底？如何验证水中溶解气体的含量是否足够低？可能需要使用溶解氧测定仪或其他气体分析仪器来检测水中的气体含量。

（2）在转移脱气水到测量容器时，如何避免重新溶解气体？可能需要在惰性气体环境中操作，例如在充满氮气的操作箱中进行转移和测量。

表1. 常见材料的热膨胀系数表（数据来自国家标准 GB/T6750-2007）

材料	硼硅玻璃	碱石灰玻璃	奥氏体不锈钢	黄铜（CuZn37）	铝
体积膨胀系数 γ_p (℃ ⁻¹)	10×10^{-6}	25×10^{-6}	48×10^{-6}	54×10^{-6}	69×10^{-6}

(3) 温度控制是否足够精确？因为水的密度在4℃附近变化很小，需要高精度的温度控制设备，比如使用高精度的恒温水浴，温度波动控制在 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 以内。

(4) 比重瓶的体积是否精确校准？不同温度下比重瓶的体积可能因热胀冷缩而变化，因此需要预先校准比重瓶在不同温度下的实际体积。

4.11 可能的改进措施

(1) 使用更高效的脱气方法，如真空脱气结合超声波处理，以更彻底地去除溶解气体。

(2) 使用在线密度计，直接在密闭系统中连续测量不同温度下的密度，减少操作过程中气体溶解的机会。

(3) 使用高纯度去离子水，减少杂质的影响。

通过以上步骤，应该可以在较大程度上排除空气溶解度对水密度测量的影响，从而更准确地验证水的反常膨胀现象是否在排除空气后仍然存在。

5 空气的溶解度和水的密度的计算

5.1 空气溶解度数值的计算

可以从空气溶解度的表中查得以下数据，查不到的可以根据数据变化的趋势分析加以估算补充[11]：

0℃时空气在水中的溶解度为 29.18 L/m^3 。

1℃时空气的溶解度在表中缺乏，现在取0℃时与2℃时的中间值是 28.435 L/m^3 。

2℃时空气溶解度为 27.69 L/m^3 。

3℃时空气溶解度值表中缺乏，取2℃时与4℃时的中间值是 27.005 L/m^3 。

4℃时空气溶解度为 26.32 L/m^3 。

5℃时空气的溶解度为 25.69 L/m^3 。

6℃时空气溶解度为 25.06 L/m^3 。

7℃时空气溶解度值表中缺乏，取6℃时与8℃时的中间值是 24.48 L/m^3 。

8℃时空气溶解度为 23.90 L/m^3 。

9℃时空气溶解度值表中缺乏，取8℃时与10℃时的中间值是 23.37 L/m^3 。

10℃时空气溶解度为 22.84 L/m^3 。

11℃时空气溶解度值表中缺乏，取10℃时与12℃时的中间值是 22.355 L/m^3 。

12℃时空气溶解度为 21.87 L/m^3 。

13℃时空气溶解度值表中缺乏，取12℃时与14℃时的中间值是 21.42 L/m^3 。

14℃时空气溶解度为 20.97 L/m^3 。

15℃时空气溶解度为 20.56 L/m^3 。

16℃时空气溶解度为 20.14 L/m^3 。

18℃时空气溶解度为 19.38 L/m^3 。

20℃时空气溶解度为 18.68 L/m^3 。

22℃时空气的溶解度为 18.01 L/m^3 。24℃时空气溶解度为 17.38 L/m^3 。

25℃时空气溶解度为 17.09 L/m^3 。

26℃时空气的溶解度为 16.79 L/m^3 。

28℃时空气溶解度为 16.21 L/m^3 。

30℃时空气的溶解度为 $15.04 (64) \text{ L/m}^3$ 。

40℃时空气溶解度为 12.71 L/m^3 。

50℃时空气溶解度为 9.77 L/m^3 。

根据以上溶解度随温度的变化趋势可知，大约每升高20℃，溶解度下降35%。如0℃时溶解度 $29.18 \times 0.65 = 18.967 \text{ L/m}^3$ ，约等于20℃时的溶解度 18.68 L/m^3 。再如10℃时溶解度为 $22.84 \times 0.65 = 14.846 \text{ L/m}^3$ ，约等于30℃时的溶解度 15.04 L/m^3 。由此可以大约预期以下各个温度的溶解度：

