

第 1 章 气体

Gas



南开大学
Nankai University

内容

- ◆ 理想气体的本质及 p 、 V 、 T 性质
- ◆ 实际气体的 p 、 V 、 T 性质
- ◆ 实际气体的状态方程

重点难点

- ◆ 理想气体状态方程的应用
- ◆ 范德华方程、压缩因子和对比状态



本章实际应用

1. 理想气体是化学、化工研究中常用的最简单的模型体系。
2. 理想气体状态方程或范德华方程可用于进行气体 p 、 V 、 T 之间的换算。
3. 利用分压定律和分体积定律可计算平衡气体体系的组成。
4. 实际气体的液化及临界点特征对于气体储存、运输以及超临界流体萃取具有重要的指导意义。
5. 使用压缩因子图及普遍化状态方程可方便地进行实际气体 p 、 V 、 T 之间的换算。

§ 1.1 理想气体

定义

分子之间无相互作用力，分子体积可视为零的气体，或：遵守理想气体状态方程的气体称作理想气体

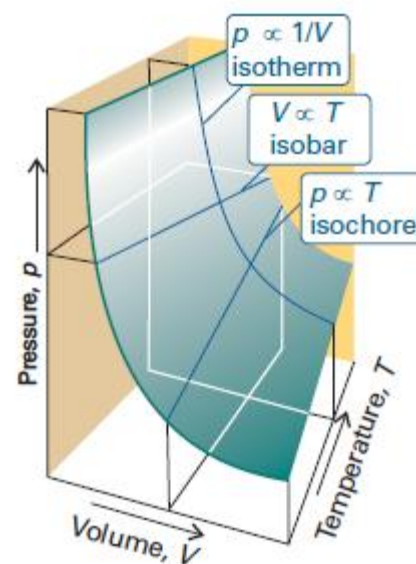
1.1.1 理想气体状态方程

(I) 经验定律（适用于低压实际气体）

Boyle定律: $[T, n]$ $V \propto 1/p$ 或 $pV = \text{常数}$

Gey-Lussac: $[p, n]$ $V \propto T$ 或: $V/T = \text{常数}$

Avogadro: $[T, p]$ $V \propto n$ 或 $V_m = V/n = \text{常数}$



根据低压气体的三个经验定律，当 $p \rightarrow 0$ 时

$$V \propto \frac{nT}{p} \quad V = \frac{nRT}{p} \quad R = \frac{pV}{nT}$$

◆ 摩尔气体常量 R

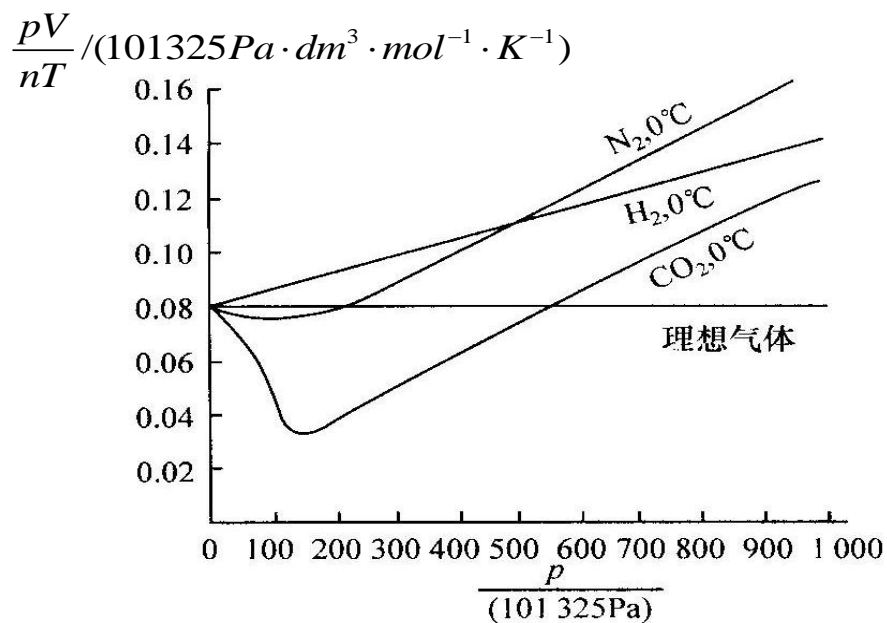
在 T 恒定的条件下，测定一定量气体的 p - V 数据。

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{nT} \right)$$

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

$$= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



(II) 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{当 } n = 1 \text{ mol 时, } pV_m = RT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{or} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

