

自然界中,物质一般以气态、液态和固态三种聚集状态存在,这三种状态的基本差别在于分子间的距离和相互作用力的大小不同。

物质究竟处于何种状态,取决于物质本身的性质和外界条件。在一定条件下,物质的这三种状态之间可以互相转化。此外,气体在特定条件下(如吸收高能量)还可以变成第四种状态——等离子态。气体因其具有良好的流动性和混合性而成为化工生产中最常见的聚集状态。例如,化工生产中的许多反应是气相反应,化工生产中的原料、中间产物以及最终产品也常常以气态形式存在。而且在研究液体和固体所服从的规律时也往往借助于它们与气体的关系进行研究,因此,了解气体的有关性质及其变化规律是学习物理化学不可缺少的基础知识。本章将重点讨论气体的压力(p)、体积(V)、热力学温度(T)及物质的量(n)之间的变化规律。

第一节 理想气体状态方程

在气体的众多宏观性质中, p 、 V 、 T 三者是最基本的物理性质,它们的物理意义非常明确,且可以直接测定。气体的 p 、 V 、 T 性质与其他各性质之间有相互依存的关系,故掌握了气体 p 、 V 、 T 的变化,就可推算出气体其他性质的变化。

一、低压气体经验定律

气体 p 、 V 、 T 之间定量关系的研究工作始于17世纪中期,限于当时的技术条件,实验的介质一般是空气、氧气等,气体的压力只能为几十个大气压(几百万帕),经过长期的观测,人们发现并总结出了一些低压下气体所能遵循的经验定律。

1. 波义耳定律

1662年英国化学家波义耳(Boyle)发现,在温度恒定的条件下,一定量气体的体积与压力成反比,称为波义耳定律。其表达式为

$$pV=k_1 \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1-1)$$

$$p_1V_1=p_2V_2 \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1-2)$$

上述两式中, k_1 为常数,它的大小取决于温度、气体的种类和数量,与气体的压力和体积

无关; p_1 、 V_1 为气体在状态 1 时的压力和体积, p_2 、 V_2 为气体在状态 2 时的压力和体积。

学习提示 波义耳定律的应用前提是:①低压气体;②气体的量一定;③温度一定。

1679 年,法国科学家马里奥特(Mariotte)也独立地发现了这个规律,故这个定律也称为波义耳-马里奥特定律。

2. 查理-盖·吕萨克定律

1808 年,法国化学家查理-盖·吕萨克(Gay-Lussac)提出,在压力恒定的条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = k_2 \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1-3)$$

式中, k_2 为常数,它的大小取决于压力、气体的种类和数量,与气体的温度和体积无关。

学习提示 查理-盖·吕萨克定律的应用前提是:①低压气体;②气体的量一定;③压力一定。

3. 阿伏伽德罗定律

1869 年,阿伏伽德罗(Avogadro)提出,在相同的温度和压力下,任何气体的体积与其物质的量成正比,即

$$\frac{V}{n} = V_m \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-4)$$

式中, V_m 为气体摩尔体积,其大小取决于气体的温度和压力,与气体种类无关,单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

学习提示 阿伏伽德罗定律的应用前提是:①低压气体;②温度一定;③压力一定。

思考题

1-1 为什么两个同样的气球中充入相同质量、温度和压力的两种气体,会有不同的体积?

上述气体经验定律表明,低压下各种真实气体的 p 、 V 、 T 之间的关系有一定的共同规律。随着认识的逐步深化和实验技术的不断改进,人们进一步了解到真实气体的性质与经验定律有偏差:温度越低、压力越高,偏差越大;温度越高、压力越低,偏差越小。但是,当压力趋近于零时,所有气体尽管其化学成分不同,却均能严格遵循上述经验定律。这是因为压力趋近于零时,气体的体积就趋近于无穷大,分子间距离也就无限远,分子本身占有的体积相对于整个气体的体积可以忽略不计,分子间的作用力也可忽略不计,不同气体的差别消失了。

在此基础上,为了深入研究气体的性质,人们提出了理想气体的概念和理想气体的微观模型。

二、理想气体状态方程

1. 理想气体的微观模型

理想气体是指在任何温度和压力下都能严格遵守气体经验定律的理想化的气体。根据定义,理想气体的简化微观模型是:气体分子本身大小可以忽略不计;气体分子在没有接触时相互没有作用力,分子间的碰撞都是弹性碰撞。

虽然理想气体是一个科学上的抽象概念,但是引入这一概念是很有用的。一方面,它反映了不同种类的气体在低压下的共同规律;另一方面,真实气体各有其特殊性,而理想气体的物理模型比较简单。在物理化学中,常常先将真实气体当成比较简单的理想气体来研究,然后再将研究的结果按真实气体行为与理想气体行为的偏差进行适当修正,这样就可以准确地揭示真实气体的有关规律。虽然自然界中并不存在理想气体,但是在高温低压下,真实气体分子间距很大,作用力很小,分子本身体积与气体体积相比可以忽略不计。这时,利用理想气体概念导出的有关公式来计算真实气体的物理量,可得到较为满意的效果。

2. 理想气体状态方程

能定量地表示气体 p 、 V 、 T 、 n 等基本性质之间关系的方程即为状态方程。综合上述低压下总结出来的三个基本实验定律可得出理想气体状态方程的表达式为

$$pV = nRT \quad (1-5)$$

式中 p ——气体的压力, Pa;

V ——气体的体积, m^3 ;

n ——气体物质的量, mol;

T ——热力学温度, K;

R ——摩尔气体常数,其大小与 p 、 V 、 T 、 n 及气体的种类无关,一般计算中取

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}。$$

式(1-5)所表示的关系非常简单,计算十分方便。虽然它只严格适用于理想气体,但也经常用于计算低压下的真实气体,当压力在 1 MPa 以下时,误差一般不大,计算结果可满足工程计算的要求。

3. 摩尔气体常数 R

式(1-5)只适用于理想气体,真实气体只有在压力趋于零时才严格服从理想气体状态方程,那么摩尔气体常数 R 的准确数值是怎么确定的呢?

原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 p 、 V 、 T 数据,代入式(1-5)计算 R 的数值,但在压力趋于零时,数据不易测准,所以 R 值的确定实际是采用外推法来进行的。首先测量某些真实气体在一定温度 T 、不同压力 p 时的摩尔体积 V_m ,然后将 pV_m 对 p 作图,外推到 $p \rightarrow 0$ 处,求出所对应的 pV_m 值,进而计算 R 值。

例如,在 300 K 时,测定 N_2 、 He 、 CH_4 的 pV_m - p 关系(见图 1-1)。从图中可见,虽然不同的真实气体的 pV_m - p 等温线的形状不同,但在 $p \rightarrow 0$ 时 pV_m 趋于一共同极限 $-2494.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,故 $R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV_m)_T}{T} = \frac{2494.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{300 \text{ K}} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在其他温度下进行类似的测定,所得 R 值完全相同。

这一事实表明,在压力趋于零的极限条件下,各种气体的 p 、 V 、 T 行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系,所以 R 是一个对各种气体都适用的常数。

