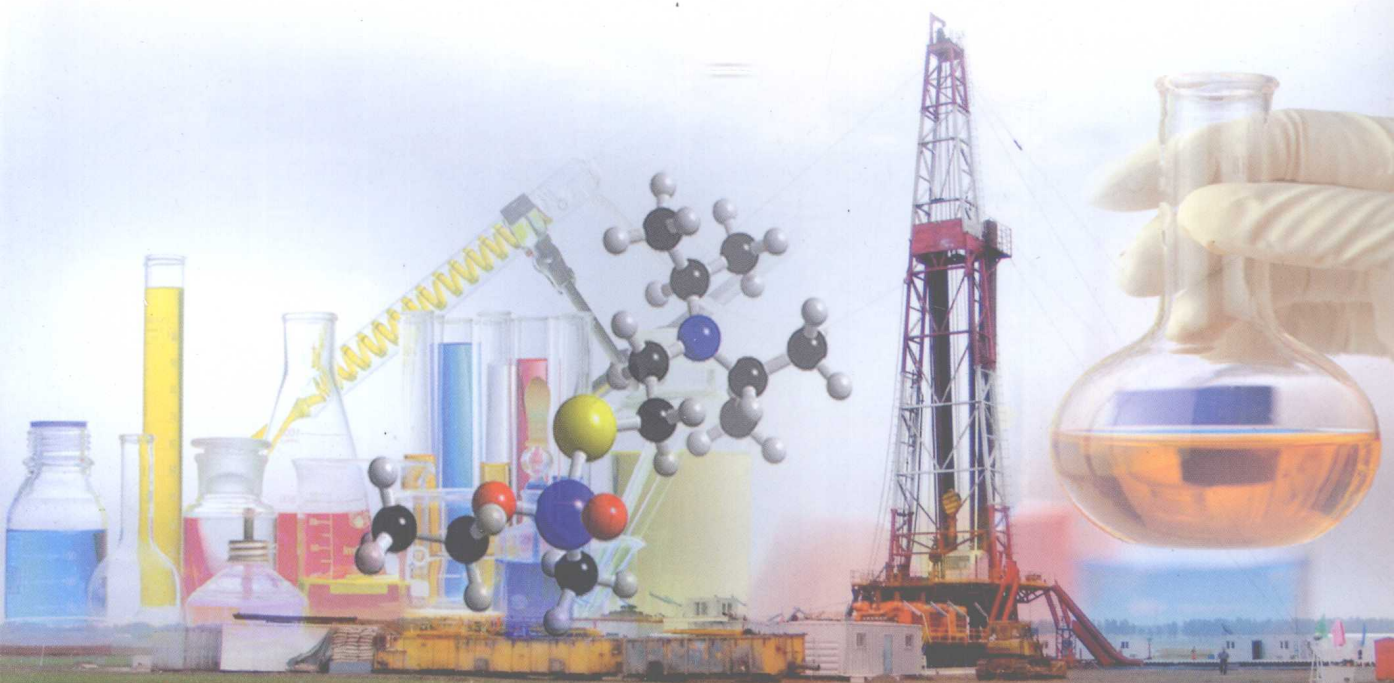


石油高职高专规划教材

油田基础化学

方绍燕 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油高职高专规划教材

油田基础化学

方绍燕 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书精选了部分无机化学、有机化学、物理化学、表面化学、胶体化学和油田化学的基础知识和基本理论,以满足石油与天然气的勘探开发和储运类专业的教学需要。

本书可作为高等职业院校油气开采技术专业、石油钻井专业和油气储运专业的教学用书,同时也可作为精细化工专业的教师和工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

油田基础化学/方绍燕主编.