◆ 单位

SI制:

$$p: \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$V: \text{ m}^3$$

$$T: \text{ K} \quad (T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15)$$

$$n: \text{ mole (物质的量)}$$

◆ 适用条件

理想气体或压力趋近于零的实际气体

(III) 理想气体的微观本质

分子之间无相互作用力，分子体积视为零

(IV) 应用

用状态方程解未知数，可求 M ， ρ 等



1.1.2 混合理想气体

(I) 状态方程

$$pV = nRT = \sum_i n_i RT \quad \text{其中: } i=1, 2, 3\dots$$

$$n = \frac{m}{\langle M \rangle}$$

$$\langle M \rangle = \frac{m}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n} = \sum_i x_i M_i$$

$\langle M \rangle$ —平均摩尔质量



(II) Dalton分压定律

混合气体的总压等于各组分分压之和。

$$p = \sum_i p_i$$

$$\begin{array}{c} T, V \\ n_A + n_B \end{array}$$

$$\begin{array}{c} T, V \\ n_A \end{array}$$

$$\begin{array}{c} T, V \\ n_B \end{array}$$

p_i : 分压力

$$p = p_A + p_B$$

定
义

混合气体中某组分单独存在并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力称为分压力。

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i RT / V}{\sum_i n_i RT / V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i (= y_i) \quad \text{或: } p_i = p x_i$$



(III) Amagat分体积定律

混合气体的总体积等于各组分分体积之和。

$$V = \sum_i V_i$$

$$\begin{array}{c} T, p \\ n_A + n_B \end{array}$$

$$\begin{array}{c} T, p \\ n_A \end{array}$$

$$\begin{array}{c} T, p \\ n_B \end{array}$$

V_i : 分体积

$$V = V_A + V_B$$

定义

混合气体中某组分单独存在并具有与混合气体相同的温度和压力时所具有的体积称为分体积。

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT / p}{\sum_i n_i RT / p} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i \quad \text{或: } V_i = V x_i$$