60℃时为 8.26 L/m^3 ；

70℃时为 6.35 L/m^3 ；

80℃时为 5.37 L/m^3 ；

90℃时为 4.13 L/m^3 ；

100℃时为 3.49 L/m^3 。

5.2 总气相空间的计算方法

0℃时干空气密度是 1.293 kg/m^3 ，饱和水蒸气的分压力是 0.610 kPa ，饱和空气密度是 1.285 kg/m^3 ，饱和空气含湿量是 3.78 g/(kg干空气) 或 4.845 g/m^3 。考虑到空气平均分子量是28.8，而水的分子量是18.0152，即空气比水蒸气重约1.6倍（1.59865倍）。根据0℃时干空气密度 1.293 kg/m^3 ，假定将空气分子都置换为水蒸气分子，则纯水蒸气的密度为： $1.293 \div 1.6 = 0.808807 \text{ kg/m}^3 = 808.807 \text{ kg/m}^3$ 。又

根据0℃时饱和空气含湿量4.845g/m³，其对应的气相空间为： $4.845 \div 808.807 = 0.005995 \text{ m}^3 = 5.9903 \text{ (L)}$ 。0℃时空气的溶解度是29.18L/m³。则1m³液相水中的总气相空间为： $5.9903 + 29.18 = 35.1703 \text{ (L)}$ 。0℃时水的密度0.999840g/cm³。

4℃时干空气密度是1.275kg/m³，饱和水蒸气的分压力是0.812kPa，饱和空气密度是1.271kg/m³，饱和空气含湿量是5.03g/（kg干空气），或6.356g/m³。根据4℃时干空气密度是1.275kg/m³，则0℃时纯水蒸气的密度为： $1.275 \div 1.59865 = 0.7975479 \text{ kg/m}^3 = 797.5479 \text{ kg/m}^3$ 。又根据0℃时饱和空气含湿量4.845g/m³，其对应的气相空间为： $6.356 \div 797.5479 = 0.007969427 \text{ m}^3 = 7.9694 \text{ (L)}$ 。在4℃时空气的溶解度是26.32L/m³。则1m³液相水中的总气相空间为： $7.9694 + 26.32 = 34.2894 \text{ (L)}$ 。4℃时水的密度0.999972g/cm³。

5℃时干空气密度是1.27kg/m³，饱和水蒸气的分压力是0.871kPa，饱和空气密度是1.266kg/m³，饱和空气含湿量是5.4g/（kg干空气），或6.793g/m³。根据5℃时干空气密度是1.27kg/m³，则0℃时纯水蒸气的密度为： $1.27 \div 1.59865 = 0.7944203 \text{ kg/m}^3 = 794.4203 \text{ kg/m}^3$ 。又根据5℃时饱和空气含湿量6.793g/m³，其对应的气相空间为： $6.793 \div 794.4203 = 0.008550889 \text{ m}^3 = 8.5509 \text{ (L)}$ 。在5℃时空气的溶解度是25.69L/m³。则1m³液相水中的总气相空间为： $8.5509 + 25.69 = 34.2409 \text{ (L)}$ 。5℃时水的密度0.999964g/cm³。