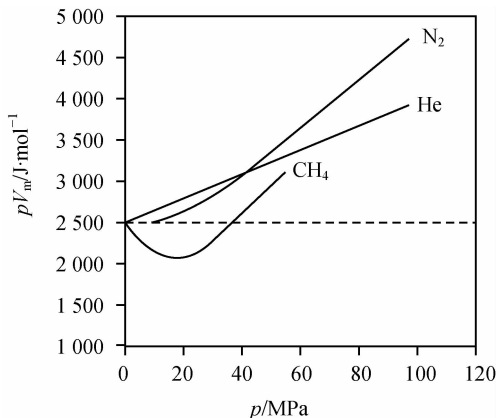


图 1-1 300 K 时 N_2 、 He 、 CH_4 的 pV_m - p 关系

思考题

1-2 理想气体状态方程的应用条件和范围是怎样的？真实气体偏离理想气体的原因何在？在什么条件下可以用理想气体状态方程进行有关计算？

例 1-1 储气柜内放着氯乙烷 [$C_2H_5Cl(g)$]，气柜容积为 10 m^3 ，在 298 K 时柜内压力为 120 kPa （可忽略气柜中水封的水蒸气压力）。问：(1) 气柜中有多少氯乙烷 [$C_2H_5Cl(g)$]？(2) 气体密度为多少？(3) 如果用 400 mol 氯乙烷，要保持气柜内压力和温度不变则需要放出多少立方米的气体？（氯乙烷的摩尔质量为 $64.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）

解：气柜中气体处于低压下，可近似看作理想气体，则根据理想气体方程式得其物质的量为 $n = \frac{pV}{RT}$ 。

(1) 气柜中氯乙烷的物质的量为

$$n = \frac{120 \times 10^3\text{ Pa} \times 10\text{ m}^3}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{ K}} = 4.84 \times 10^2\text{ mol}$$

(2) 气体密度为

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{4.84 \times 10^2\text{ mol} \times 64.5 \times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{10\text{ m}^3} = 3.12\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

(3) 若用 400 mol 氯乙烷，则需要放出的气体的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{400\text{ mol} \times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{ K}}{120 \times 10^3\text{ Pa}} = 8.26\text{ m}^3$$

第二节 理想气体混合物

上节讨论了低压下单一气体的行为，提出了理想气体的概念，总结出理想气体状态方程，但在实际的生活、生产和科研中，还经常会遇到由多种气体组成的气体混合物，如空气就

是含有 N_2 、 O_2 、Ar 等多种气体的混合物, 烟道废气中含有 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 和水蒸气等, 天然气、石油等减压得到的低馏分气体是各种烃类的混合物。本节主要讨论理想气体混合物的 p 、 V 、 T 关系。

一、混合物组成的表示

混合物系统常含有两种或两种以上的组分, 每个组分的组成有多种表示方法, 下面介绍三种。

1. 物质的量分数(摩尔分数)

液体(或气体)混合物中某组分 B 的物质的量占液体(或气体)混合物总物质的量的分数称为该物质的物质的量分数, 用符号 x (或 y) 表示, 即

$$x_B(\text{或 } y_B) = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (1-6)$$

式中 x_B (或 y_B)——液体(或气体)混合物中物质 B 的物质的量分数(也称摩尔分数);

$n_{\text{总}}$ ——液体(或气体)混合物中所有物质的总的物质的量, mol。

显然, $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$ 。

2. 质量分数

混合物中某物质 B 的质量与混合物的总质量之比称为该物质的质量分数, 用 ω 表示, 即

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{\text{总}}} \quad (1-7)$$

式中 ω_B ——混合物中 B 的质量分数;

$m_{\text{总}}$ ——混合物中所有物质的总质量, g。

显然, $\sum_B \omega_B = 1$ 。

3. 体积分数

混合物中某物质 B 的体积分数是指混合前纯物质 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比, 用 φ 表示, 即

$$\varphi_B = \frac{V_B^*}{V_{\text{总}}^*} \quad (1-8)$$

式中 φ_B ——物质 B 的体积分数, 量纲为一;

V^* ——一定温度、压力下纯物质的体积, m^3 。

显然, $\sum_B \varphi_B = 1$ 。

因为理想气体分子间没有相互作用, 分子本身又不占有体积, 所以理想气体的 p 、 V 、 T 性质与气体的种类无关, 因而一种理想气体的部分分子被另一种理想气体分子置换, 形成的混合理想气体的 p 、 V 、 T 性质并不改变, 只是理想气体状态方程中的 n 此时为总的物质的量, 所以有

$$pV = n_{\text{总}} RT = \left(\frac{m_{\text{总}}}{M_{\text{mix}}} \right) RT \quad (1-9)$$

式中, \bar{M}_{mix} 为混合物的平均摩尔质量, 单位为 $g \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

二、道尔顿分压定律

一定温度下,将两种气体(气体 1 和气体 2)分别放入体积相同的两个容器中,在保持两种气体 T 、 V 相同的条件下,测出它们的压力分别为 p_1 和 p_2 。保持温度不变,将其中一个容器中的气体全部抽出并充入另一个容器中,两种气体混合后的总压力为 $p_{\text{总}}$,如图 1-2 所示。

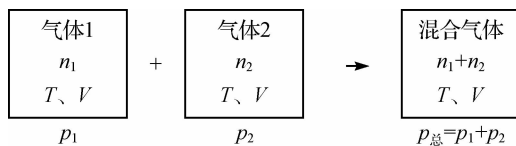


图 1-2 分压定律实验示意图

实验结果表明,在压力很低的条件下 $p_{\text{总}} = p_1 + p_2$,即气体混合物的总压力等于各种气体单独存在,且具有混合物温度和体积时的压力之和。这就是道尔顿定律,它是道尔顿(J. Dalton)于 1801 年在研究低压气体性质时提出的,也称为分压定律。

分压定律的表达式为:

$$p_{\text{总}} = \sum_B p_B \quad (1-10)$$

式中 $p_{\text{总}}$ ——温度为 T 、体积为 V 时气体混合物的总压力, Pa;

p_B ——温度为 T 、体积为 V 时气体混合物中某组分 B 的分压力,即 B 气体对总压力的贡献,所以

$$p_B = y_B p_{\text{总}} \quad (1-11)$$

式(1-10)、式(1-11)对所有混合气体都适用,即使是高压下远离理想状态的真实气体混合物。

理想气体分子之间无作用力,分子本身又没有体积,一种气体的存在不影响其他气体分子的运动状态,故理想气体混合物的分压力可表示为:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V_{\text{总}}} \quad (1-12)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压力是该气体与混合物有相同温度和体积时,单独存在所具有的压力,这也是道尔顿分压定律中某一组分 B 的分压力。

学习提示 分压定律的适用条件:严格讲只适用于理想气体混合物,但是对于低压下的真实气体混合物也可近似适用,应用时各气体在混合前后的温度和体积必须相同。压力较高时,分子间作用力不可忽略,分压定律和式(1-12)均不再适用。

例 1-2 今有 293 K、30 kPa 的氧气 1 L 和 293 K、15 kPa 的氮气 4 L,将这两种气体同时装入 3 L 的容器中,温度仍为 293 K,试求此混合气体的总压力。

解:解这个问题首先要求出各个气体的分压力。因为温度不变,可应用波义耳定律 $p_1 V_1 = p_2 V_2$,即

$$30 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 = p_{\text{O}_2} \times 3, 15 \times 10^3 \text{ Pa} \times 4 = p_{\text{N}_2} \times 3$$

故 $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}, p_{\text{N}_2} = 20 \text{ kPa}$

于是根据分压定律可得混合气体的总压力为

$$p_{\text{总}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = (10 + 20) \text{ kPa} = 30 \text{ kPa}$$

通过此题的计算可看出,应用分压定律进行计算时,必须符合分压定律的条件,即某组分的分压力必须是该气体与混合气体的 T 、 V 相同时所具有的压力;如果不相同,要先将气体的分压力换算成与混合气体有相同的 T 、 V 时的压力值,然后才能代入分压定律计算。