北京:石油工业出版社,2008.9

石油高职高专规划教材

ISBN 978-7-5021-6651-9

I. 油…

II. 方…

III. 油田-应用化学-高等学校:技术学校-教材

IV. TE31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 088444 号

油田基础化学

方绍燕主编

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523546 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:中国石油报社印刷厂

2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:15.75

字数:398 千字

定价:23.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

油田基础化学是高职高专石油与天然气类专业的技术基础课。化学中的基本原理、基础知识和基本技能在这些相关专业中均具有相当重要的地位。考虑到高职高专教育教学特点,在编写本书过程中,既注重了教材的系统性和科学性,又力求贯彻学以致用原则,特别注意结合油田生产的实际情况。在充分为专业课程的学习奠定必要基础的前提下,本书将部分无机化学、有机化学、物理化学、表面化学、胶体化学和油田化学等基础知识融合在一起,遵循“基础理论教学要以应用为目的,以必需、够用为度,以掌握概念、强化应用、培养技能为原则”设计教学内容。本书在内容编排上注意与其他课程的衔接,由浅入深,循序渐进;在文字叙述上,尽量通俗易懂,重点、难点突出,便于学生自学。此外,每章均附有思考题或习题,以利于学生牢固地掌握所学内容;为拓展学生知识面,进一步了解化学在油田生产新技术、新产品及新知识中的应用,编有与每章教学内容密切相关的阅读材料。与相关章节配套的实验项目集中编排于教材最后,以便于学生使用。

为了照顾不同类型学制和不同专业的教学需要,本书部分章节内容列为选学,用*号标出。

全书共分十章。第一章气体,主要介绍理想气体状态方程式和实际气体状态方程式,第八章表面活性剂,主要介绍表面活性剂分子结构特点、分类及其在油田生产中的应用,这两章由山东胜利职业学院方绍燕编写;第二章溶液及相平衡,主要介绍溶液及相平衡所遵循的局部规律和普遍规律,并用相平衡图线加以说明,由天津工程职业技术学院吴淑文编写;第三章电化学基础及金属材料的防腐,主要介绍原电池、电极电势、电解原理和金属材料的腐蚀与防腐,由天津石油职业技术学院李英波、肖文平编写;第四章配位化合物,主要介绍配位化合物基本概念及配位平衡,由天津石油职业技术学院冯智编写;第五章有机化合物,主要介绍石油天然气中烃及烃的衍生物,由新疆克拉玛依职业技术学院李玉荣编写;第六章高分子化合物,主要介绍油田常见高分子化合物和高分子溶液特性,由渤海石油职业学院张津林编写;第七章表面现象,主要介绍表面现象产生的原因、原理、规律及其在油田上的应用,由山东胜利职业学院于睿之编写;第九章溶胶,主要介绍溶胶的基本概念、性质和稳定性,由辽河石油职业技术学院卢宝文编写;第十章乳状液与泡沫,主要介绍乳状液的制备、性质、稳定性和泡沫的特性,由辽河石油职业技术学院王明国编写。全书由方绍燕主编,傅兆奎主审;王明国、张津林任副主编。

本书在编写过程中得到了各参编院校领导和同行的支持,在此致以诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中难免有不妥之处,敬请指正。

编 者

2008年3月

目 录

第一章 气体	(1)
第一节 理想气体定律及相关计算	(1)
第二节 实际气体的范德华方程式	(7)
第三节 气体的液化与临界状态	(10)
第四节 压缩因子	(13)
阅读材料	(15)
习题	(16)
第二章 溶液及相平衡	(18)
第一节 溶液的组成表示方法	(18)
第二节 稀溶液的基本定律	(20)
第三节 稀溶液的依数性	(24)
第四节 相律	(27)
第五节 相图	(31)
阅读材料	(44)
习题	(44)
第三章 电化学基础及金属材料的防腐	(47)
第一节 原电池和电极电势	(47)
第二节 电极电势的应用	(53)
第三节 电解原理	(55)
第四节 电化学腐蚀与防护	(58)
阅读材料	(63)
习题	(64)
第四章 配位化合物	(68)
第一节 配位化合物组成及命名	(68)
第二节 配位化合物在水溶液中的配位平衡	(73)
第三节 配位化合物的应用	(78)
阅读材料	(84)
习题	(85)
第五章 有机化合物	(88)
第一节 有机化合物的特点、分类、命名	(88)

