

QITI CHONGZHUANG
ANQUAN JISHU



气体充装

主 编 张新建 张兆杰

安全技术



黄河水利出版社

气 体 充 装 安 全 技 术

主 编 张新建 张兆杰

黄河水利出版社

内容提要

本书根据《气瓶安全监察规定》及国家有关法规标准,围绕气瓶的安全技术,重点对常见气体的性质、气瓶的基础知识以及气瓶充装、运输、贮存、使用和检验等环节的基础技术知识和基本要求进行了系统的介绍,是从事气瓶安全监察、设计、制造、充装、使用和检验人员较为实用的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

气体充装安全技术/张新建,张兆杰主编. —郑州:
黄河水利出版社,2003.11
ISBN 7-80621-736-3

I. 气… II. ①张…②张… III. 压力容器-充气
-安全技术 IV. TH49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 095948 号

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话及传真:0371-6022620

E-mail:yrp@public.zz.ha.cn

承印单位:黄委会设计院印刷厂

开本:787mm×1092mm 1/16

印张:15

字数:346 千字

印数:1—5 000

版次:2003 年 11 月第 1 版

印次:2003 年 11 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-80621-736-3/TH·14

定价 30.00 元

前 言

随着气体工业的发展,作为气体充装容器的气瓶也必然随之发展,已经并将继续渗透到国民经济的各个领域,人们的生产、生活几乎离不开气瓶。据2002年统计,我国有8 000万只气瓶在流通使用,气瓶使用范围之广、数量之多、流动性之大、所处环境之恶劣是其他设备所不能比拟的。

气瓶又是一种具有爆炸危险的特种设备,其充装介质一般具有易燃、易爆,甚至具有剧毒、强腐蚀性,而使用环境又因其移动和重复充装的特点,比其他压力容器尤为复杂、恶劣,一旦发生爆炸或泄露,往往发生火灾和中毒,乃至引起灾难性事故发生,给国民经济的发展和人民生命财产带来损失,对社会安全带来巨大影响。因此,气瓶的充装、贮运和使用必须安全可靠。要保证气瓶的安全可靠性,气瓶应是有资格单位生产的合格产品,气瓶的充装、贮运和使用必须严格按照有关标准规定操作,气瓶在使用过程中的定期检验是主要的技术保障。

我国已建立了较为完备的气瓶标准体系,先后颁布了一系列有关气瓶的标准,尤其1997年以后颁布或修订的规程标准数量较多,目前已达50余个。按照国务院机构改革的要求,气瓶等特种设备的安全监察职能由原劳动部门划转到质量技术监督部门。同时,我国市场经济也得到快速发展,特别是今年6月1日开始实施的《特种设备安全监察条例》(国务院令373号)和《气瓶安全监察规定》(质检总局令46号)对气瓶的设计、制造、充装、运输、贮存、销售、使用和检验等8个环节提出了新的要求。按照有关规定,气瓶充装、检验人员必须经过培训,取得质量技术监督行政部门颁发的资格证书后,方可持证上岗。编写本书的主要目的是为了便于培训气瓶充装、检验人员,同时,编者也希望本书能为从事气瓶相关工作的人员提供一本较为系统、实用的综合性参考用书。

本书由河南省质量技术监督局张新建工程师、河南省锅炉压力容器安全科学研究所张兆杰高级工程师担任主编。各章主要编写人员为:第一章王晓平、黄彦平;第二章王继武、杨富顺;第三章张剑全、张新建;第四章张兆杰;第五章朱万钦、肖晖;第六章张绿萍、肖晖。河南省质量技术监督局特种设备安全监察处范新闻处长、王建华调研员、杨自明副处长和范新亮副处长,河南省锅炉压力容器安全科学研究所所长宋崇民高级工程师、副所长党林贵教授级高级工程师担任本书主审,对书稿进行了仔细的审查,并提出了许多重要的指导性意见和具体修改意见。在本书的编写过程中,杨梅君、杨建国、吕鸣涛、许诚义、姜克玉、李宗业、赵飞翔、谢建生、文涛、秦跃进、张永辉、单建功、栗同等对本书的编写提出了许多宝贵意见,编者特向他们和所有关心本书编写工作的专家和领导致以衷心的感谢。

本书中多处引用了我国现行的气瓶有关规程和标准等,今后如有修订,均应以最新版本内容为准。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正,不胜感激。