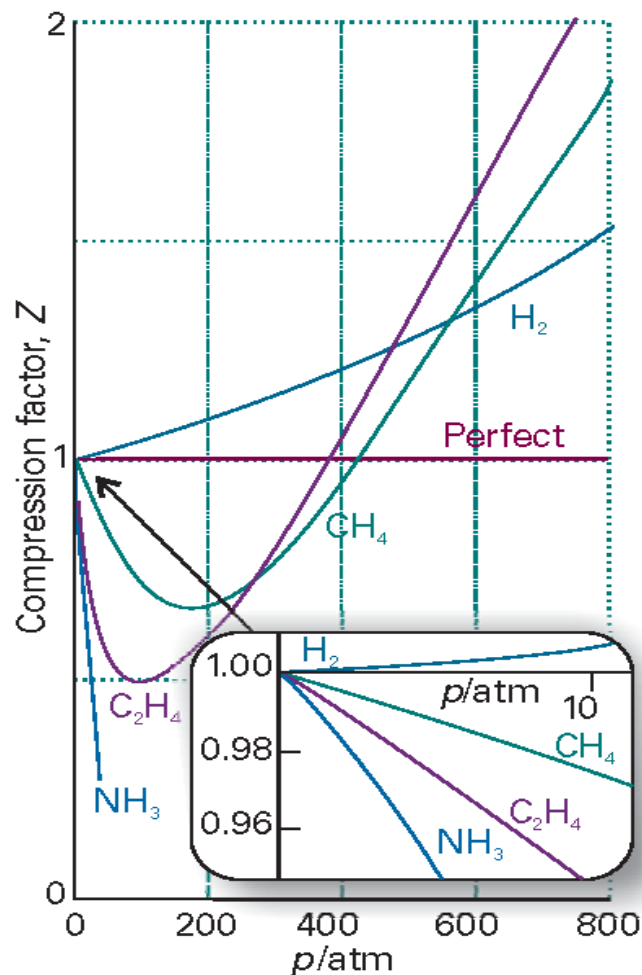


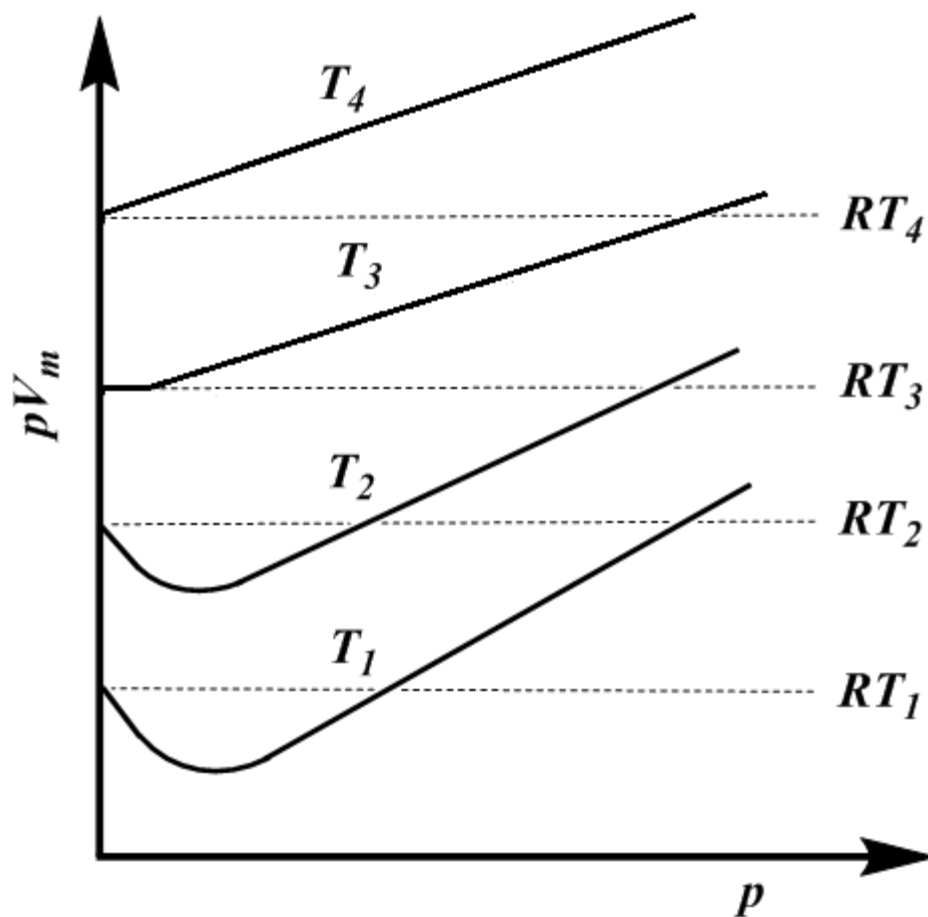
§1.2 实际气体

1.2.1 实际气体的行为

(I) 实际气体的 pV_m-p 关系曲线

(i) 一定温度下，不同种气体的
 pV_m-p 关系曲线



(ii) 同种气体在不同温度下的 $pV_m - p$ 关系曲线

图中： $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$
 在某一温度、几个大气压范围内(如 T_3)，有： $pV_m = RT_3 = \text{常数}$ ，即