第二节 重要的有机化合物	(104)
第三节 有机化合物的重要反应类型	(110)
第四节 石油和天然气	(120)
阅读材料	(121)
习题	(122)
第六章 高分子化合物	(127)
第一节 高分子化合物的基本知识	(127)
第二节 高分子化合物的合成、分类及命名	(129)
第三节 高分子化合物溶液	(131)
第四节 油田常用高分子化合物	(135)
阅读材料	(137)
习题	(139)
第七章 表面现象	(140)
第一节 表面能和表面张力	(140)
第二节 固体表面的吸附现象	(143)
第三节 润湿现象	(146)
第四节 曲界面两侧的压强差及毛细管现象	(148)
阅读材料	(153)
习题	(155)
第八章 表面活性剂	(160)
第一节 表面活性剂概念、分子结构特点及分类	(160)
第二节 表面活性剂在溶液中的状态	(167)
第三节 表面活性剂的性能与结构	(171)
第四节 表面活性剂的 HLB 值	(177)
第五节 油田常用表面活性剂	(182)
阅读材料	(189)
习题	(190)
第九章 溶胶	(193)
第一节 分散系及溶胶的制备	(193)
第二节 溶胶的性质	(196)
第三节 溶胶的稳定性与聚沉	(201)
第四节 凝胶	(203)
阅读材料	(205)
习题	(206)

第十章 乳状液与泡沫	(208)
第一节 概述	(208)
第二节 影响乳状液稳定性的因素以及决定乳状液类型的几种理论和因素	(211)
第三节 乳状液的分层、变型与破乳	(213)
第四节 微乳液	(216)
第五节 泡沫的形成及性质	(218)
第六节 泡沫的稳定性与消泡	(221)
阅读材料	(223)
习题	(224)
实验项目	(226)
实验一 电化学基础	(226)
实验二 烃的性质	(228)
实验三 粘度法测高分子化合物相对分子质量	(229)
实验四 最大压差法测表面张力	(232)
实验五 表面活性剂类型的测定与鉴别	(235)
实验六 溶胶实验	(237)
实验七 乳状液的制备和性质	(240)
参考文献	(243)

第一章 气 体

物质的聚集状态一般可分为气态、液态和固态,又可通俗地称之为气体、液体和固体。从分子运动的观点看,气体较之液体和固体分子间距离大,分子间作用力弱,分子无规则运动程度大。故在宏观性质上气体的体积受温度和压强的影响十分明显,易膨胀和压缩,均匀充满整个容器,而气体本身则无固定体积。

当对气体降温和压缩时,分子间距离变小,分子间作用力增强,气体可以转变为液体甚至固体。所以,物质处于何种聚集状态取决于分子间距离的大小。而分子间距离的大小与外界条件密切相关。随着温度、压强的变化,物质的聚集状态也会发生变化。

在研究物质宏观性质的变化规律时,有必要先对气体进行讨论和了解。同时,在油田生产中常常会遇到和用到气体,对于气田来说,其意义更为重大。

本章将讨论气体的压强(p)、体积(V)、温度(T)及物质的量(n)之间的变化规律及常用的计算方法。

第一节 理想气体定律及相关计算

一、低压下气体基本定律

自 17 世纪到 19 世纪初期,一些物理学家对气体的温度、体积、压强以及物质的量之间的关系进行了大量实验和研究,发现和总结了低压下气体的一些基本规律,现分述如下。

1. 玻义尔定律

在一定温度条件下,一定量气体的体积与其压强成反比,其数学式为

$$V \propto \frac{1}{p} \text{ 或 } pV = k_1 \quad (1-1a)$$

式中 p ——气体压强,Pa;

V ——一定量气体的体积, m^3 或 L;

k_1 ——常数,其大小与温度和气体的分子数量有关。

也可用下式表示

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ 或 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad (1-1b)$$

2. 查理—盖·吕萨克定律

在一定压强条件下,一定量的气体的体积与其绝对温度成正比,其数学式为

$$V \propto T \text{ 或 } \frac{V}{T} = k_2 \quad (1-2a)$$

$$T = 273.15 + t$$

式中 T ——热力学温度即绝对温度, K;

t ——摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$;

k_2 ——常数, 其大小与压强和气体的分子数量有关。

若以 V_1 、 V_2 分别表示同压强下某一定量的气体处于 T_1 、 T_2 时的体积, 也可写为

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1-2b)$$

3. 阿佛加德罗定律

在一定温度和压强条件下, 气体的体积与其物质的量成正比, 其数学式为

$$V \propto n \text{ 或 } V = k_3 n \quad (1-3a)$$

式中 n ——气体物质的量, mol;

k_3 ——常数, 其大小与温度和压强有关。

若以 V_1 、 V_2 分别表示相同温度、相同压强下 n_1 和 n_2 气体的体积, 亦可写为

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-3b)$$

式(1-3a)和式(1-3b)也可写为

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-3c)$$

式中 V_m ——气体摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

二、理想气体状态方程式

随着科学的发展, 高压技术的出现及测量仪器日益精密、实验技术的不断改进, 人们发现上述的气体定律并不能在任何温度与压强下都能严格地描述气体的行为, 只有温度较高、压强较低时, 气体的行为才近似符合上述定律。