6℃时干空气密度是1.265kg/m³，饱和水蒸气的分压力是0.934kPa，饱和空气密度是1.261kg/m³，饱和空

气含湿量是5.79g/（kg干空气），或7.255g/m³。根据6℃时干空气密度是1.265kg/m³，则0℃时纯水蒸气的密度为： $1.265 \div 1.59865 = 0.79129265 \text{ kg/m}^3 = 791.29265 \text{ kg/m}^3$ 。又根据0℃时饱和空气含湿量7.255g/m³，其对应的气相空间为： $7.255 \div 791.29265 = 0.00916854 \text{ m}^3 = 9.16854 \text{ (L)}$ 。在6℃时空气的溶解度是25.06L/m³。则1m³液相水中的总气相空间= $9.16854 + 25.06 = 34.22854 \text{ (L)}$ 。6℃时水的密度0.999940g/cm³。

7℃时干空气密度是1.261kg/m³，饱和水蒸气的分压力是1.001kPa，饱和空气密度是1.261kg/m³，饱和空气含湿量是6.21g/（kg干空气），或7.745g/m³。根据7℃时干空气密度是1.261kg/m³，则7℃时纯水蒸气的密度为： $1.261 \div 1.59865 = 0.7887905 \text{ kg/m}^3 = 788.7905 \text{ kg/m}^3$ 。又根据0℃时饱和空气含湿量7.255g/m³，其对应的气相空间为： $7.745 \div 788.7905 = 0.00981883 \text{ m}^3 = 9.81883 \text{ (L)}$ 。在7℃时空气的溶解度是24.48L/m³。则1m³液相水中的总气相空间为： $9.8188 + 24.48 = 34.2988 \text{ (L)}$ 。7℃时水的密度0.999901g/cm³。

其他温度也可以类似计算。

5.3 1 (m³) 水在升温过程中空气减小量和水蒸气增加量的变化对比

于是我们就得到了1（m³）水在升温过程中空气减小量和水蒸气增加量的变化（见表2）：

以上空气气相空间的减小量和水蒸气气相空间的增加量的数据清楚显示，液相水在最初的升温阶段，每升高一度，其内部含有的总气相空间有一个

表2.1 (m³) 水在升温过程中空气减小量和水蒸气增加量的变化

温度变化区间 (℃)	空气溶解度下降 计算式 (L)	空气溶解度下降值 (L)	水蒸气增加量计算式 (L)	水蒸气增加量计算 式 (L)	总气相空间的变 化值 (L)
0℃-1℃	29.18-28.435	0.745	6.44-5.99	0.45	-0.295
1℃-2℃	28.435-27.69	0.745	6.927-6.44	0.485	-0.26
2℃-3℃	27.69-27.005	0.685	7.4295-6.927	0.5025	-0.1825
3℃-4℃	27.005-26.32	0.685	7.9694-7.4295	0.5399	-0.1451
4℃-5℃	26.32-25.69	0.63	8.5509-7.9694	0.5815	-0.0485
5℃-6℃	25.69-25.06	0.63	9.16854-8.5509	0.61764	-0.01236
6℃-7℃	25.06-24.48	0.58	9.81883-9.16854	0.6503	+0.0703
7℃-8℃	24.48-23.90	0.58	10.51723-9.81883	0.6984	+0.1184

先降后升的过程，可以将这个过程分为三个阶段：

第一阶段：是气相空间的体积收缩的阶段（从1℃到4℃），在这个阶段空气溶解度的减小量大于水蒸气气相空间的增加量比较大。

第二阶段：是气相空间的体积收缩或膨胀变化缓慢的阶段（从4℃到7℃），在这个阶段空气溶解度的减小量与水蒸气气相空间的增加量相差不多。

第三阶段：是气相空间的体积开始明显膨胀的阶段（从7℃以后），在这个阶段空气溶解度的减小量开始明显小于水蒸气气相空间的增加量，故水在整体上明显表现出膨胀。

特别值得注意的是，在第二阶段（从4℃到7℃），虽然气相空间的体积从收缩到膨胀变化缓慢，但是这个现象只是整体上的，实际在这个阶段空气与水蒸气也在持续进行着的此降彼升的变化，空气分子的数量密度在下降，水蒸气分子的数量密度在上升。由于空气分子量是水蒸气的1.6倍，所以这个阶段也是属于液相水的整体密度在缓慢上升和缓慢下降的阶段，只不过上升和下降的速度比较缓慢而已[10]。