例 1-3 两个体积相等的玻璃球(球 1 和球 2)如图 1-3 所示,中间用细管连通(管内体积可忽略不计)。开始时两球温度均为 $27\text{ }^\circ\text{C}$,共含有 0.7 mol 氢气,压力为 $50\ 663\text{ Pa}$ 。若将其中一球放在 $127\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴中,另一球仍保持在 $27\text{ }^\circ\text{C}$,试计算球内的压力和各球内氢气物质的量。

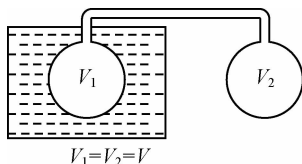


图 1-3 例 1-3 附图

解:根据题意可分析始态(A)和终态(B)的条件如下:

始态(A)	终态(B)
$n_{A,1} + n_{A,2} = 0.7\text{ mol}$	$n_{A,1} + n_{A,2} = 0.7\text{ mol}$
$V_1 + V_2 = 2V$	$V_1 + V_2 = 2V$
$p_A = 50\ 663\text{ Pa}$	$p_B = ?$
$T_{A,1} = T_{A,2} = (27 + 273.15)\text{ K}$ $= 300.15\text{ K}$	$T_{B,1} = (127 + 273.15)\text{ K} = 400.15\text{ K}$ $T_{B,2} = 300.15\text{ K}$

由理想气体状态方程可得:

$$n_{B,1} = \frac{p_B V}{T_{B,1} R}, n_{B,2} = \frac{p_B V}{T_{B,2} R}, n = n_{B,1} + n_{B,2} = \frac{p_B V}{R} \left(\frac{1}{T_{B,1}} + \frac{1}{T_{B,2}} \right) \quad (1)$$

由上述①式可知,若要求得 p_B ,必须先求出 V 的值。根据始态的条件,可列出两球总的理想气体状态方程 $p_A(2V) = nRT_{A,1}$,所以

$$\frac{V}{R} = \frac{nT_{A,1}}{2p_A} \quad (2)$$

联立①、②两式,整理后得

$$p_B = \frac{2p_A}{T_{A,1} \left(\frac{1}{T_{B,1}} + \frac{1}{T_{B,2}} \right)} = \frac{2 \times 50\ 663\text{ Pa}}{300.15\text{ K} \times \left(\frac{1}{400.15\text{ K}} + \frac{1}{300.15\text{ K}} \right)} = 57\ 897\text{ Pa}$$

$$n_{B,1} = \frac{p_B V}{T_{B,1} R} = \frac{p_B n T_{A,1}}{T_{B,1} \times 2p_A} = \frac{57\ 897\text{ Pa} \times 0.7\text{ mol} \times 300.15\text{ K}}{400.15\text{ K} \times 2 \times 50\ 663\text{ Pa}} = 0.3\text{ mol}$$

$$n_{B,2} = n - n_{B,1} = (0.7 - 0.3)\text{ mol} = 0.4\text{ mol}$$

三、阿马格定律

1880年阿马格(E. H. Amagat)发现,当混合理想气体压力较低时:

$$V_{\text{总}} = V_1^* + V_2^* + \dots = \sum_B V_B^* \quad (1-13)$$

式中 $V_{\text{总}}$ ——温度为 T 、压力为 p 时气体混合物的总体积, m^3 ;

V_B^* ——温度为 T 、压力为 p 时气体混合物中某组分 B 的分体积, m^3 。

即理想气体混合物的总体积 V 等于各组分 B 在相同温度 T 及总压 p 下占有的分体积 V_B^* 之和。这就是阿马格定律, 简称分体积定律。

阿马格定律是理想气体 p 、 V 、 T 性质的必然结果, 可推导得出:

$$V_{\text{总}} = \frac{nRT}{p} = \frac{\sum_B n_B RT}{p} = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p} \right) = \sum_B V_B^* \quad (1-14)$$

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p}$$

式中, $V_{\text{总}}$ 、 V_B^* 同式(1-13)。

阿马格定律表明理想气体混合物的体积具有加和性, 在相同温度、压力下, 混合后的总体积等于混合前各纯组分的体积之和。

学习提示 阿马格定律的适用条件为: 理想气体混合物和低压下的真实气体混合物, 且各气体在混合前后的温度和压力相同。

类似分压定律, 分体积定律的另一种表达形式为:

$$V_B^* = y_B V_{\text{总}} \quad (1-15)$$

式(1-15)的物理意义表述为: 低压下气体混合物中, 某一组分的分体积等于其在混合物中的摩尔分数与混合气体总体积的乘积。

道尔顿分压定律和阿马格分体积定律结合可有:

$$y_B = \frac{V_B^*}{V_{\text{总}}} = \frac{p_B}{p_{\text{总}}} \quad (1-16)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压与总压之比, 或分体积与总体积之比等于该组分的摩尔分数 y_B 。

严格地讲, 道尔顿定律和阿马格定律只适用于理想气体混合物, 不过对于低压下的真实气体混合物也可近似适用。压力较高时, 分子间的相互作用不可忽略, 且混合前后气体的体积大多会发生变化, 同时混合气体中分子间的相互作用不同于同种分子, 情况会更复杂, 这时道尔顿定律和阿马格定律均不再适用, 需引入偏摩尔量的概念, 有关内容将在第四章中详细介绍。

思考题

1-3 分压定律和分体积定律的数学表达式相似, 其应用条件是否相同? 两定律能否用于真实气体?

例 1-4 设有一混合气体, 压力为 101.3 kPa, 其中含 CO_2 、 O_2 、 C_2H_4 、 H_2 四种气体, 用奥氏气体分析仪进行分析, 气体取样为 100.0×10^{-3} L, 首先用 NaOH 溶液吸收 CO_2 , 吸收后剩余气体为 97.1×10^{-3} L; 接着用焦性没食子酸溶液吸收 O_2 , 吸收后还剩余气体 96.0×10^{-3} L; 再用浓硫酸吸收 C_2H_4 , 最后尚余 63.2×10^{-3} L。试求各种气体的物质的量分数及分压力。

解:各种气体的分体积分别为

$$V_{\text{CO}_2} = (100.0 - 97.1) \times 10^{-3} \text{ L}, V_{\text{O}_2} = (97.1 - 96.0) \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_4} = (96.0 - 63.2) \times 10^{-3} \text{ L}, V_{\text{H}_2} = 63.2 \times 10^{-3} \text{ L}$$

由于气体处于低压下,可近似按理想气体计算,各种气体的物质的量分数分别为:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{(100.0 - 97.1) \times 10^{-3} \text{ L}}{100.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.029$$

$$y_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V} = \frac{(97.1 - 96.0) \times 10^{-3} \text{ L}}{100.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.011$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} = \frac{(96.0 - 63.2) \times 10^{-3} \text{ L}}{100.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.328$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V} = \frac{63.2 \times 10^{-3} \text{ L}}{100.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.632$$

根据分压定律公式可得各种气体的分压为:

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} p = 0.029 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.94 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2} p = 0.011 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.11 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = y_{\text{C}_2\text{H}_4} p = 0.328 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 33.2 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = y_{\text{H}_2} p = 0.632 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 64.0 \text{ kPa}$$