为了更确切地概括气体的共性, 更方便地研究气体性质, 人们提出了理想气体的概念。理想气体是指在任何温度、压强下都能严格遵守气体基本定律的气体。理想气体必须具有两个特征: 一个是分子本身不占有体积; 另一个是分子之间没有作用力。事实上, 任何真实气体分子本身都占有体积, 分子间都存在作用力。所以, 理想气体是一种假想的气体模型, 但是在高温低压时, 实际气体分子之间距离很大, 作用力很小, 分子本身所占体积与气体占据的体积相比可忽略不计, 此时的实际气体就具备了理想气体的特征, 故可视为理想气体。

为了得到理想气体 p 、 V 、 T 之间更普遍的关系式, 把几个定律的数学表达式联合起来, 即

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

若以 R 为比例常数, 可得到等式

$$pV = nRT \quad (1-4a)$$

式(1-4a)称为理想气体状态方程式。

对 1mol 理想气体, 状态方程式可写为

$$pV_m = RT \quad (1-4b)$$

式中, R 为气体常数, 它的数值与气体种类无关, 仅与 p 、 V 所取的单位有关, 单位 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关于 R 的数值, 可以从气体摩尔体积得到。对于 1 mol 任何气体在 101325 Pa , 273.15 K 时, 其气体体积约为 22.414 L , 即 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 把这些数据代入式(1-4a), 可得

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \times 22.414 \times 10^{-3}}{1 \times 273.15} \\ &= 8.314 (\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 8.314 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

当 p 、 V 采用其他单位制时, R 的数值将发生相应改变, 应予注意。

理想气体状态方程严格地讲只适用于理想气体, 即便低压下的气体, 对理想气体状态方程式也会产生偏差。但是, 由于该方程式不含表征不同气体特性的变量, 形式简单, 用以计算高温低压的实际气体时, 可得到较为满意的结果, 所以在工程计算中被广泛采用。实际上在常温常压下的许多气体也可以用理想气体状态方程式进行近似计算。

三、理想气体状态方程式的应用

理想气体状态方程除对 p 、 V 、 T 、 n 进行计算之外, 还可求气体的质量、相对分子质量及密度等。

1. 气体的质量、相对分子质量的求解

因为 $n = \frac{m}{M}$, 由式(1-4a)得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

式中 m ——气体的质量, kg 或 g ;

M ——摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 密度的求解

因为 $\rho = \frac{m}{V}$, 由式(1-4a)得

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

式中 ρ ——气体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

【例 1-1】 1 mol 二氧化碳气体在 313 K 时的体积为 0.381 L , 求该状态时气体的压强。

解: 由式(1-4a)得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 8.314 \times 313}{0.381 \times 10^{-3}} = 6.83 \times 10^6 (\text{Pa})$$

【例 1-2】 将 0.495 g 氯仿(三氯甲烷)收集在体积为 127 mL 的烧瓶中, 在 371 K 时瓶内的蒸气压强为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 试计算氯仿的相对分子质量。

解:由式(1-4a)得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.495 \times 8.314 \times 371}{1 \times 10^5 \times 127 \times 10^{-6}} = 120(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

[例 1-3] 求氨在 373K 和压强为 $1.1 \times 10^5 \text{Pa}$ 时的密度。

解:由式(1-4a)得

$$p = \frac{\rho}{M}RT$$

$$\rho = \frac{Mp}{RT} = \frac{17 \times 1.1 \times 10^5}{8.314 \times 373} = 630(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$$

在生活、生产以及科学实验中所遇到的气体常常是混合气体,如空气、天然气等。在混合气体中人们常要了解某一种组分气体在恒温恒容下的压强,或恒温恒压下的体积,为此,前人总结出分压定律和分体积定律。