编 者

2003年11月于郑州

目 录

第一章 气体基础知识	(1)
第一节 基本概念	(1)
第二节 物质的状态	(4)
习 题	(10)
第二章 瓶装气体	(12)
第一节 常用术语	(12)
第二节 瓶装气体的分类	(13)
第三节 瓶装气体的危险特性	(15)
第四节 常用气体的主要物理化学性质、用途、制取方法及危害与防护	(21)
习 题	(45)
第三章 气瓶基础知识	(47)
第一节 常用术语	(47)
第二节 气瓶的分类	(49)
第三节 气瓶的结构型式	(53)
第四节 气瓶的主要技术参数	(55)
第五节 气瓶附件	(59)
第六节 颜色标志和钢印标志	(69)
习 题	(75)
第四章 气体充装、运输、贮存和使用	(78)
第一节 常用术语	(78)
第二节 气瓶充装单位应具备的条件及应履行的义务	(79)
第三节 对气瓶充装单位监督管理	(82)
第四节 充装前检查	(83)
第五节 永久气体的充装	(88)
第六节 液化气体的充装	(98)
第七节 液化石油气的充装	(106)
第八节 溶解乙炔气的充装	(111)
第九节 气瓶的运输	(119)
第十节 气瓶的贮存与保管	(121)
第十一节 永久气体的安全使用	(124)
第十二节 液化气体的安全使用	(127)
第十三节 液化石油气的安全使用	(130)
第十四节 溶解乙炔气的安全使用	(136)

习 题	(137)
第五章 气瓶的定期检验	(139)
第一节 常用术语	(139)
第二节 气瓶定期检验单位的基本条件	(141)
第三节 对气瓶定期检验机构的安全管理	(143)
第四节 定期检验的目的及检验周期	(144)
第五节 钢质无缝气瓶检验	(145)
第六节 钢质焊接气瓶检验	(172)
第七节 液化石油气瓶检验	(180)
第八节 溶解乙炔气瓶检验	(190)
习 题	(202)
第六章 气瓶事故	(204)
第一节 典型气瓶事故案例	(204)
第二节 瓶装气体爆炸	(214)
第三节 气瓶事故的调查分析与处理	(216)
习 题	(223)
习题参考答案	(224)
参考文献	(233)

第一章 气体基础知识

第一节 基本概念

一、分子、原子与元素

(一)分子

构成物质且保持这种物质性质的最小微粒叫分子。观察和试验研究表明,一切物质,包括固体、液体和气体都是由分子组成的。

(二)原子

分子由更小的微粒——原子组成。在一定条件下分子能够分解成原子,但分解后的原子将不保持原物质的性质。有些物质,如惰性气体氮、氖等,它们的分子是由单个原子组成的,叫单原子分子;有些物质,如氢、氧、氯等,它们的分子是由两个原子组成的,叫双原子分子;由两个以上原子组成的分子叫多原子分子,如二氧化碳等都是多原子分子。

(三)元素

在化学中,把性质相同的同一种类原子叫做元素。元素就是同种原子的总称。化学中采用一定的字母符号来表示各种元素,称作元素符号。用元素符号来表示物质分子组成的式子,叫分子式。例如:氩的分子式是 Ar,丙烷的分子式是 C_3H_8 等。

二、压强

(一)气体压强

气体对气瓶或其他容器内壁的压力,是由于运动着的气体分子撞击器壁而产生的。虽然每个气体分子对器壁的撞击是不连续的,而且作用力也很小,但由于气体分子的数量非常大,它们不停地撞击器壁就产生了持续的、数值相当大的压力。

决定气体压强大小的因素有两个:

(1) 压强跟气体压缩程度有关,也就是说跟单位体积内的分子数或气体的密度有关。

(2) 气体压强跟它的温度有关,因温度的升高标志着气体分子运动速度的增加,速度增大,分子撞击器壁的次数也随着增加,所产生的作用力也随之增大。

单位面积上所承受的均匀分布并垂直于这个面积上的作用力称为压强。用下式表示:

$$P = F/A \quad (1-1)$$

式中 P ——压强, Pa;

F ——均匀垂直作用力, N;

A ——受压面积, m^2 。

均匀垂直作用在物体表面上的力,通常称作压力。在物理学中,“压力”与“压强”是两种不同的物理量。它们的量纲不同,所用的单位也不一样。可是长期以来,在工程技术上及日常生活中,却常把压强称作压力。故此,本书以后提到的压力,实际上是指压强。

(二)压力的法定计量单位

根据 GB3102 及国务院颁布的《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,规定压力的计量单位名称为帕[斯卡],单位符号为“Pa”,它的定义是: $1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$ 。

在工程上,帕[斯卡](Pa),显得太小而很少使用,故常用千帕(kPa)、兆帕(MPa)作单位。

$$1\,000\text{Pa} = 10^3\text{Pa} = 1\text{kPa}$$

$$1\,000\,000\text{Pa} = 10^6\text{Pa} = 1\text{MPa} (1\text{MPa} = 1\text{N}/\text{mm}^2)$$