此题为实验室和工业上气体分析中经常用到的奥氏气体分析仪的基本原理。

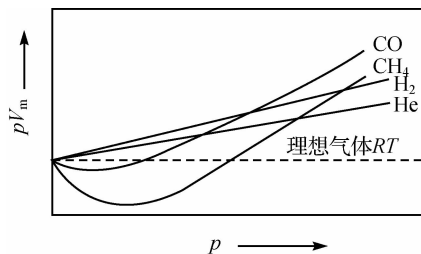
第三节 真实气体的状态方程

前面所讲的理想气体状态方程、道尔顿定律和阿马格定律都是适用于理想气体的定律,真实气体只有在低压下才能遵守这些定律。在化工生产中,许多操作过程都是在较高的压力下进行的。例如,石油气体的深度冷冻分离、氨和甲醇的合成等都是在高压下完成的。在中、高压条件下,前述定律对真实气体已经不能适用,需要进一步研究中、高压气体的特点及有关的方程。

一、真实气体的 pV_m - p 关系图及波义耳温度

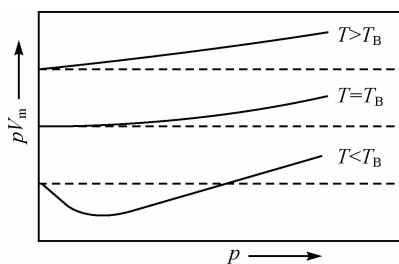
对于理想气体, $pV_m = RT$,即在等温情况下,理想气体的 $pV_m =$ 常数,其值不随压力变化而变化。实验发现,对于真实气体则不然。

若在 300 K 时,测定 1 mol 真实气体在不同压力下的体积,其 pV_m - p 关系曲线如图 1-4 所示,其中水平虚线为理想气体的,其余四条曲线分别为 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{He}(\text{g})$ 的实验结果。不难看出,每一种真实气体的 pV_m - p 关系曲线均对理想气体有明显的偏差,且各种气体的偏差情况互不相同。例如,在 300 K 时, H_2 和 He 的等温线的斜率始终是正值,而 CO 和 CH_4 却不同,随压力增大,等温线的斜率先负后正,在曲线上存在最低点。当然, CO 和 CH_4 的具体情况也互不相同。

图 1-4 几种气体在 300 K 时的 pV_m-p 关系图

若以同一种气体在不同温度下测定其 pV_m-p 等温线,人们发现,当温度足够低时,都会出现像 CO 和 CH_4 在 300 K 时的情况,即曲线出现最低点。图 1-5 是根据不同温度下的实验结果绘出的 pV_m-p 等温线。可以看出,在不同温度下,同一种气体对于理想气体的偏差情况不同。在低温下($T < T_B$)曲线存在最低点,但随着温度升高最低点逐渐上移。当温度达到某个值,如图中的 T_B 时,最低点恰好移至代表理想气体的水平线上,在该温度以上,曲线斜率始终为正值而没有最低点,此温度 T_B 是一个特定的温度,称为气体的波义耳温度。每一种气体都有各自的波义耳温度。实验发现,大多数气体的 T_B 在室温以上,而 H_2 和 He 的 T_B 较低,分别为 103 K 和 15 K。在波义耳温度时,每一种真实气体都能在几百千帕的压力范围内较好地符合理想气体状态方程,即在图形上此处的斜率等于零:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0 \quad (1-17)$$

图 1-5 气体在高于、等于、低于波义耳温度下的
三种典型的 pV_m-p 等温线图

真实气体的 pV_m 值在等温条件下之所以对理想气体产生偏差,在于真实气体不符合理想气体的微观模型,即真实气体分子间有相互吸引力,因而减小了气体分子对于器壁的碰撞,使表观压力小于实际值。此外,真实气体分子有体积,从而使表观摩尔体积 V_m 大于气体分子实际自由活动空间。

在某一确定的温度和压力下,某气体对于理想气体的偏差情况如何,取决于分子间的引力和分子的体积两个因素的相对强弱,温度对这两个因素作用不一样。在 $T < T_B$ 的情况下,当压力在低压范围内由低升高时,分子的引力效应和分子的体积效应都有增强,但由于分子引力效应是矛盾的主要方面,致使随压力升高 pV_m 值减小;当压力增大到一定程度时,矛盾双方发生转化,分子的体积效应变成矛盾的主要方面,于是随压力升高 pV_m 值增大。在 $T = T_B$ 时,开始两种效应相互抵消,而后体积效应起主导作用,所以 pV_m 在经过一个水平后

上升。在 $T > T_B$ 时,始终为体积效应占主导,所以始终表现为 pV_m 随压力升高而增大。

二、真实气体状态方程

真实气体状态方程至今已有 200 个以上,一般分为两类:一类为有一定物理模型的半经验方程,但由此推导出的状态方程中的某些参量仍需要通过实验来测定,其中最具有代表性的为范德华方程;另一类为纯经验公式,是通过部分气体的实验结果归纳出来的,它们只适用于那些用于实验的气体,工业上这类方程为数众多。

1. 范德华方程

1873 年,荷兰科学家范德华在前人研究的基础上,从分子本身大小和分子间相互吸引力这些物质的本性出发,对理想气体状态方程进行了修正,即在体积和压力项上分别提出了两个修正因子 a 和 b ,从而导出了适用于中、低压力下的真实气体状态方程。其形式为:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-18)$$

或
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-19)$$

式中 $\frac{a}{V_m^2}$ ——压力修正项,真实气体分子间引力造成的压力减小值,称为内压力,Pa;

a ——范德华常数,1 mol 单位体积的真实气体,由于分子间引力的存在而对 p 的校正, $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$;

b ——范德华常数,即体积修正因子,是由于真实气体分子体积的存在而对 V_m 的校正, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

这就是著名的范德华方程。范德华认为,理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 中, p 为分子间无相互作用力时的压力,摩尔体积 V_m 为每摩尔气体分子自由活动的空间。对于真实气体,首先,由于分子间有相互作用力,在压力不太大的情况下,气体分子间力主要是吸引力,吸引力的存在减弱了分子碰撞器壁时对器壁施加的力,即真实气体所产生的压力要比无吸引力时小。其次,由于分子本身占有体积,故每摩尔真实气体的自由活动空间已不是理想状态下的 V_m 。因此,需要对理想气体状态方程中的 p 、 V 两项进行修正。

某些气体的范德华常数见附录四。需要注意的是,当压力和体积单位改变时,这些常数的数值也会改变。

范德华方程只是一种简化的真实气体数学模型,因其考虑了真实气体与理想气体的本质区别,其精度优于理想气体方程。人们把在任何温度压力下均服从范德华方程的气体称为范德华气体。

当真实气体的压力 $p \rightarrow 0$, $V_m \rightarrow \infty$ 时,范德华方程中 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 和 $(V_m - b)$ 两项分别转化为 p 及 V_m ,范德华方程还原为理想气体状态方程。

范德华方程只是一种真实气体 p 、 V 、 T 行为的数学模型,而实际情况远比范德华所考虑的情况复杂得多。一般情况下,范德华方程在几十个大气压的中压范围内精度比理想气体状态方程高,但难以满足对高压气体计算的需要,还不能满足工程计算上的需要。

思考题

1-4 范德华修正理想气体状态方程时引入了几个修正项? 物理意义各是什么?