为了研究的方便,这里所讨论的混合气体是指几种理想气体的混合物,而且各组分气体之间不发生化学反应

四、分压定律

在温度为 T 和体积为 V 的容器中,盛有 n_A (mol) 的 A 气体和 n_B (mol) 的 B 气体,此时混合气体产生的压强称为混合气体的总压强,简称总压,用 p 表示。

若把混合气体中 n_A (mol) 的 A 气体或 n_B (mol) 的 B 气体单独放置于温度为 T 和体积为 V 的容器中,测得他们的压强 p_A 和 p_B ,分别称为 A 气体和 B 气体的分压强,即某组分气体单独存在并具有与混合气体相同体积、相同温度时所产生的压强称为分压强,简称分压,用 p_i 表示。借助于图 1-1 可以更清楚地了解总压和分压的概念。

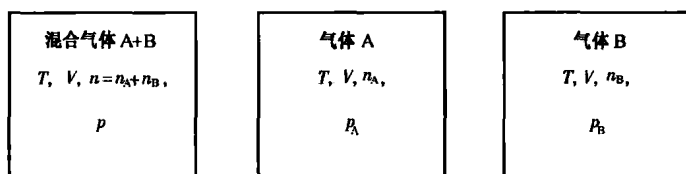


图 1-1 总压和分压示意图

分压定律指出:混合气体的总压等于各组分的分压之和。

对于由 A 气体和 B 气体组成的混合气体,分压定律可以表示成: $p = p_A + p_B$ 。

对于由若干种组分组成的混合气体,分压定律的表达式为

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum p_i \quad (1-5)$$

分压定律表明:混合气体中的各组分互不干扰,每一组分对总压的贡献,就如同它单独存在、均匀地分布于整个容器时完全一样,严格说来,分压定律只适用于理想气体,是理想气体行为的必然结果。实际气体只有在可视为理想气体的条件下才服从分压定律。

用压力表可以直接测量混合气体的总压,然而要直接测量各组分的分压是很困难的,但如果知道混合气体中各组分的物质的量,则很容易计算出各组分气体的分压。

用理想气体状态方程式处理混合气体中的各个气体,可分别得到

$$p_1 V = n_1 RT \quad (1)$$

$$p_2 V = n_2 RT \quad (2)$$

$$p_3 V = n_3 RT \quad (3)$$

.....

$$pV = nRT \quad (4)$$

将(1)式、(2)式、(3)式分别除以(4)式得

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n}$$

$$\frac{p_2}{p} = \frac{n_2}{n}$$

$$\frac{p_3}{p} = \frac{n_3}{n}$$

对于任一组分 i 则有

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

$\frac{n_1}{n}$ 、 $\frac{n_2}{n}$ 、 $\frac{n_3}{n}$...称为混合气体中 1 组分、2 组分、3 组分的物质的量分数,分别用 y_1 、 y_2 、 y_3 ...表示。

任一组分分压可表示为

$$p_i = py_i \quad (1-6)$$

式(1-6)表明:混合气体中某组分气体的分压等于总压乘以该组分气体的物质的量分数,它是分压定律的另一种表达形式。

从式(1-6)知,计算分压的关键在于如何求得各组分气体的物质的量分数。

直接求得各组分气体的物质的量分数比较困难,一般是通过气体分析法测得混合气体中各组分的体积分数,再求得物质的量分数。

五、分体积定律

混合气体所占有的体积称为总体积,用 V 表示。混合气体中某组分单独存在并且与混合气体的温度和压强相同时所具有的体积,称为 i 组分的分体积,用 V_i 表示。

若仍以 n_A (mol) 的 A 气体和 n_B (mol) 的 B 气体组成的混合气体为例,其总体积和分体积的关系示意在图 1-2 中。

混合气体的总体积等于各个组分气体的分体积之和,这一结论称为阿玛格分体积定律。

如果只有 A、B 两种组分组成的混合气体,分体积定律可表示为

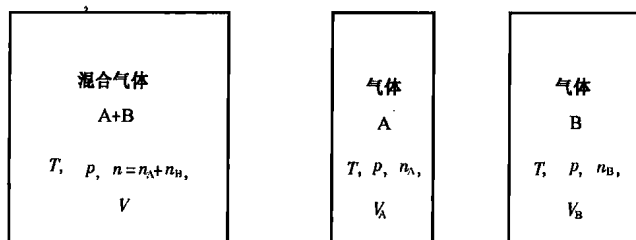


图 1-2 总体积和分体积示意图

$$V = V_A + V_B$$

对于有几种组分的混合气体,其通式为

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots = \sum V_i \quad (1-7)$$