由上可见，在测量水的密度过程中，由于低温的水中溶解了较多空气，当温度变化时，这些气体的释放或溶解可能会改变水的体积，导致测得的密度值不准确，发生反常的偏离。尤其是在接近4℃时，这种影响可能会更明显，因为此时水的密度变化本身很小，微小的体积变化也可能导致结果偏差。

5.4 液相水密度的计算

(1) 0℃时空气在水中的溶解度为29.18L/m³。4℃时空气溶解度为26.32L/m³。100℃时为3.49L/m³。0℃时水的密度0.999840g/cm³；气相空间与液相空间的叠加系数为p=0.15415698；纯液相水的最大密度为ρ₀=1.0052476235[1]。

对于0℃时的液相水而言，计入脱气之后残留的100℃时空气溶解度为3.49L/m³（实际会比这个值小，因为温度降低，体积会收缩，现在忽略这个因素），其密度为：

$$\begin{aligned} & (1-0.0351703p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.02918 \\ & \times 1.293 \times 1000 + 0.0059903 \times 808.807 = 999840 \\ & (1-0.0351703p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = 999840 - 42.57473657 = 999797.425 \quad (1-0.0351703p) \\ & = 1.000136366 \quad (1-0.03486883p) \end{aligned}$$

(2) 4℃1m³的液相水而言，其水蒸气气相空间是8.551L，空气的气相空间是26.32L，则4℃时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为34.2894L。则4℃1m³的液相水的密度为：

$$\begin{aligned} & (1-0.0342894p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.02632 \\ & \times 1.275 \times 1000 + 6.356 = (1-0.0342894 \times 0.15415698) \times 1000 \\ & \times 1000 \times 1.0052476235 + 39.914 = 999973.848 \\ & \text{即 } 0.999973\text{g/cm}^3, \text{ 实测的 } 4^\circ\text{C} \text{ 水的密度数值为 } 0.999972\text{g/cm}^3; \end{aligned}$$

(3) 经过脱空气处理的0℃水的空气溶解度以100℃时为空气溶解度3.49L/m³来算。则1m³液相水中的总气相空间为：5.9903+3.49=9.4803（L）。

对于0℃时的液相水而言，其密度为：

$$\begin{aligned} & (1-0.0094803p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.293 \times 1000 + 0.0059903 \times 808.807 = 999840 \\ & (1-0.0094803 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \times \\ & 1.0052476235 + 9.35756657 = 1003787.8575 \end{aligned}$$

0℃时脱空气水的密度实测值1.003787857，0℃时未脱空气水的密度0.999840g/cm³，即经过脱气处理的水的密度比实测值大0.395%；

(4) 1℃1m³的脱空气液相水而言，其水蒸气气相空间是6.4418L，空气的气相空间是3.49L，则1℃时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为9.9318L。则1℃1m³的液相水的密度为：

$$\begin{aligned} & (1-0.0099318p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.288 \times 1000 + 5.19 \\ & = (1-0.0099318 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \\ & \times 1.0052476235 + 9.68512 = 1003718.218 \end{aligned}$$

即1.003718218g/cm³，1℃1m³的未脱空气液相水密度计算值为0.999885g/cm³，实测的1℃水的密度数值为0.999898g/cm³，即经过脱气处理的水的密度比实测值大0.382%；

(5) 2℃1m³的液相水而言，其水蒸气气相空间是6.9271L，空气的气相空间是3.49L，则2℃时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为10.4171L。则5℃1m³的液相水的密度为：

$$(1-0.0104171p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \times 1.284$$

$\times 1000 + 5.555 = 1003643.364$, 即 $1.003643364 \text{ g/cm}^3$, 2°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999924 g/cm^3 , 实测的 2°C 水的密度数值为 0.999940 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.3704% ;