例 1-5 1 mol N_2 在 0°C 时体积为 $70.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 分别按照理想气体状态方程和范德华方程计算出其压力, 并比较其百分误差, 已知实验值为 40.53 MPa。

解: (1) 根据理想气体状态方程计算:

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 273.15}{70.3 \times 10^{-6}} = 32.3 \text{ MPa}$$

(2) 查附录四知 N_2 的范德华常数 $a = 0.137 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.0387 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据范德华方程计算:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 273.15}{70.3 \times 10^{-6} - 0.0387 \times 10^{-3}} - \frac{0.137}{(70.3 \times 10^{-6})^2} = 44.15 \text{ MPa}$$

(3) 百分误差计算。

$$\text{方法(1)的误差: } \frac{32.3 - 40.53}{40.53} \times 100\% = -20.3\%$$

$$\text{方法(2)的误差: } \frac{44.15 - 40.53}{40.53} \times 100\% = 8.9\%$$

由计算结果可见, 范德华方程比理想气体状态方程更接近实际。

2. 维里方程

真实气体对理想气体的偏差主要体现在其 pV_m 值在等温条件下不等于常数, 而是随压力的改变而变化, 为了修正这个偏差, 卡末林-昂尼斯(Kammerling-Onnes)于 20 世纪初提出维里方程, 有两种形式:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right) \quad (1-20)$$

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots) \quad (1-21)$$

式中 B, C, D, \dots ——体积项级数式的第二、第三、第四、……维里系数;

B', C', D', \dots ——压力项级数式的第二、第三、第四、……维里系数。

维里方程是个纯经验方程, 两种表达式中对应的维里系数有不同的数值和单位。各种真实气体的维里系数的值与气体性质有关, 还随着气体温度而变化。随着统计力学的发展, 维里系数已经能够从理论上导出, 而且根据两个及三个分子间的作用力推出了第二和第三维里系数的理论表达式。但对于大多数真实气体来说, 由于至今还缺乏有关分子间力的足够知识, 还无法得到维里系数的准确理论表达式。更高阶的修正项一般常可忽略, 相应的维里系数亦很少见。

当 $p \rightarrow 0, V_m \rightarrow \infty$ 时, 维里方程可还原为理想气体状态方程。维里方程只适用于相当于 1~2 MPa 的中压范围的真实气体。在计算中压以下的真实气体时, 一般将维里系数以后的高次项略去, 使用压力越高, 需要截取的项数越多。在较高压力下, 维里方程不适用。

3. 其他气体状态方程

除范德华方程与维里方程外, 还有许多真实气体状态方程。它们大多是从上面两种方程出发, 引入更多参数来提高计算精度, 一般来说, 方程所包含的物性参数越多, 计算精确度

就越高、适用范围也越大,但计算越麻烦。常见的其他气体状态方程大概有以下几种。

(1) R-K(Redlich-Kwong)方程

$$\left[p + \frac{a}{T^{\frac{1}{2}} V_m (V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT \quad (1-22)$$

式中, a 、 b 为常数,但不同于范德华方程中的常数。此方程是目前公认的最准确的二常数气体方程式,适用于烃类等非极性气体,且适用的 T 、 p 范围较宽,但对极性气体精度较差。

(2) B-W-R(Benedict-webb-Rubin)方程

$$p = \frac{RT}{V_m} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T} \right) \frac{1}{V_m^2} + (bRT - a) \frac{1}{V_m^3} + a\alpha \frac{1}{V_m^6} + \frac{c}{T^2 V_m^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V_m^2} \right) e^{\frac{-\gamma}{V_m^2}} \quad (1-23)$$

式中, A_0 、 B_0 、 C_0 、 α 、 γ 、 a 、 b 、 c 均为常数,为八参数方程,较适用于碳氢化合物及其混合物的计算,不仅适用于气体,也适用于液相物质。

(3) 贝塞罗(Berthelot)方程

$$\left(p + \frac{a}{TV_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1-24)$$

此式是在范德华方程基础上考虑了温度对分子间相互吸引力的影响。

其他类似的状态方程还有很多,其中有些确实具有各自的特点和长处。但它们普遍的问题是普适性不高,计算的精确度较差,有的甚至计算过于烦琐。总之,至今尽管真实气体的状态方程众多,但还没有哪一个让人们用起来得心应手。化工实际中迫切需要普适性高、精确度高、计算简单、使用方便的公式来满足实际生产和科学研究的需要。

第四节 真实气体的液化及临界参数

真实气体在高压下的行为是偏离理想气体状态方程的,而且在温度足够低、压力足够高时,还会发生聚集状态的变化,会由气体变为液体。理想气体是不会液化的,因为其分子间没有相互作用力;而真实气体都存在由气态转变到液态的可能性,只是各种气体完成这一转变的条件不相同。

一、液体的饱和蒸气压

在室温下,若将过量的纯液体放入密封的真空容器中,刚开始时,蒸气的压力随着液体的蒸发而增加,当蒸发到最后时,压力便不再变化,这时液体的量不再减少,蒸气与液体处于平衡状态,此时,气体称为饱和蒸气,液体称为饱和液体,蒸气压力称为该液体在室温下的饱和蒸气压,用 p^* 表示,单位为 Pa 或 kPa,上标“*”表示纯物质。

饱和蒸气压是液体物质的一种重要的物性数据,表 1-1 列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。从表中数据可看出,不同物质在同一温度下具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压是由物质本性决定的,它可以用来度量液体分子的逸出能力,即液体蒸发能力。

表 1-1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa	$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa	$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa
20	2.338	20	5.671	20	9.971 2
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

液体的蒸气压可以用分子运动学说来解释:在液体中分子的能量是不相等的,在一定温度下,具有足以克服分子间的引力能量的分子数是不变的,即单位时间内,从单位表面逸出的分子数(即蒸发速率)是恒定的。相反,在单位时间内碰撞到单位液体表面上的分子数(即凝结速率)取决于蒸气的压力。在开始蒸发时,只有逸出的分子而没有凝结的分子;随着蒸发的进行,蒸气的压力渐渐加大,相应凝结的分子逐渐加多,最后必然达到一个蒸发速率与凝结速率相等的状态,即平衡状态。

从表 1-1 也可以看出,液体物质的饱和蒸气压随着温度的升高而增大,故饱和蒸气压也是温度的函数。当蒸气压等于外压时,气化不仅在表面上进行,而且也发生在液体的内部,此时液体内部不断有气泡产生,表现为剧烈的蒸发,这个现象称为沸腾,相应的温度称为液体的沸点。液体的蒸发能在任何温度进行,但在外压一定时沸腾却只能在一定温度下发生,只有改变外压才能改变液体的沸点。通常将液体在 101.325 kPa 外压下的沸腾温度称为正常沸点,如水的正常沸点为 100 $^\circ\text{C}$,乙醇的正常沸点为 78.4 $^\circ\text{C}$ 。

一般情况下,当外压不是很高时,纯物质的饱和蒸气压不受其他气体(不溶于该液体)存在的影响。在一定温度下,某一物质的蒸气压力如果小于其饱和蒸气压,液体将蒸发变为气体,直至蒸气压力增至该温度下的饱和蒸气压,达到气-液平衡为止。反之,如果某物质的蒸气压力大于其饱和蒸气压,则蒸气将部分冷凝为液体,直至蒸气压力降至该温度下的饱和蒸气压,达到气-液平衡为止。例如,水在 40 $^\circ\text{C}$ 时饱和蒸气压为 7.376 kPa,在大气环境中尽管有其他气体存在,只要大气中水的分压力小于 7.376 kPa,液态水就会蒸发为水蒸气。反之,水蒸气则会凝结为液态水。

思考题

- 1-5 为什么在高原地带食物难以煮熟,而在高压锅中却很容易将食物煮熟?
1-6 为什么人们在冬季感觉气候干燥,夏季感觉天气闷热?