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

T_B 称为Boyle温度

(II) 不同温度下CO₂的 $p-V$ 线

(i) $t > t_c$: 气体不能液化

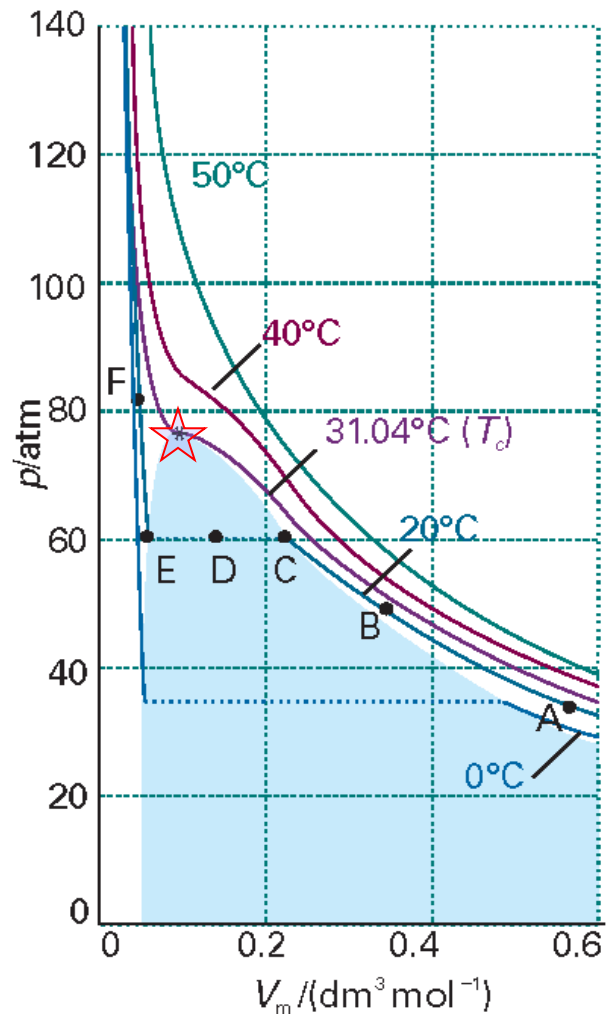
CO₂气体在温度 t 高于 t_c 的任何压力下均不出现液化现象

(ii) $t < t_c$: 可以液化 (例: $t = 20^\circ\text{C}$)

气态B → 饱和蒸气C → 气、液两相共存 → 饱和液态E → 液态F

$V_{m,C}$: 饱和蒸气体积;

$V_{m,E}$: 饱和液体体积.