(三)常见的几种压力单位及其换算

目前,在我国气体与气瓶行业中,常见的压力单位有:

(1)标准大气压。标准大气压又称物理大气压,单位符号为“atm”。它是地心引力对大气层作用的结果。物理学上把纬度 45° 的海平面上常年的平均空气压力定为 1atm 。它与 Pa 的关系是: $1\text{atm} = 101\,325\text{Pa} = 101.325\text{kPa} = 0.101\,325\text{MPa}$ 。

(2)工程大气压。工程大气压又称公制大气压,单位符号为“at”。其定义是均匀作用于 1cm^2 面积上的力为 $1\text{kg}\cdot\text{f}$ 时的压强值。工程大气压有绝对压力(简称“绝压”)和表压力(简称“表压”)之分。习惯上绝压以符号“ $\text{kgf}/\text{cm}^2\cdot\text{A}$ ”表示,略号为“ata”;表压以符号“ $\text{kgf}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ ”表示,略号为“at_表”。

绝压以压力等于零为测量起点,而表压从当地当时的大气压力值为测量起点,实际上是相对压力,简单地说,表压就是用压力表测出的压力。若把当地当时的大气压力近似地取作 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 时,绝压 ata 与表压 at_表 的关系是

$$\text{ata} = \text{at}_{\text{表}} + 1$$

$$\text{at}_{\text{表}} = \text{ata} - 1$$

工程大气压 at 与 Pa 的关系是:

$$1\text{at} = 9.806\,65 \times 10^4\text{Pa} = 0.098\,066\,5\text{MPa}$$

(3)巴。“巴”作为压力单位在东欧普遍采用,其符号为“bar”,巴在国际单位制 ISO 中允许使用,但在我国法定计量单位中不予使用。

$$1\text{bar} = 10^5\text{Pa} = 100\text{kPa} = 0.1\text{MPa}$$

(4)英制大气压。英制大气压是工程大气压的一种,单位符号“ lbf/in^2 ”,惯用符号“psi”或“#/#”,其定义是:均匀作用于 1 平方英寸面积上的力为 1 磅时的压强。英制大气压在英、美及英联邦国家普遍采用。它也有绝对压(psia)和表压(psig)之分, lbf/in^2 与 Pa 的关系是

$$1\text{lbf}/\text{in}^2 = 6\,894.76\text{Pa} = 0.006\,894\,76\text{MPa}$$

(5)其他压力计量单位。除上述压力计量单位外,在气瓶行业与日常生活中,压力计量单位还有:

毫米水柱:单位符号“ $\text{mm H}_2\text{O}$ ”

$$1\text{mm H}_2\text{O} = 9.806\,65\text{Pa}$$

毫米汞柱:单位符号“ mm Hg ”

$$1\text{mm Hg} = 133.322\text{Pa} = 0.133\ 322\text{kPa}$$

毫巴:单位符号“mbar”

$$1\text{mbar} = 100\text{Pa}$$

有关压力单位换算,见表 1-1。

表 1-1 强度(应力)及压力(压强)单位换算

牛/毫米 ² (N/mm ²) 兆帕(MPa)	千克力/ 毫米 ² (kgf/mm ²)	千克力/ 厘米 ² (kgf/cm ²)	千磅力/ 英寸 ² (1 000lbf/in ²)	英吨力/ 英寸 ² (tonf/in ²)	帕(Pa) 牛/米 ² (N/m ²)	千克力/ 厘米 ² (kgf/cm ²)	磅力/ 英寸 ² (lbf/in ²)	毫米水柱 (mmH ₂ O)	毫巴 (mbar)
1	0.101 972	10.197 2	0.145 038	0.064 749	1	0.000 01	0.000 145	0.101 972	0.01
9.806 65	1	100	1.422 33	0.634 971	98 066.5	1	14.223 3	10 000	980.665
0.009 806 7	0.01	1	0.014 223	0.006 350	6 894.76	0.070 307	1	703.70	68.947 6
6.894 76	0.703 070	70.307 0	1	0.446 429	9.806 65	0.000 102	0.001 422	1	0.098 067
15.444 3	1.574 88	157.488	2.24	1	100	0.001 020	0.014 504	10.197 2	1