二、临界参数

气体的液化一般有两条途径,即降温和加压。降温可减小分子热运动产生的离散倾向,加压则可以缩小分子间距离从而增大分子间引力。由于加压增大分子间引力有一定限度(超过一定程度分子间排斥力将起主导作用),故液化的发生要求分子热运动的离散倾向也

不能超过一定限度,即对气体的温度有最高限定。

实验证明,对每一种液体都有一个特定温度,在此温度以上,液相消失,无论怎样增大压力,都不能使气体液化,这个温度称为临界温度,用 T_c 或 t_c 表示。它是使气体能够液化所允许的最高温度,其值的大小反映了各种气体液化的难易程度,因此对于生产实际有着很重要的指导意义。临界温度时的饱和蒸气压称为临界压力,以 p_c 表示,它是在临界温度下使气体液化所需的最低压力。在临界温度、临界压力下物质的摩尔体积称为临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示。 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 统称为物质的临界参数,是物质的重要属性,其数值由实验测定,某些物质的临界参数列于附录三中。

思考题

1-7 什么是临界温度? 其物理意义是什么? 为什么在临界温度以上,无论加多大的压力也不能使气体液化?

三、真实气体的液化

理想气体无法液化,因为理想气体在等温下服从波义耳定律,即 $pV_m = \text{常数}$ 。若以压力为纵坐标,体积为横坐标作图,可得到一系列双曲线,如图 1-6 所示。因为各条线上各点温度相同,故每一条曲线称为等温线或 $p-V_m$ 线。

人们根据实验发现真实气体等温线与理想气体截然不同,下面就以 CO_2 气体的 $p-V_m$ 等温线为例说明。如图 1-7 所示,在一个恒温槽中,放入一个带有活塞的容器,容器内充入一定量的 CO_2 气体,气体的压力可由连接在器壁上的压力计读出。在恒温下测定各不同压力下的体积,根据这些数据以压力为纵坐标、摩尔体积为横坐标作图,可得到恒定温度下的 $p-V_m$ 曲线,通过改变温度可以测出一系列等温线,构成 $p-V_m$ 图。图 1-8 为实验测得的 CO_2 的 $p-V_m$ 曲线图,图中每一条等温线描述了在一定温度下、一定量的 CO_2 压缩时,体积和状态变化的情况。由图 1-8 可见,图中 $p-V_m$ 等温线以 $304.2 \text{ K} (T_c)$ 为界,可区分为 $T < T_c$ 、 $T = T_c$ 及 $T > T_c$ 三种情况,下面分别进行讨论。

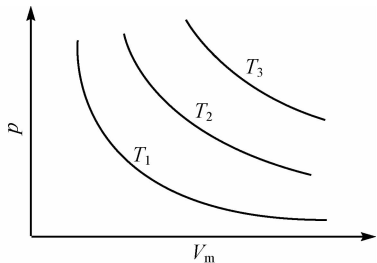


图 1-6 理想气体等温线

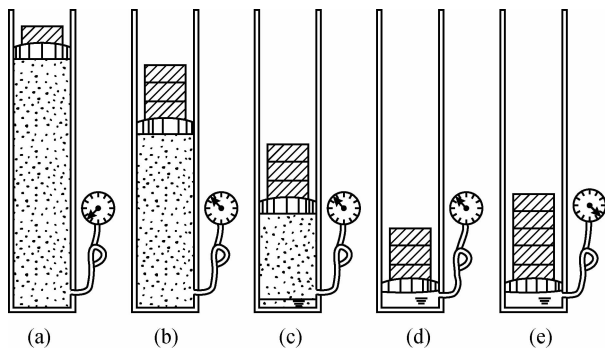
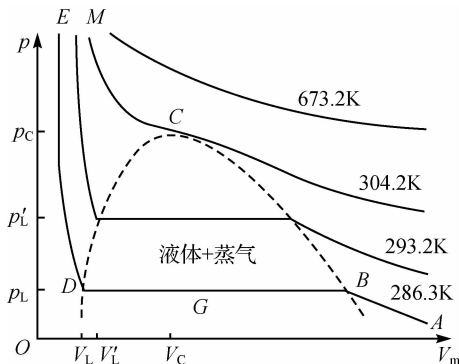


图 1-7 恒温下 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的液化过程

图 1-8 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 p - V_m 等温线

1. $T < T_c$ 的等温线

以 286.3 K 的等温线为例, 曲线分为三段, 等温线上 A、B、G、D、E 各点对应的状态, 如图 1-7 中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)所示。在 AB 段, 摩尔体积随压力的增加而减小, 与理想气体等温线基本相似。在 B 点处(压力大约为 6×10^3 kPa), CO_2 气体成为饱和蒸气, 开始液化。继续对 CO_2 进行压缩, 则液化继续进行, 由于液化过程中体积缩小, 体积沿 BD 线变化, 但压力始终保持不变。这是因为此时气液两相平衡, 所对应的压力就是该温度下液态 CO_2 的饱和蒸气压, 故等温线在 BD 段呈水平线段。到达 D 点后, CO_2 全部液化。B 点和 D 点对应的横坐标分别为 CO_2 饱和蒸气和饱和液体的摩尔体积。在 D 点以后继续增加压力, 液体沿 DE 线迅速上升, 表示液体的体积变化很小, 不易压缩。

293.2 K 的等温线与 286.3 K 的等温线大体相同, 只是温度越高, 水平段越短(饱和液体摩尔体积因热膨胀而增大, 饱和气体摩尔体积因蒸气压力较高而减小), 而相应的饱和蒸气压也越高。

把不同温度下开始液化和终了液化的点用虚线连起来, 就形成了图中的帽形区域, 帽形区内为气、液两相共存区。

2. $T = T_c$ 的等温线

随着温度的升高, 水平线段逐渐缩短, 当温度达到 304.2 K 时, 如图 1-8 所示, 水平线段缩成一个点 C, 在此温度之上, 无论加多大的压力, CO_2 均不能液化, 故 304.2 K 即为 CO_2 的临界温度, 此时的等温线称为临界等温线, C 点称为临界点。临界点左侧为液体的恒温压缩曲线, 其等温线向上抛, 右侧为气体的恒温压缩曲线, 等温线向下抛, C 点正好是一个水平拐点, 其数学特征是此点的一阶和二阶导数都为零。即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-25)$$

临界温度以下, 液化过程要经过气液两相共存的阶段, 此时气相和液相性质有明显的差别。当温度上升, 这些差异逐渐减小。在临界温度时, 气液性质的变化是连续的变化, 气体的性质逐渐消失, 液体的性质逐渐显出。最终在临界点时, 物质呈乳浊状态, 此时, 气、液两相摩尔体积及其他性质, 如密度、折射率等完全相同, 因而气液界面消失了。

3. $T > T_c$ 的等温线

304.2 K 以上的高温等温线在气相区, 压缩时气体的体积随压力的增大而减小, 气体不

能液化。等温线为一光滑曲线,没有斜率的突变点,与理想气体等温线相似。温度越高曲线越接近于等轴双曲线,即在高温或低压下,气体越接近于理想气体。

当物质处在略高于临界温度和压力的状态时,称为超临界流体,它的密度大于气体,具有溶解性能,又具有气体的黏度,有很强的扩散能力。超临界流体在工业上有很多应用,如超临界流体干燥、超临界流体萃取、超临界流体成核等。目前较广泛使用的超临界流体有二氧化碳、乙烷、丙烷等,临界温度较低,可以在室温附近操作,又无毒。目前被用来从水溶液中萃取有机物,从茶叶和咖啡豆中萃取咖啡因,从植物中萃取芳香油,从种子中萃取试用油脂,从中药材中萃取有效成分,从高分子物质中萃取残留单体等。最近,还发展了在超临界流体中进行聚合,以控制颗粒均匀的聚甲基丙烯酸甲酯;在超临界流体中制取超细粉末,以超临界流体作为溶剂制造无公害涂料,如汽车用油漆、室内环保涂料等。超临界流体的应用正方兴未艾。