分体积定律同样是理想气体行为的必然结果,实际气体只有在温度较高、压强较低时才能较好地服从此定律。

与分压相类似,用理想气体状态方程式处理混合气体,可以得到

$$V_i = \frac{n_i RT}{p}, V = \frac{nRT}{p}$$

两式相除得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

$\frac{V_i}{V}$ 称为*i*组分的体积分数,它等于*i*组分的物质的量分数,即

$$V_i = y_i V \quad (1-8)$$

式(1-8)是分体积定律的另一种表达形式,它表明:*i*组分的分体积等于*i*组分的物质的量分数与总体积的乘积。

由式(1-6)和式(1-8)可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

该式表明:同一个混合气体中任一组分的压强占总压强的比例、体积分数和物质的量分数三者相等。

通过气体分析法可以测定混合气体的分体积或体积分数。最常用的气体分析法是在温度、压强不变的条件下,采用不同吸收剂来逐一吸收混合气体中的各组分气体,混合气体被各吸收剂吸收后,体积依次减少,每次减少的体积就是被吸收的组分气体的分体积,每次减少的体积占混合气体的总体积的分数,即为各组分气体的体积分数。

测得体积分数后,从而得出各组分的物质的量分数。

【例 1-4】在图 1-3 中,左右两个容器分别盛有氧气及氮气。左侧容器体积为 2L,温度为 200K,压强为 300kPa;右侧容器体积为 4L,温度为 600K,压强为 900kPa。打开活塞使气体混合,混合气体温度为 400K。若不计连接细管及活塞的体积,计算混合体积中氧气和氮气

的分压及混合气体的总压强(设气体为理想气体)。

解:根据分压的概念,氧气和氮气的分压分别是氧气和氮气单独充满两个容器,且温度为 400K 时所具有的压强。只考虑一种气体,设混合前在一个容器内时为状态 1,混合后在两个容器内时为状态 2,同一气体由状态 1 变到状态 2,服从下式

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

对于氧气,带入数据得

$$\frac{300 \times 2}{200} = \frac{p_{O_2} \times 6}{400}$$

$$p_{O_2} = 200(\text{kPa})$$

对于氮气,带入数据得

$$\frac{900 \times 4}{600} = \frac{p_{N_2} \times 6}{400}$$

$$p_{N_2} = 400(\text{kPa})$$

总压强

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} = 600(\text{kPa})$$

[例 1-5] 混合气体中有二氧化碳、乙烯、氢气三种气体,在室温和 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 条件下取气体试样 100mL,先用 NaOH 溶液吸收二氧化碳,吸收后气体体积为 90mL,再用浓硫酸吸收乙烯,最后剩余气体为 70mL,试计算各种气体的物质的量分数及分压。

解:各气体的分体积为

$$V_{\text{CO}_2} = 100 - 90 = 10(\text{mL}), V_{\text{C}_2\text{H}_4} = 90 - 70 = 20(\text{mL}), V_{\text{H}_2} = 70(\text{mL})$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{10}{100} = 0.10, y_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} = \frac{20}{100} = 0.20, y_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V} = \frac{70}{100} = 0.70$$

各气体的分压为

$$p_{\text{CO}_2} = p y_{\text{CO}_2} = 101.3 \times 0.10 = 10.13(\text{kPa})$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 101.3 \times 0.20 = 20.26(\text{kPa})$$

$$p_{\text{H}_2} = p y_{\text{H}_2} = 101.3 \times 0.70 = 70.91(\text{kPa})$$

第二节 实际气体的范德华方程式

前面学习的状态方程式、分压定律和分体积定律都是理想气体的定律,实际气体只有在温度较高、压强较低时才近似符合。而温度较低、压强较高时,运用这些定律处理实际气体就会产生较大偏差,因此有必要在更广泛范围内研究实际气体 p 、 V 、 T 之间的关系。