★ Critical point
 $t_c = 31.04^\circ\text{C}$, $p_c = 73.0\text{p}^\theta$

(iii) $t = t_c$

t_c — 临界温度

实际气体能够液化所允许的最高温度。

p_c — 临界压力

临界温度下气体液化允许的最低压力。

$V_{m,c}$ — 临界摩尔体积

在 p_c 、 T_c 下相应的体积。

t_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ — 临界参数

critical point: 临界点



临界点特征

$$\blacklozenge V_{m,g} = V_{m,l}$$

气体密度与液体密度相等，气、液不分

◆ $t > t_c$ 时，在任何压力下气体均不液化

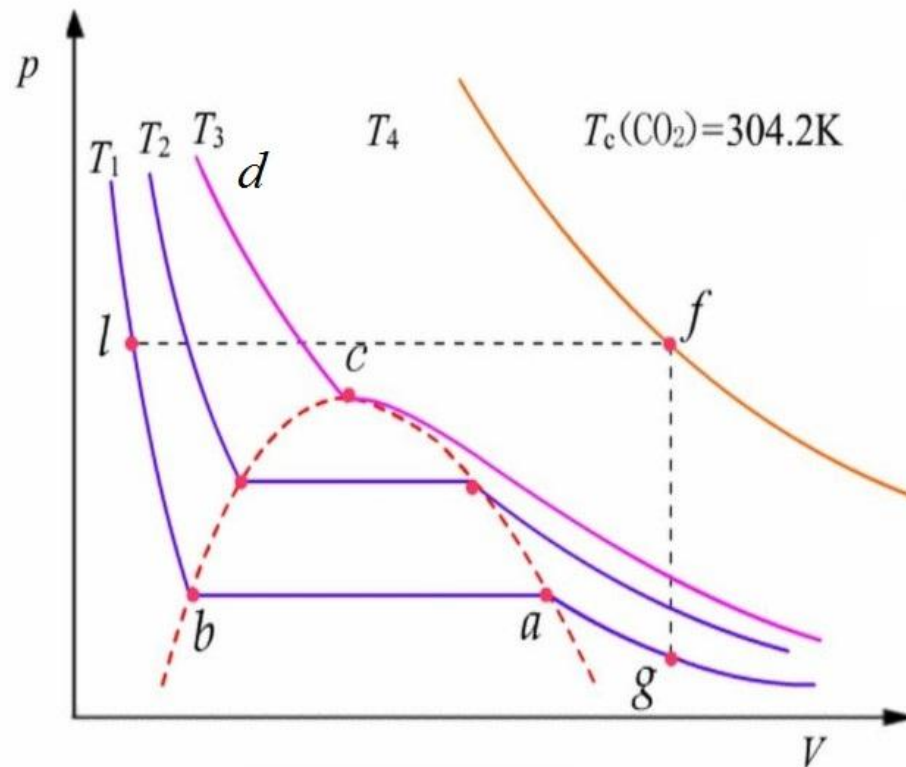
◆ $p = p_c$ 、 $t = t_c$ 时，

p - V_m 曲线在临界点是一拐点，所以：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

(iv) 饱和曲线

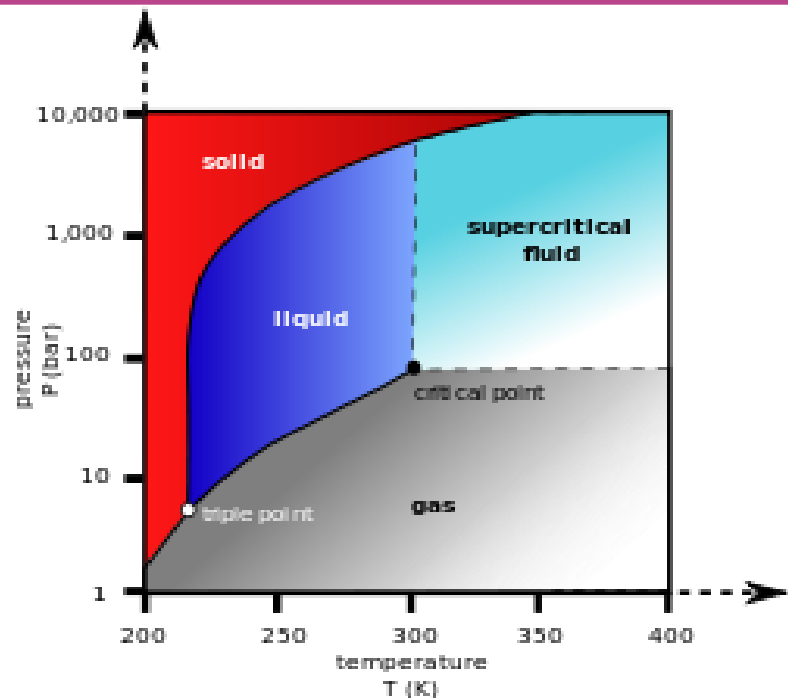
- ◆ acb 曲线称为饱和曲线
- ◆ acb 下为气液两相平衡共存区
- ◆ dcb 线以左为液相区
- ◆ dca 线以右为气相区



超临界流体 (*Supercritical fluid, SCF*)

定
义

超临界流体是一种物质状态，当物质在超过临界温度及临界压力以上，气体与液体的性质会趋于类似，达到均匀的一相。



自然界中的超临界流体

- ◆金星表面的大气为超临界流体；
- ◆海底火山口的海水为超临界流体



超临界流体性质

- ◆ 类似气体的可压缩性，可发生泄流；
- ◆ 类似液体的流动性，密度一般介于0.1到1.0 g/ml之间；
- ◆ 良好的溶解性。

超临界流体的应用

- ◆ *超临界萃取*
- ◆ *超临界化学反应溶剂*
- ◆ *制备纳米材料*
- ◆ *超临界色谱*

(III) 实际气体液化的应用

◆ 气体的储运



◆ 超临界流体萃取



1.2.2 实际气体状态方程

(I) van der Waals方程 (1879)