气体的液化在工业上有重要的应用,如使空气液化制备液氧和液氮,液氢和液氧是火箭和燃料电池的重要燃料,液氮常用于低温实验及保持生物活性,液态空气可用于保存和运输血清、血浆及各种生物制品。

第五节 对应状态原理及普遍化压缩因子图

尽管目前已经发现许多真实气体的状态方程,但它们的普适性都不是很高,于是人们想,能不能像理想气体状态方程一样寻找一个适用于所有真实气体的状态方程呢?后来有人建议,将理想气体状态方程进行校正便可达到目的,即对于任意真实气体,可将其状态方程写为:

$$pV = ZnRT \quad (1-26)$$

或
$$pV_m = ZRT \quad (1-27)$$

其中校正因子 Z 反映了真实气体对理想气体的偏差,即 Z 表示为:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-28)$$

式中 Z ——压缩因子,是 T 、 p 的函数,量纲为一;

p ——真实气体的压力, Pa;

V ——真实气体的体积, m^3 ;

V_m ——真实气体的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

n ——真实气体的物质的量, mol;

T ——真实气体的温度, K。

许多气体在不同条件下的压缩因子或 p 、 V 、 T 数据可由手册或文献查到。因为压缩因子是实验测量得到的,没有引入任何假设,所以往往具有较高的准确性。

根据式(1-28)和理想气体状态方程式 $pV_m = RT$ 可推得

$$Z = \frac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})} \quad (1-29)$$

式(1-29)表明 Z 等于同一温度、压力下,物质的量相同的真实气体与理想气体的摩尔体积之比。

当 $Z=1$ 时, $V_m(\text{真实})=V_m(\text{理想})$, 说明理想气体在任何温度、压力下 Z 值恒等于 1; 当 $Z>1$ 时, $V_m(\text{真实})>V_m(\text{理想})$, 说明真实气体比理想气体难压缩; 当 $Z<1$ 时, $V_m(\text{真实})<V_m(\text{理想})$, 说明真实气体比理想气体易压缩。由此可知, Z 集中反映了真实气体与理想气体在压缩性上的偏差, 故称为压缩因子。从上面分析可知, 真实气体偏离理想气体的程度可以用 Z 值偏离 1 的多少来衡量。 Z 值与 1 相差越大, 说明真实气体对理想气体的偏差越大。而各种不同气体在相同的温度、压力下, Z 值偏离 1 的程度不同, 则反映出不同气体在微观结构和性质上的个性差异。

思考题

1-8 理想气体和真实气体都能适用的方程是什么?

1-9 用压缩因子讨论真实气体时, 某气体不易压缩, 则 Z 应为何值?

一、临界压缩因子

不同的真实气体具有不同的性质, 但在临界点时却有许多共性, 将压缩因子的概念应用于临界点, 可得出临界压缩因子 Z_c , 其表达式为:

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \quad (1-30)$$

各种气体的 Z_c 几乎都接近一个常数, 大多数在 0.26~0.29 的范围内, 如表 1-2 所示。

表 1-2 部分气体的临界压缩因子 Z_c

物质	He	Ar	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Z_c	0.299	0.291	0.289	0.294	0.288	0.274	0.289

表 1-2 中的数值表明各气体的临界压缩因子 Z_c 近似相等, 这说明各种气体在临界点处对理想气体的偏差大致相同, 具有一定的普遍规律。这便启发人们, 以临界点为基准, 定义出对比参数来衡量真实气体偏离理想气体的程度, 并在此基础上根据对应状态原理找出计算压缩因子的方法。

二、对比参数与对应状态原理

临界状态时, 以各自的临界参数为基准, 将气体的 p 、 V_m 、 T 除以各自的临界参数, 则得到气体的对比参数:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}, T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-31)$$

式中 p_r ——对比压力, 量纲为一;

p ——真实气体的压力, Pa;

p_c ——气体的临界压力, Pa;

V_r ——对比体积, 量纲为一;

V_m ——真实气体的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

$V_{m,c}$ ——气体的临界摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

T_r ——对比温度, 量纲为一;

T ——真实气体的温度, K;

T_c ——气体的临界温度, K。

对比参数不仅描述了气体所处的状态,也反映了气体所处状态偏离临界点的倍数。气体有各自的对比状态参数,对比状态参数相同的气体可能有完全不同的 p 、 V 、 T 值,但它们偏离临界点的程度基本相同(相同倍数)。

实验表明,三个对比参数 p_r 、 V_r 、 T_r 间存在一个普遍适用于各种真实气体的函数关系: $f(p_r, V_r, T_r) = 0$, 即当不同气体有两个对比参数相等时,第三个对比参数也将(大致)相等。这就是对应状态原理。

学习提示 对应状态原理只是近似的经验定律,具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。

将对对比参数表达式(1-31)引入压缩因子定义式(1-28)得

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-32)$$

因为多数真实气体的 Z_c 为 0.26~0.29,可近似作为常数处理,所以式(1-32)说明,无论气体各自性质如何,处于相同对应状态的气体(乃至液体)具有相近的物性(如摩尔热容、膨胀系数、压缩系数、黏度等)。换句话说,不同的气体,当有相同的对比温度、对比压力时会有近似相同的压缩因子 Z 值, Z 值是对比温度、对比压力的函数。根据这一结论,就可以由某些气体的实验结果得出适用于各种不同气体的双参数普遍化压缩因子图。

三、普遍化压缩因子图

20 世纪 40 年代,荷根与华德生用若干种无机、有机气体的实验值取平均,描绘出如图 1-9 所示的双参数普遍化压缩因子图,双参数是指对比温度(T_r)和对比压力(p_r)。

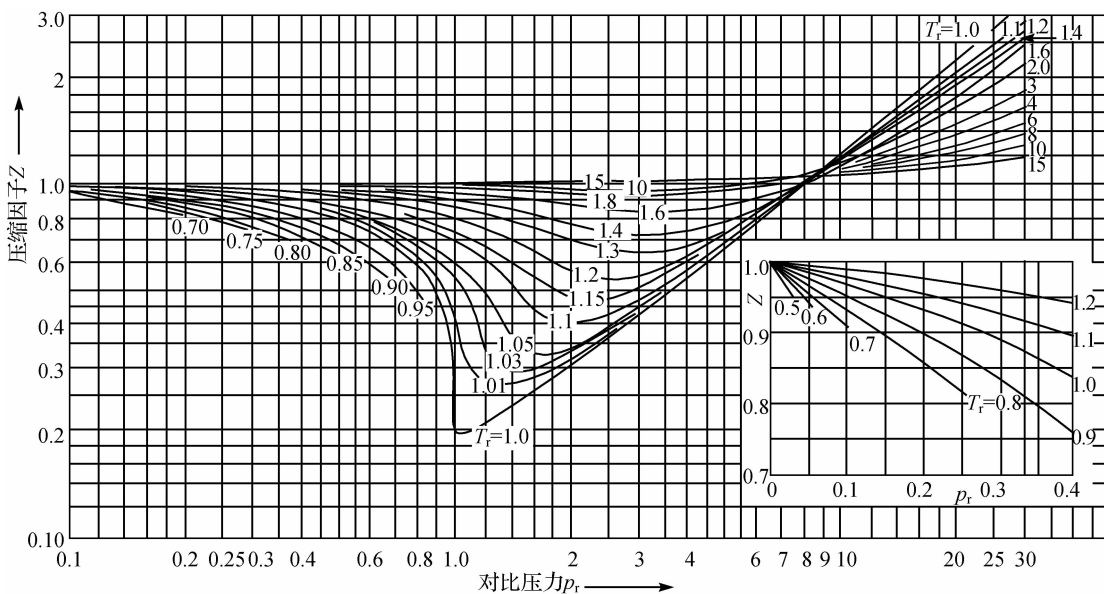


图 1-9 双参数普遍化压缩因子图

由图 1-9 可知：

(1) 横坐标表示对比压力，纵坐标表示压缩因子，每条曲线为等对比温度线，表示一个指定的对比温度。纵横坐标均采用对数坐标，从而扩大了读数范围。任何气体只要知道了对比压力、对比温度，便可由图直接读出 Z 值。