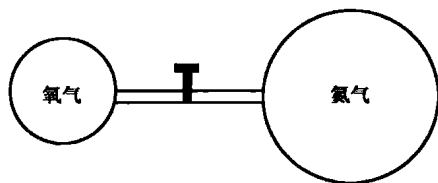


图 1-3 例 1-4 示意图

一、实际气体对理想气体的偏差

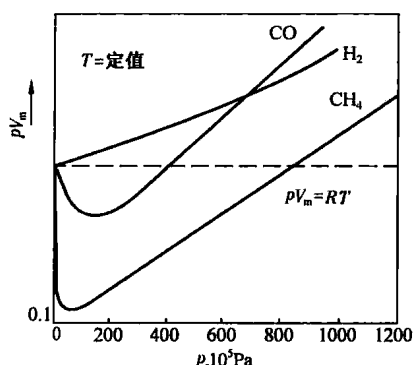


图 1-4 实际气体的 $pV_m - p$ 关系图

为了建立适用于实际气体的状态方程式,首先需要研究分析各种实际气体对理想气体的偏差情况。为了更清楚地了解这种偏差,以 pV_m 为纵坐标,以 p 为横坐标,作 $pV_m - p$ 恒温线,图 1-4 是根据实测数据绘出的实际气体的恒温线。

理想气体在 $pV_m - p$ 关系图上的恒温线是一条与横坐标平行的水平线,在同样温度下,实际气体在 $pV_m - p$ 关系图上恒温线则偏离水平线。与水平线偏离越远,说明实际气体与理想气体的偏差越大。

从 $pV_m - p$ 关系图上可以看出,不同气体对理想气体的偏差情况不同,这说明气体的性质对偏差有影响。

例如 CH_4 的恒温线,随着 p 的增加, pV_m 值先下降,逐渐降到最低点,继而上升,然后超出水平线, pV_m 值越来越大。 H_2 的恒温线虽然也偏离水平线,但却是上升的。实际上,若在适当的低温下, H_2 也会出现像 CH_4 那样的曲线。可见,实际气体与理想气体的偏差程度与气体的性质、温度和压强有关。

实际气体对理想气体产生偏差的原因主要有两方面。

(1) 理想气体分子本身不占体积,实际气体分子本身确有体积。在高温低压时,由于气体稀薄,气体分子本身体积与它运动空间相比可以忽略;而在高压低温时,气体分子本身体积就不能忽略了。

(2) 理想气体分子间无作用力,实际气体分子间确有作用力,而且通常以分子间的吸引力为主。在温度较高时,由于分子运动剧烈,分子动能较大,相对而言,分子间的作用力可以忽略;而在低压时,气体密度小,分子间距离较大,分子间的作用力也可以忽略。但在低温或高压下,分子间的作用力就不能忽略。

二、范德华方程式

为寻找准确地描述实际气体 p, V, T 之间关系的方程式,已经有很多人提出了若干个实际气体的状态方程式,其中既简单又实用的是范德华方程式。

1881 年范德华根据实际气体分子间有作用力和分子本身有体积,对理想气体状态方程式中的 p 和 V 进行修正,从而得出范德华方程式。

1. 体积修正

1mol 理想气体状态方程式为 $pV_m = RT$, 式中 V_m 为容器的体积,是 1mol 气体分子自由活动的空间。对于实际气体,考虑到气体分子本身占有体积,1mol 气体分子自由活动的空间就不再是 V_m ,而必须从 V_m 中减去一个与气体分子本身体积有关的修正量 b ,即把 V_m 换成 $V_m - b$ 。 b 是与气体种类有关的常数。

2. 压强修正

在理想气体状态方程式 $pV_m = RT$ 中, p 是指气体分子间无作用力时,气体分子碰撞器壁所产生的压强。对于实际气体,由于气体分子间有引力存在,当气体分子要碰撞器壁时,必然会受到内部分子的引力,这样实际气体产生的压强要比无引力存在产生的压强小。若把实际气

体当作理想气体,则理想化后的压强应是实测压强 p 再加上减小的部分,范德华把减小的这部分压强称为分子内压,并认为内压是 a/V_m^2 。这样实际气体理想化后的压强应是 $p + \frac{a}{V_m^2}$ 。

经过两项修正,实际气体就可以当作理想气体处理,用分子实际自由活动的空间 $(V_m - b)$ 代替 V_m ,用理想化后的压强 $p + \frac{a}{V_m^2}$ 代替 p ,即得到