(i) van der Waals方程

理想气体状态方程: $pV=nRT$

van der Waals方程:

$$\left(p + \frac{a_0}{V_m^2}\right)(V_m - b_0) = RT$$

or

$$\left(p + \frac{n^2 a_0}{V^2}\right)(V - nb_0) = nRT$$

适用范围: 几个到几十个 p^0 (大气压)

$$\left(p + \frac{a_0}{V_m^2}\right)(V_m - b_0) = RT$$

式中： a_0/V_m^2 ——为引力修正项（内压力）

b_0 ——体积修正项

a_0 、 b_0 ——*van der Waals*常数

物理
意义

- ✓ a_0 愈大，分子间引力愈大，气体愈易液化；
- ✓ $b_0 = N_A b$ ， b 约为一个分子体积的4倍，其值反映了分子的大小。



(ii) a_0 、 b_0 与临界参数的关系

在临界点：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

将 *van der Waals* 方程代入上式，可得

$$b_0 = \frac{1}{3} V_{m,c} = \frac{RT_c}{8p_c} \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c}$$

$$a_0 = \frac{9}{8} RT_c V_{m,c} = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c}$$

(iii) a_0 、 b_0 与Boyle温度的关系

将 *van der Waals* 方程用于Boyle温度下的实际气体

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial V_m} \right]_{T_B} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

$$\text{解得: } T_B = \frac{a_0}{Rb_0} = \frac{27}{8} T_c$$

易液化气体: a_0 大, T_B 高, $T_B > T_{r,t}$

难液化气体: a_0 小, T_B 低, $T_B < T_{r,t}$

例: H_2 : $T_B=108\text{K}$; He : $T_B=24\text{K}$

(II) 其它实际气体状态方程

(i) 维里 (Virial) 方程

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

$$\text{or } pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

(ii) 马丁-侯 (Martin-侯虞均) 方程

$$p = \frac{F_1(T)}{(V-b)} + \frac{F_2(T)}{(V-b)^2} + \frac{F_3(T)}{(V-b)^3} + \frac{F_4(T)}{(V-b)^4} + \frac{F_5(T)}{(V-b)^5}$$

$$p = \sum_{i=1}^5 \frac{F_i(T)}{(V-b)^i}$$

(III) 普遍化的状态方程

(i) 压缩因子

定义

$$Z \equiv \left(\frac{pV_m}{RT} \right)_{real} \quad \text{或} \quad Z \equiv \left(\frac{pV}{nRT} \right)_{real}$$

$$Z = \frac{V_m^r}{RT/p} = \frac{V_m^r}{V_m^i} \begin{cases} >1, & \text{正偏差, 难压缩} \\ =1, & \text{理想气体} \\ <1, & \text{负偏差, 易压缩} \end{cases}$$

$$Z = f(T, p, \text{气体性质})$$

(ii) 普遍化的状态方程

$$pV_m = ZRT \quad \text{or} \quad pV = ZnRT$$

(iii) 对应状态原理

对比压力 p_r 、对比温度 T_r 、对比体积 V_r 为

$$p_r \equiv p / p_c \quad T_r \equiv T / T_c \quad V_r \equiv V_m / V_{m,c}$$

定
义

各种等量实际气体若具有相同的 p_r 、 T_r ，则其 $V_{m,r}$ 值近似相等。称为对应状态原理

实验表明：该原理适用条件：球形非极性分子。

(iv) 压缩因子图

将对比参数代入 $pV_m = ZRT$, 得

$$Z = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r}$$

Z_c —临界压缩因子; Z_c 的实验值: 0.27—0.30

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{p_c V_{m,c}}{T_c} \cdot \frac{3T_c}{8p_c V_{m,c}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

所以, $Z = f(p_r, T_r)$

压缩因子图 $Z \sim Pr$

在一定 T_r 、 P_r 下查出 Z 值，带入普遍化状态方程求出 V