(6) 3°C 1m^3 的液相水而言, 其水蒸气气相空间是 7.4295L , 空气的气相空间是 3.49L , 则 3°C 时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为 10.9195L . 则 3°C 1m^3 的液相水的密度为:

$$\begin{aligned} & (1-0.0109195p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.279 \times 1000 + 5.944 \\ & = (1-0.0109195 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \\ & 0 \times 1.0052476235 + 10.40771 = 1003565.881 \end{aligned}$$

即 $1.003565881 \text{ g/cm}^3$, 3°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999952 g/cm^3 . 实测的 3°C 水的密度数值为 0.999964 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.3602% , 4°C 水的空气溶解度以 100°C 时空气溶解度为 3.49L/m^3 来算。

(7) 4°C 1m^3 的液相水而言, 其水蒸气气相空间是 8.551L , 空气的气相空间是 $3.4926.32\text{L}$, 则 4°C 时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为 12.041L . 则 4°C 1m^3 的液相水的密度为:

$$\begin{aligned} & (1-0.012041p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.275 \times 1000 + 6.356 \\ & = (1-0.012041 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \times \\ & 1.0052476235 + 10.80575 = 1003392.484 \end{aligned}$$

即 $1.003392484 \text{ g/cm}^3$, 4°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999973 g/cm^3 , 实测的 4°C 水的密度数值为 0.999972 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.342% ;

(8) 5°C 1m^3 的液相水而言, 其水蒸气气相空间是 8.5509L , 空气的气相空间是 3.49L , 则 4°C 时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为 12.0409L . 则 5°C 1m^3 的脱空气液相水的密度为:

$$\begin{aligned} & (1-0.0120409p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.27 \times 1000 + 6.793 \\ & = (1-0.0120409 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \\ & \times 1.0052476235 + 11.2253 = 1003392.919 \end{aligned}$$

即 $1.003392919 \text{ g/cm}^3$, 5°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999981 g/cm^3 , 实测的 5°C 水的密

度数值为 0.999964 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.3429% ;

(9) 6°C 1m^3 的液相水而言, 其水蒸气气相空间是 9.16854L , 34.22854 空气的气相空间是 $21.573.4925.06\text{L}$, 则 4°C 时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为 12.65854L . 则 6°C 1m^3 的液相水的密度为:

$$\begin{aligned} & (1-0.01265854p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.265 \times 1000 + 7.255 \\ & = (1-0.01265854 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \\ & \times 1.0052476235 + 11.66985 \\ & = 1003297.651 \end{aligned}$$

即 $1.003297651 \text{ g/cm}^3$, 6°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999982 g/cm^3 , 实测的 6°C 水的密度数值为 0.999940 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.336% ;

(10) 7°C 1m^3 的液相水而言, 其水蒸气气相空间是 9.81883L , 空气的气相空间是 3.49L , 则 7°C 时液相水的水蒸气加上空气的总气相空间为 13.30883L . 则 7°C 1m^3 的液相水的密度为:

$$\begin{aligned} & (1-0.01330883p) \times 1000 \times 1000 \rho_0 + 0.00349 \\ & \times 1.261 \times 1000 + 7.745 \\ & = (1-0.01330883 \times 0.15415698) \times 1000 \times 1000 \\ & \times 1.0052476235 + 12.14589 = 1003197.359 \end{aligned}$$

即 $1.003197359 \text{ g/cm}^3$, 7°C 1m^3 的未脱空气液相水密度计算值为 0.999973 g/cm^3 , 实测的 7°C 水的密度数值为 0.999901 g/cm^3 , 即经过脱气处理的水的密度比实测值大 0.3297% 。

其他温度也可以类似计算, 见表3。

从 0°C 到 7°C 脱空气水密度计算值来看, 没有出现明显的反常膨胀现象。只是在 4°C 到 5°C 出现极为微小的反复, 这个反复超出了可测量的密度值范围, 也超出了国际密度表的精确度 (小数点后6位), 可以忽略不计。此大约与残留的空气溶解度有关。更高温度自然也没有反常膨胀现象。只要我们通过实验得到从 0°C 到 7°C 脱空气水密度实测值, 填入上表, 就可以发现是否与预测值一致。