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{1-9}$$

式(1-9)是 1mol 实际气体的范德华方程式。

对于 n mol 实际气体,将 $V_m = \frac{V}{n}$ 代入,整理得

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-10}$$

式(1-10)是 n mol 实际气体的范德华方程式。式(1-10)中 a 、 b 是与气体种类有关的物性常数,称为范德华常数,它们分别与分子间作用力和气体分子体积的大小有关。常见气体的 a 、 b 值列于表 1-1 中,使用时注意它们的单位,当压强和体积的单位改变时,这些常数的数值也会改变。

表 1-1 常见气体的范德华常数

物质	$a, 10^{-1} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b, 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	物质	$a, 10^{-1} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b, 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	0.25	26.7	NH ₃	4.26	37.4
N ₂	1.37	38.6	Cl ₂	6.58	56.2
CO	1.50	39.6	H ₂ O	5.52	30.4
O ₂	1.39	31.9	CH ₄	2.25	42.8
CO ₂	3.66	42.8			

一方面范德华方程式的推导具有理论依据,另一方面 a 、 b 常数值又必须通过实验确定,因此它是一个半理论半经验方程,在中压范围(几兆帕)内,使用范德华方程式比理想气体状态方程式有较高准确性,但在压力更高时,也存在较大偏差,表 1-2 列出的数据表明了该事实。

表 1-2 320K 时二氧化碳气体的摩尔体积

p, Pa	实测值, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	范德华方程式计算值, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	理想气体状态方程式计算值, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
1.01325×10^5	26.2	26.2	26.3
1.01325×10^6	2.52	2.53	2.63
4.05300×10^6	0.54	0.55	0.66
1.01325×10^7	0.098	0.10	0.26

[例 1-6] 1mol 二氧化碳气体在温度为 321K 和体积为 1.32L 的容器中,测得压强为 1.86MPa,试分别用理想气体状态方程和范德华方程计算压强并与实测值比较 [$a = 0.366$

$(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}), b = 4.28 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})]$ 。

解:按理想气体状态方程计算

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 321}{1.32 \times 10^{-3}} = 2.02 \times 10^6 (\text{Pa}) = 2.02 (\text{MPa})$$

按范德华方程计算

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 321}{1.32 \times 10^{-3} - 4.28 \times 10^{-5}} - \frac{3.66 \times 10^{-1}}{(1.32 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 1.88 \times 10^6 (\text{Pa}) = 1.88 (\text{MPa})$$

与实测值比较,相对误差分别是

$$\frac{2.02 - 1.86}{1.86} \times 100\% = 3.6\%$$

$$\frac{1.88 - 1.86}{1.86} \times 100\% = 1.1\%$$

可见范德华方程计算结果与实测值比较,相对误差小。

运用范德华方程式虽然解决了中高压气体的有关计算,但要查找物性常数 a 、 b 数值,这给使用带来不便。同时发现,运用范德华方程式计算 p 和 T 较为简单,但若要求计算 V 和 n ,则相当麻烦。所以我们希望找到一个普遍适用而计算起来又方便的方程式来处理实际气体,而这一方法的得出与气体的液化有关。

第三节 气体的液化与临界状态

实际气体分子间都存在着作用力,当分子间引力增大时,气体分子间距离变小,气体可以转变为液体甚至固体。本节讨论气体转变为液体时的现象及规律。

一、二氧化碳气体的液化实验

范德华方程式中有两个重要物性常数 a 、 b ,它们的数值是由临界参变量求得,而临界参变量又是由气体液化实验确定的,下面介绍一下气体的液化实验。

将 1g 二氧化碳放在 0°C 的密闭容器中压缩,随着压强的变化,可看到图 1-5 所示的液化现象,并得到表 1-3 所示的数据。

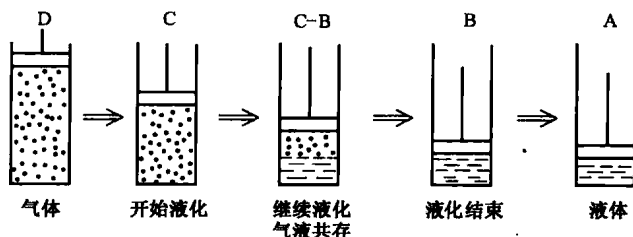


图 1-5 气体的液化现象