注:1.牛/毫米²、帕是法定单位,其余是非法定单位。

2.1 帕 = 1 牛/米²(N/m²);1 兆帕(MPa) = 1 牛/毫米²。

3.1 千克力/毫米² = 9.806 65 兆帕 ≈ 10 兆帕。

4.1 巴(bar) = 0.1 兆帕。巴在国际单位制中允许使用。

5.1 标准大气压(atm) = 101 325 帕 ≈ 0.1 兆帕。

6.1 工程大气压(at) = 1 千克力/厘米² = 0.098 066 5 兆帕 ≈ 0.1 兆帕。

7.“磅力/英寸²”符号也可以写成“psi”;“千磅力/英寸²”符号也可以写成“ksi”。

8.1 毫米汞柱(mmHg) = 133.322 帕。

三、温度

表示物体冷热程度的物理量称为温度。以热力学观点来看,温度是物体分子平均动能的标志。温度越高,表示分子的平均动能越大;温度越低,表示分子的平均动能越小。

测量温度的仪器叫温度计。常见的有水银温度计、酒精温度计、电阻温度计、热电偶温度计等。测定温度就需要首先制定测量温度高低的温度标准,即平常所说的“温标”。

(一)华氏温标

华氏温标是在标准大气压(101.325kPa)下,以水银作温度计内的工作介质,并将冰融点定为 32 度,水的沸点定为 212 度,两点之间等分成 180 格,每格即为 1 华氏度,以符号“°F”表示。

(二)摄氏温标

摄氏温标是我国法定的温度计量单位。摄氏温度计的工作原理、温度计内的工作介质与华氏温度计相同,不同的是摄氏温标把冰融点定为 0 度,水的沸点定为 100 度,两点之间等分成 100 格,每格称为 1 摄氏度。摄氏温标单位名称为“摄氏度”,单位符号为“°C”。

(三)热力学温标

宇宙中温度的下限大约是 -273℃,这个温度叫绝对零度。在地球上,要使温度降低到接近绝对零度需要极复杂的技术。

英国物理学家威廉·汤姆逊·开尔文创立了把 -273℃作为零度的温标,叫做热力学温标(或绝对温标)。用热力学温标表示的温度,就是热力学温度(或称绝对温度)。热力学

温度是国际单位制中七个基本量之一,用符号“ T ”表示。它的单位是“开尔文”,中文代号是“开”,国际代号是“K”。现在国际上公认的热力学温度的零度(即绝对零度)是 -273.15°C 。就每一度的大小来说,热力学温度和摄氏温度是相同的。

(四)温度之间的换算关系

若用 $t[^{\circ}\text{C}]$ 表示摄氏温度,用 $t[^{\circ}\text{F}]$ 表示华氏温度,用 $T[\text{K}]$ 表示热力学温度,则三者之间的换算关系如下:

$$t[^{\circ}\text{C}] = 5/9 \times [t(^{\circ}\text{F}) - 32] = T(\text{K}) - 273.15 \quad (1-2)$$

$$t[^{\circ}\text{F}] = 9/5 \times t(^{\circ}\text{C}) + 32 = 9/5 \times [T(\text{K}) - 273.15] + 32 \quad (1-3)$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 = 5/9 \times [t(^{\circ}\text{F}) - 32] + 273.15 \quad (1-4)$$

四、质量与体积

(一)质量

质量是我国法定计量单位的七个基本单位之一。质量是表示物质多少的物理量,质量的符号“ m ”,单位名称“千克(公斤)”,单位符号“ kg ”。

(二)体积

体积量的符号“ V ”,单位名称“立方米”或“升”,单位符号“ m^3 ”或“ L ”。

五、比体积与密度

(一)比体积

比体积是单位质量占有的体积,是确定物质状态的基本参数之一。通常用“ v ”表示。常用单位“ m^3/kg (L/g)”。计算式为

$$v = V/m \quad (1-5)$$

式中 v ——比体积,单位为 m^3/kg (L/g);

V ——物质的体积,单位为 m^3 或 L ;

m ——物质的质量,单位为 kg 或 g 。

(二)密度

密度是指单位体积的物质具有的质量,通常用符号“ ρ ”来表示,常用的单位是“ kg/m^3 ”或“ g/L ”。它是比体积的倒数,计算式为

$$\rho = m/V \quad (1-6)$$

式中 ρ ——物质的密度, kg/m^3 或 g/L ;

m ——物质的质量, kg 或 g ;

V ——物质的体积, m^3 或 L 。

第二节 物质的状态

一、物质状态的变化

自然界中物质所呈现的聚集状态(或称形态)通常有气态、液态和固态三种。其中任何

一种聚集状态只能在一定的条件下(温度、压力等)存在。当条件发生变化时,物质分子间的相互位置就发生相应变化,即表现为状态的变化。如水在标准大气压下,当温度低于 0°C 时为固态冰,当温度高于 0°C 而低于 100°C 时为液态水,当温度高于 100°C 时为气态水蒸气。