(2) $T_r < 1$ 时曲线很短。这是因为 $T_r < 1$ 时气体处于临界温度以下，当压力大于饱和蒸气压时，气体发生液化变为液体，液体的 p 、 V 、 T 行为与气体不同，不宜再进行更高压力下的测量，故曲线随着 p_r 的增大而中断。

(3) 在任何对比温度下，随着 p_r 趋近于零， Z 值趋近于 1，真实气体接近于理想气体。等对比温度线的变化规律是：随着 p_r 增大， Z 一般从小于 1 经最小值后又上升到大于 1，反映出真实气体随压力升高从较易压缩转变为较难压缩；而在很高的 T_r 下，曲线没有下降段，始终表现为难压缩。

(4) 在相同 p_r 下 (p_r 较小时除外)，一般来说， T_r 较大时 Z 偏离 1 的程度较小， T_r 较小时 Z 偏离 1 的程度较大，这也说明了低压高温下真实气体更接近于理想气体。

只要知道了气体的临界参数，就可以利用普遍化压缩因子图算出气体在某一定状态下的对比参数 p_r 、 T_r ，然后从图中查出 Z 值，进行有关的计算。除了水蒸气、氨这类强极性分子外，计算误差可望小于 $\pm 6\%$ 。这种方法计算方便，且能在相当大的压力范围内得到满意的结果，故被广泛用于工业生产中的计算。

思考题

1-10 压缩因子图是建立在什么原理基础上的？如果有两种性质不同的真实气体，其压力、摩尔体积和温度是否可能都相同？其压缩因子是否相同？为什么？

例 1-6 用压缩因子图计算 185 K、4.529 MPa 下，1 mol O_2 的体积。

解：由附录三查得 O_2 的 $T_c = 154.59$ K， $p_c = 5.043$ MPa，则对比参数为

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{4.529 \text{ MPa}}{5.043 \text{ MPa}} = 0.9, T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{185 \text{ K}}{154.59 \text{ K}} = 1.2$$

由压缩因子图 1-9 查得在 $T_r = 1.2$ 的等对比温度线上横坐标为 0.9 时所对应的纵坐标为 0.83，即在该对比状态下 $Z = 0.83$ ，所以

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.83 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 185 \text{ K}}{4.529 \times 10^6 \text{ Pa}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于压缩因子图的基本原理是对应状态原理，对比状态近似相同的各气体具有近似相同的压缩因子图（并非绝对相等），是一近似规律，所以用压缩因子图进行真实气体计算也只能得到近似结果。但因为压缩因子图是在大量气体实验基础上得来的，因此与一般真实气体状态方程相比，压缩因子图的普适性较高。

本章小结

本章主要介绍了理想气体和真实气体的 p 、 V 、 T 性质以及状态方程。理想气体是假定分子间没有相互作用力、分子本身不占有体积的气体。理想气体状态方程具有最简单的形式 $pV = nRT$ 。理想气体混合

物符合道尔顿分压定律和阿马格分体积定律。压力极低下的真实气体可近似作为理想气体处理。

真实气体会发生液化,并具有临界性质。描述真实气体 p 、 V 、 T 关系的状态方程多是在理想气体状态方程的基础上修正得到的,如范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$, 维里方程 $pV_m = RT(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots)$, 压缩因子 $Z = \frac{pV}{nRT}$ 等。真实气体的状态方程在压力趋于零时一般均可还原为理想气体状态方程。在对应状态原理的基础上,人们得出了普遍化的压缩因子图,使得在精度要求不高时的计算得以简化。

习题

1-1 气柜储存有 121.6 kPa、27 °C 的氯乙烯(C_2H_3Cl)气体 300 m³,若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间,试问储存的气体能用多少小时。

[10.16 h]

1-2 有一气柜容积为 2 000 m³,气柜中压力保持在 104 kPa,内装氢气。设夏季的最高温度是 42 °C,冬季的最低温度为 -38 °C,试问该气柜在冬季最低气温时比夏季最高气温时多装多少千克氢气。

[54.1 kg]

1-3 一抽成真空的球形容器,质量为 25.00 g。充入 4 °C 水之后,总质量为 125.00 g。若改充为 25 °C、13.33 kPa 的某碳氢化合物气体,则总质量为 25.016 3 g。试估算该气体的摩尔质量。(水的密度按 1 g·cm⁻³ 计算)。

[30.31 g·mol⁻¹]

1-4 在 293 K 和 100 kPa 条件下,将 He(g)充入体积为 1 dm³ 的气球内,当气球放飞后,上升至某一高度,这时压力为 28 kPa,温度为 230 K,试求这时气球的体积是原体积的多少倍。

[2.8 倍]

1-5 一真空玻璃管净重 37.936 5 g,在 20 °C 下充入干燥空气,压力为 101.325 kPa,质量为 38.073 9 g;在同样条件下,若充入甲烷与乙烷的混合气体,质量为 38.034 7 g,计算混合气体中甲烷的摩尔分数。

[0.67]

1-6 在一次实验中,浓盐酸与铝起反应,释放出的氢气在 298 K 的水面上收集,气体试样的总压力为 100.0 kPa 时占有的体积为 0.355 dm³。已知 298 K 时水的饱和蒸气压约为 3.2 kPa,试求:(1)试样中氢气的分压为多少?(2)收集到的氢气为多少摩尔?

[(1)96.8 kPa;(2)0.013 9 mol]

1-7 试证明混合理想气体中任一组分 B 的分压力 p_B 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

$$\left[p_B = y_B p, pV = \left(\sum_B n_B \right) RT, y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \Rightarrow p_B = \frac{n_B RT}{V} \right]$$

1-8 有 2 dm³ 湿空气,压力为 101.325 kPa,其中水蒸气的分压力为 12.33 kPa。空气中 O₂ 与 N₂ 的体积分数分别为 0.21 与 0.79,求水蒸气、N₂、O₂ 的分体积以及 N₂、O₂ 在湿空气中的分压力。

$$\begin{aligned} [V_{H_2O} = 0.244 \text{ dm}^3, V_{O_2} = 0.369 \text{ dm}^3, V_{N_2} = 1.388 \text{ dm}^3, \\ p_{N_2} = 70.306 \text{ kPa}, p_{O_2} = 18.689 \text{ kPa}] \end{aligned}$$

1-9 CO₂ 气体在 40 °C 时的摩尔体积为 0.381 dm³·mol⁻¹。设 CO₂ 为范德华气体,试求其压力,并比较与实验值 5 066.3 kPa 的相对误差。

[5 187.7 kPa, 相对误差为 2.4%]

1-10 有 20 °C、101.325 kPa 的干燥气体 20 dm³,通过保持 30 °C 的溴苯时,实验测得有 0.950 g 的溴苯