6 预期结果分析

通过上述严谨的脱气处理和精密测量, 可有效

表3. 0° -7° 液相水密度的计算

	0℃	1℃	2℃	3℃	4℃	5℃	6℃	7℃
未脱空气水密度比 实测值 (g/cm ³)	0.999840	0.999898	0.999940	0.999964	0.999972	0.999964	0.999940	0.999901
脱空气水密度计算 值 (g/cm ³)	1.003787857	1.003718218	1.003643364	1.003565881	1.003392484	1.003392919	1.003297651	1.003197359
脱空气水密度实测 值 (g/cm ³)								

排除空气溶解度对水的密度测定的干扰, 为研究反常膨胀现象与空气溶解度的相关性提供可靠数据。若脱气水在4℃附近仍呈现密度最大值, 则说明水的反常膨胀是固有性质, 与空气溶解度无关; 若密度峰值消失或偏移到0℃附近, 则表明溶解气体可能影响实验结果, 这将对整体蒸发定律和液相水微观气液混合结构的最为有力的证据之一。

参考文献

- [1] 江正杰. 基于液相水内部存在空气和水蒸气气相空间的假定定量解释水的反常膨胀现象[J]. 环球科学与工程, 2025, 2(7): 1-8.
- [2] 曹则贤. 熟悉而又难以理解的水[J]. 物理, 2016, 45(11): 703.
- [3] 宋维才, 王仕双. 水的反常膨胀的微观机制[J]. 唐山师范学院学报, 2007, 29(5): 9-17.
- [4] 吴茂江. 氢键缔合水分子与水的反常膨胀探析[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2011, 27(3): 35.
- [5] 江正杰, 王全杰. 液态水中含有气态水的实验验证[J]. 大学物理实验, 2017, 30(4): 16-22.
- [6] 江正杰, 王全杰. 论气液相溶态与气液相混态的区分及其验证实验设计[J]. 物理化学进展, 2017, 7(2): 26-36.
- [7] 朱韵之, 冯跃春, 江正杰, 等. 同蒸发液面下液体深度与蒸发速率相关性的实验研究[J]. 物理科学与技术研究, 2025, 5(1).
- [8] 江正杰, 朱韵之, 冯跃春. 基于液相整体蒸发定律解释水的蒸发引起的上下同步降温效应实验和上热下冷效应实验[J]. 物理科学与技术研究, 2025, 5(1).
- [9] 江正杰, 朱韵之, 冯跃春. 基于整体蒸发定律解开姆潘巴效应之谜[J]. 环球科学与工程, 2025, 2(7), 1-18.
- [10] 江正杰, 朱韵之, 冯跃春. 基于液相整体蒸发定律解释水的蒸发引起的上下同步降温效应实验和上热下冷效应实验[J]. 物理科学与技术研究, 2025, 5(1). DOI: 10.12208/i.pstr.20250005
- [11] 江正杰, 冯跃春. 基于液相整体蒸发定律对于姆潘巴效应的解谜修改牛顿冷却定律公式[C]. 2025物理与工程前沿教育教学创新研讨会暨大学物理 MOOC联盟工作会会议论文集. 北京: 清华大学出版社, pp. 50-61.
- [12] 江正杰. 从亨利定律的适用条件看蒸发与挥发概念的等同性及液相整体蒸发定律[J]. 环球科学与工程, 2025, 2(8), 1-9.
- [13] Kennedy D, Norman C. (Eds.). 125 Questions: What We Don't Know. Science, 2005, 309(5731): 1-128.
- [14] 江正杰. 基于液相水内部存在空气和水蒸气气相空间的假定定量解释水的反常膨胀现象[J]. 环球科学与工程, 2025, 5(7): 1-8.