在三态转变过程中存在着几种不同的物理变化过程。

(一) 气化

物质从液态变成气态的过程叫气化。在其过程中,要吸收大量的热。气化过程中一般有两种方式:一是蒸发,二是沸腾。

蒸发:液体表面的气化现象叫蒸发。

蒸发现象有下列特征:①液体在任意温度下都可以蒸发;②蒸发现象仅发生在液体的表面。

同一种液体的蒸发速度与下列各种因素有关:①液体的表面积越大,蒸发越快;②液体的温度越高,蒸发越快;③液面上的气体排除得越快,蒸发越快;④液面上的气体压力越小,蒸发越快。

沸腾:液体从内部和表面同时气化的现象叫沸腾。液体开始沸腾时的温度叫沸点。

(二) 液化

物质从气态变为液态的过程叫液化。

(三) 凝固

物质从液态变为固态的过程叫凝固。

(四) 升华

物质从固态不经液态直接变为气态的过程叫升华。

(五) 熔化

物质从固态变成液态的过程称为熔化。开始熔化时的温度叫熔点。

二、相平衡

物质的形态,在热力学上称为相,液态称为液相,气态称为气相。由液相和气相组成的同一体系,通常由界面分开。在界面两边各相的性质是互不相同的。在一个相的内部当达到平衡时,其性质是一致的,如空气虽然是混合物,但由于内部已完全达到均匀,所以是一个相。当水和水蒸气共存时,其组成虽然为水,但因有完全不同的物理性质,所以是两个不同的相。

物质形态的改变称为相变,在相变过程中,物质要通过两相之间的界面,从一个相迁移到另一个相中去,当宏观上物质的迁移停止时,就称为相平衡。物质的相平衡状态取决于温度和压力,若有一个条件发生变化,则与其对应的相平衡就遭到破坏,同时发生相变过程,从而建立新的相平衡关系,直至达到新的平衡。当温度低于 31°C 时,盛装在气瓶内的液化二氧化碳(15MPa 级气瓶充装系数为 0.60kg/L),由于分子不断扩散与碰撞运动,经过一定时间后,飞离液面的分子数与返回液面的分子数恰好相等,也就是气相中分子数不再增加,液相中的分子数也不再减少,这种现象称为气液两相动态平衡。只要条件(如温度、压力)保持不变,这种动态平衡也持续不变。但是,此时若打开瓶阀向外排气,则瓶内的压力略有下降,这就破坏了原来的相平衡状态,从而促使液相加强蒸发以供阀门排出,当阀门均匀排放,即排放量等于或接近蒸发量时,液相便连续稳定地蒸发。当关闭阀门停止向外排气时,气瓶内

压力迅速恢复,气液两相重新达到动态平衡状态。

在一个密闭的容器中,气、液两相达到动态平衡状态时,称为饱和状态。饱和状态下的液体为饱和液体,其密度为饱和液体密度。在饱和液体界面上的蒸汽称为饱和蒸汽,其密度和压力分别称为饱和蒸汽密度和饱和蒸汽压力。

三、临界状态

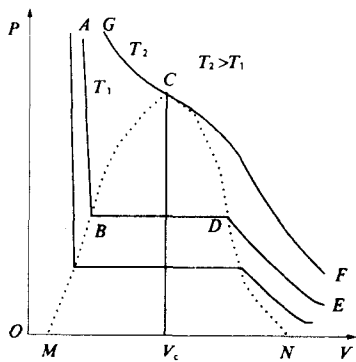


图 1-1 气—液相变化过程图

图 1-1 表示气体在不同的温度下进行高温压缩时,其压力和体积的变化情况。

当气体在温度 T_1 时开始压缩,由 E 点到 D 点,气体容积随着压力增加而缩小。由 D 点开始液化直到 B 点全部变成液体; BD 段平行于横坐标轴,表明在液化的全过程中压力保持不变,但容积在缩小。 B 点以后的曲线,即 BA 段急剧上升,表明压力虽继续增高,但液体很难压缩,故容积几乎不再缩小。若气体的温度为 T_2 ($T_2 > T_1$),则从 F 点开始压缩至 C 点,但此后没有相当于 BD 段的直线部分, C 点以后的曲线(CG 段)与 BA 段相似。 C 点称为临界点,气体在 C 点的状态称为临界状态,其特点是气液两相差别消失,具有相同的比容和密度。

(一)临界温度

试验证明,只有当气体温度降低到某一温度以下时,对其施加压力,才能使之液化。换言之,如果气体高于这一温度时,不论对其施加多大压力,都不能使之液化。这个特定的温度称为该气体的临界温度,通常用“ t_c ”来表示。不难理解,气体的临界温度越高,就越容易液化,气体的温度比其临界温度越低,液化所需压力越小。

对于已经液化了的气体,一旦温度升至临界温度时,它就必然会由液态迅速转变为气态。不同气体的临界温度是各不相同的。例如丙烷的临界温度为 92.67°C ,正丁烷的临界温度为 152°C 。

(二)临界压力

气体在临界温度下,使其液化所需要的最小压力,称为临界压力。通常用符号“ P_c ”来表示。

不同气体的临界压力,也是各不相同的,例如丙烷的临界压力为 4.25MPa 。

(三)临界密度

气体在临界温度和临界压力下的密度,称为临界密度。通常用符号“ ρ_c ”来表示。因为不同气体的临界温度和临界压力各不相同,所以它们的临界密度也是不相同的。例如丙烷的临界密度为 220g/L ,丁烷的临界密度为 228g/L 。

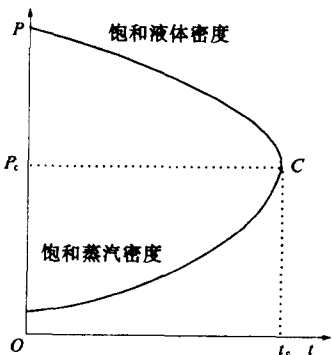


图 1-2 气液两相密度变化图

图 1-2 表示气、液两相密度的变化情况。从图中可以

看出:饱和液体的密度随温度升高而减小;饱和蒸汽的密度随温度升高而增大;两者相交的点即为临界点。在临界温度 t_c 和临界压力 P_c 下,两相的密度相等,其值即为临界密度 ρ_{cc} 。

临界温度、临界压力、临界密度(或比体积,比体积是密度的倒数)这几个量统称为临界恒量,不同的气体有不同的临界恒量,常见的几种气体的临界恒量见表 1-2。

表 1-2 几种气体的临界恒量

气 体	$t_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{MPa})$	$V_c(\text{cm}^3)$
氦 He	-267.9	0.23	71.13
氖 Ne	-228.3	2.72	51.30
氢 H_2	239.9	1.3	79.83
氮 N_2	-147.13	3.39	115.56
氧 O_2	-118.82	5.04	97.74
二氧化碳 CO_2	31.1	7.39	128.10
二氧化硫 SO_2	157.5	7.87	169.20

注: V_c 为临界体积,它等于临界比体积乘以相对分子质量。

四、气体的基本定律

(一)玻义耳 - 马略特定律

英国物理学家、化学家玻义耳和法国科学院首批院士、物理学家马略特对气体的体积与压强的关系做了大量的试验与研究,得出:“温度不变时,一定质量的气体的压强跟它的体积成反比。”这就是玻义耳 - 马略特定律,简称为玻 - 马定律。其公式为:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3 = \cdots = \text{常量} \quad (1-7)$$

公式(1-7)中的常量,决定于气体的温度和气体的摩尔数。玻 - 马定律对理想气体才能严格成立,它只能近似地反映实际气体的性质。气体的压强越大,温度越低,该定律与实际情况的偏差就越显著。

玻 - 马定律这个过程,又称等温过程(或称等温变化)。

玻 - 马定律的微观解释:气体的质量一定,即气体的总分子数不变;若温度为定值,气体的平均动能不变。在这种情况下,气体的体积减小到原来的几分之一,则分子的密度就增大为原来的几倍,因而在单位时间内,气体分子对器壁单位面积的碰撞次数就增加到原来的几倍,即压强增加到几倍。气体的等温变化曲线叫做等温线,玻 - 马定律的等温线在 $p - V$ 图中是一条双曲线,如图 1-3(a)所示。

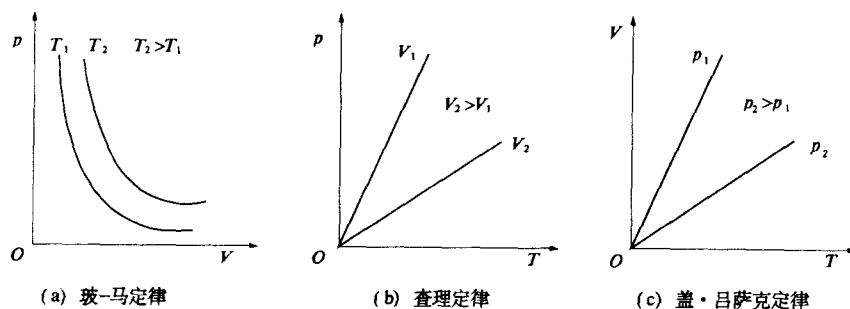


图 1-3 气体状态变化曲线图

(二)查理定律

法国物理学家查理对气体的压强与温度的关系做了大量的研究和试验,甚至单独乘坐氢气球上升到 3 000m 高空研究和测量气体的膨胀问题。总结出了如下规律:“一定质量的气体,在体积不变的情况下,温度每升高(或降低)1℃,增加(或减小)的压强等于它在 0℃时压强的 1/273。”即 $p_1 = p_0(1 + t/273)$ 。式中 p_1 是一定质量的气体在温度 t 时的压强, p_0 为 0℃时的压强,如果把 t 换算成热力学温度 T 时,查理公式的定义即为:“一定质量的气体若体积不变,则其压强与热力学温度成正比。”公式如下:

$$p_1/T_1 = p_2/T_2 = p_3/T_3 = \cdots = \text{常量} \quad (1-8)$$

一定质量的气体在体积不变的情况下发生的变化,叫做等体积变化,也称等容变化。

查理定律对理想气体才能严格成立,它只能近似反映实际气体的性质。气体压强越大,温度越低,该定律与实际情况的偏差就越显著。公式中的常数决定于气体体积和摩尔数。

查理定律的微观解释:一定质量的气体,体积保持不变,当气体温度升高时,分子的平均动能增大,平均速率也增大,因而气体的压强增大。温度降低时,情况相反。

气体的等容变化曲线叫做等容线。查理定律状态变化曲线如图 1-3(b)所示。

(三)盖·吕萨克定律

法国化学家、物理学家盖·吕萨克对气体体积与温度关系的研究和试验得出:“压强不变时,一定质量的气体的体积跟热力学温度成正比。”公式如下:

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = V_3/T_3 = \cdots = \text{常量} \quad (1-9)$$

这种变化叫等压变化。公式中的常量决定于气体的压强和摩尔数。

盖·吕萨克定律对理想气体才能严格成立。它只能近似地反映实际气体的性质。气体的压强越大,温度越低,该定律与实际情况的偏差就越明显。

盖·吕萨克定律的微观解释:一定质量的气体,压强保持不变,也就是说分子对器壁单位面积上的总冲量不变。然而当气体温度升高时,分子的平均速率增大,分子对器壁单位面积上的冲量要增大,即有使压强增大的倾向。在气体的总分子数保持一定的条件下,要使压强不变,必然是气体单位体积内的分子数相应减少,即气体的体积增大,以使压强有减小的倾向,这样才能保持压强不变。当气体温度下降时,情况恰好相反。

盖·吕萨克定律的状态变化曲线如图 1-3(c)所示。

(四)理想气体

严格遵从上述的玻-马定律、查理定律和盖·吕萨克定律的气体,称为理想气体。

从分子运动论的角度看,理想气体的微观模型应具有下列特点:

- (1)分子本身的大小和分子之间的距离相比,可以忽略不计。
- (2)分子在运动过程中,除碰撞的一瞬间外,分子之间的作用力可以忽略不计,因而理想气体的内能决定于温度,而与它的体积无关。
- (3)分子间及分子与器壁间的碰撞都是弹性碰撞。

理想气体是一种理想化的模型,实际并不存在。一般气体在压强不太大、温度不太低的条件下,性质非常接近理想气体。因此,常常把实际气体当作理想气体来处理。这样可以使问题大大简化,误差也很小。

(五)理想气体状态方程

一定质量的理想气体,其压强和体积的乘积与热力学温度的比值是一个常数。公式如下:

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 = p_3 V_3 / T_3 = \cdots = \text{常数} \quad (1-10)$$

上式中的常数决定于气体的摩尔数;各种气体在压强不太大、温度不太低的情况下,近似地遵循理想气体状态方程;在运用理想气体状态方程解题时,应注意统一单位。

(六)克拉珀龙方程

质量为 m 的理想气体,其压强、体积和热力学温度满足下列关系式:

$$pV/T = m/M \times R \quad (1-11)$$

式中 M ——气体的摩尔质量, kg/mol ;

R ——理想气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

若气体的摩尔数为“ n ”,克拉珀龙方程还可写成

$$pV = nRT \quad (1-12)$$

(七)真实气体状态方程

在气体压力较高和温度较低的条件,运用理想气体状态方程来计算,显然会有误差。为纠正理想气体与真实气体之间的误差,人们提出了很多对理想气体状态方程的修正式。列出了若干个真实气体状态方程。下列的对比状态方程式是使用比较方便,计算简单又具有一定准确度的一种。公式如下:

$$pV = ZnRT \quad (1-13)$$

式中 Z 为压缩因子,又称压缩系数,是为解决真实气体与理想气体的偏差而引入的一个物理量。它是表征每一种气态物质特性的综合校正因数。

压缩因子 Z 是对比温度(T_r)和对比压力(P_r)的函数,可由图 1-4 中查得。

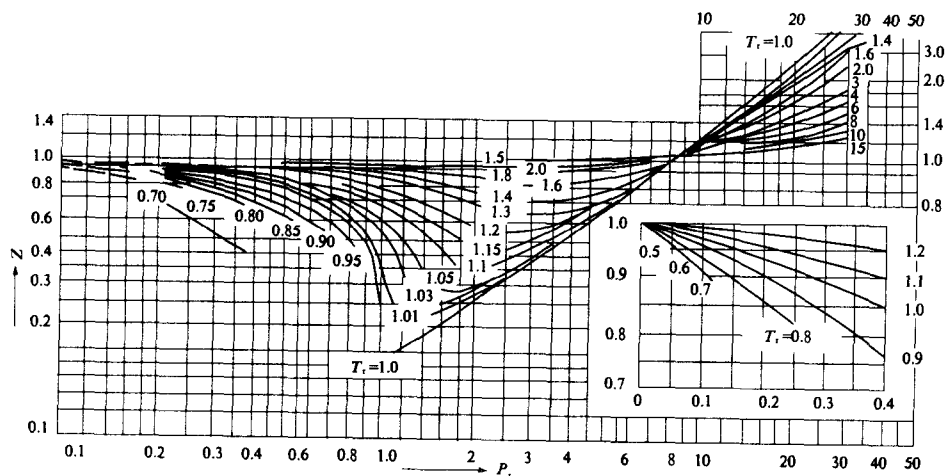


图 1-4 双参数压缩因子图

$$P_r = P/P_c \quad (1-14)$$

$$T_r = T/T_c \quad (1-15)$$

式中 P_r ——气体的对比压力；
 T_r ——气体的对比温度；
 P_c ——气体的临界压力；
 T_c ——气体的临界温度，K。

因为

$$V_m = V/n \quad (1-16)$$

式中 V_m ——摩尔比容，即 1 摩尔气体所占体积， m^3/mol ；
 其他符号意义同前。

所以，可以把式(1-13)调整为

$$pV_m = ZRT \quad (1-17)$$

又因为 $n = m/M$ ，所以也可以把式(1-13)调整为

$$pVM = ZmRT \quad (1-18)$$

习 题

一、名词解释

1. 分子 2. 原子 3. 元素 4. 临界温度 5. 临界压力 6. 理想气体 7. 气化

二、判断题

- () 1. 压强跟气体压缩程度有关，也就是说跟单位体积内的分子数或气体的密度有关。
- () 2. 气体压强跟它的温度无关。
- () 3. 自然界中物质所呈现的聚集状态(或称形态)通常有气态、液态和固态三种。
- () 4. 温度不变时，一定质量的气体的压强跟它的体积成反比。
- () 5. 一定质量的气体若体积不变，则其压强与热力学温度成反比。
- () 6. 气体在临界温度下，使其液化所需要的最小压力，称为临界压力。

三、选择题

1. 物质从气体变为液体的过程叫做()。
- A. 液化 B. 气化 C. 凝固 D. 蒸发
2. 物质从液态变成气态的过程叫()。
- A. 液化 B. 气化 C. 凝固 D. 蒸发
3. 温度不变时，一定质量的气体的压强跟它的体积成()。
- A. 等比 B. 正比 C. 反比 D. 不能比
4. 一定质量的气体若体积不变，则其压强与热力学温度成()。
- A. 等比 B. 正比 C. 反比 D. 不能比

5. 压强不变时,一定质量的气体的体积跟热力学温度成()。

A. 等比 B. 正比 C. 反比 D. 不能比

四、填空题

1. 气体对气瓶或其他容器内壁的压力,是由于运动着的气体分子_____而产生的。

2. 自然界中物质所呈现的聚集状态(或称形态)通常有_____、_____和_____三种。

3. 气体在临界温度下,使其液化所需要的_____,称为临界压力。

4. 常用的温标有:_____、_____、_____。

五、问答题

1. 决定气体压强大小的因素有哪些?

2. 阐述我国气体与气瓶行业中,常见的压力单位及单位符号。

3. 什么是物质的三态,其主要区别是什么?

4. 物质在固、液、气三态转变过程中存在几种不同的物理变化过程?

六、计算题

1. 已知一气瓶的公称工作压力是 29.4 MPa,试将该值换算成以 psi(英制大气压)、bar、mmH₂O、mmHg 为单位的值。

2. 请用理想气体状态方程式计算 40L 气瓶在 15MPa(表压)下可充装常压氮气多少立方米。

3. 容积为 40L 的气瓶中盛装 CO₂ 介质,其摩尔数为 17.648,温度为 0℃,求气瓶内的压力值。