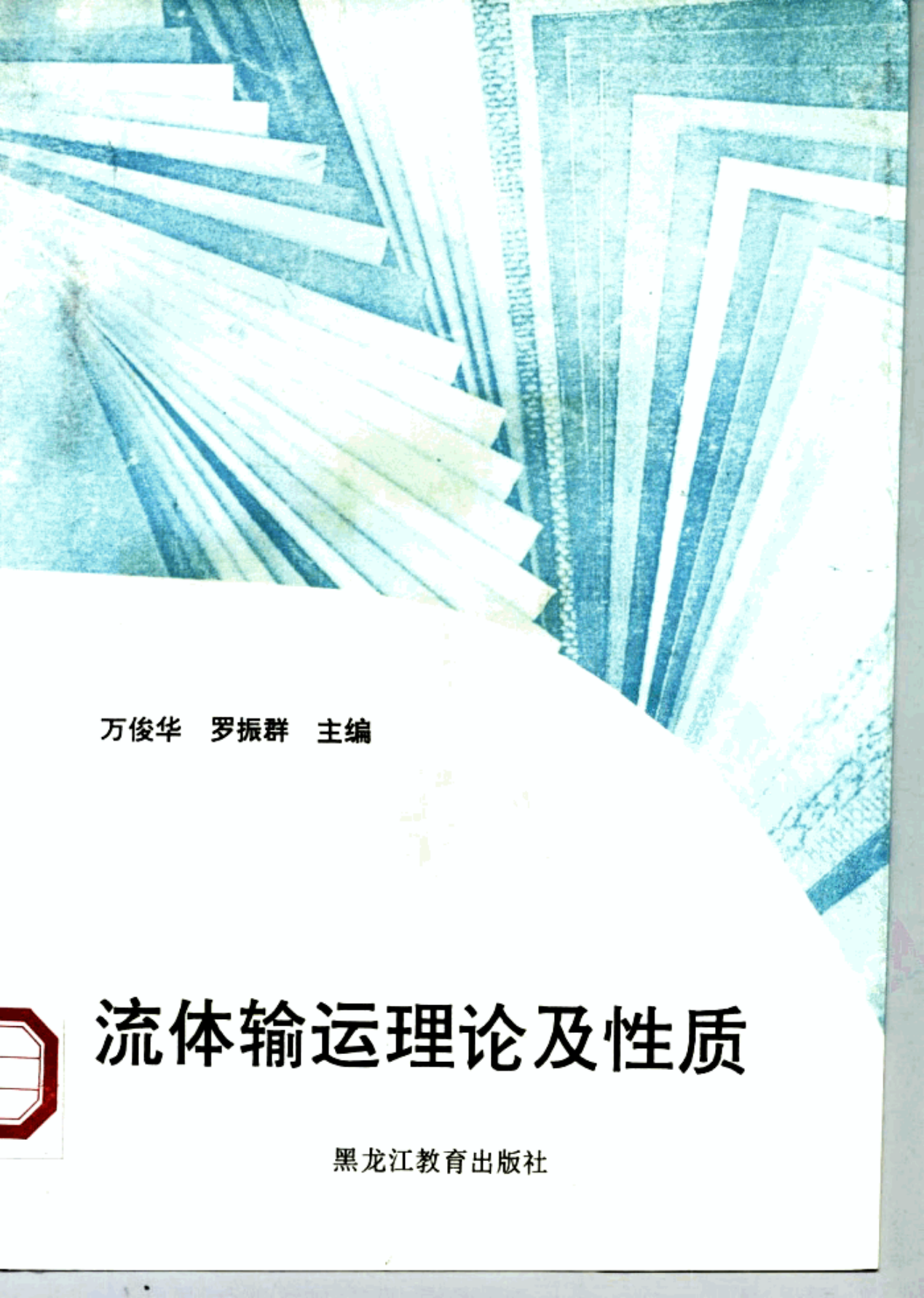


The top half of the book cover features an abstract, artistic design. It consists of numerous overlapping, semi-transparent rectangular and trapezoidal shapes in various shades of blue, ranging from light sky blue to deep navy blue. These shapes are arranged in a way that creates a sense of depth and movement, resembling a fan or a series of layered planes. The bottom half of the cover is a solid, clean white.

万俊华 罗振群 主编

A small, red, octagonal logo is located on the left side of the cover, partially overlapping the white background. It has a thick red border and contains some internal white lines that form a stylized shape, possibly a book or a document.

流体输运理论及性质

黑龙江教育出版社

前 言

由于输运过程极其广泛地存在于物理现象和化学现象中,因此,很早就受到科学和技术界的关注。近年来,更因为航空和航天工程、生物工程、核反应技术以及等离子体物理等科学和技术领域中普遍地应用了输运理论,因而使得输运理论进一步受到科学技术界的重视。

输运性质是粘性系数、导热系数和扩散系数的总称,它们反映了体系在动量传递、能量传递和质量传递过程中的特性,它是工程开发、研究和设计中所需要的基本数据。由于这些参量在传递时体系已偏离了平衡态,因此输运性质需要使用非平衡态统计力学的方法来进行研究。非平衡态由于温度、浓度或局部速度中至少有一个在空间的分布不再是均一的,并且还要随时间变化,因而比平衡态问题的研究要复杂得多。

目前来说,比较成熟的是对稀薄的单原子气体输运性质的研究,这方面的理论已经为查普曼(Chapman)和恩斯柯(Enskog)所解决。他们通过计入时间的分布函数,导出了各种输运性质的碰撞积分的关系式,只要知道分子相互作用的势能函数,就能计算碰撞积分,并进而预计出输运性质。反之,利用实验测得的输运性质,可以求出势能函数的参数,或用来检验各种势能函数模型的可靠性。

本书从分子水平的微观观点出发,用统计物理学——分子运动论的方法详细阐述了输运性质计算中的基础理论以及各种计算方法,书中还结合工程实际列举了许多有实用价值的例题。统计物理学(分子运动论)通过配分函数把构成物质的分子排列以及分子间的相互作用力与物质的宏观性质联系起来。所以,要从分子的性质来弄清物质的输运性质,必须以统计物理学为基础。

本书以工程计算方法为目的,将尽可能地介绍严格的工程计算方法的理论基础,显然,计算方法的理论基础是分子运动论。关于分子运动论的基础知识,已有许多著作可供参考,故本书只作扼要的最低限度的介绍。目前还不能用严格解配分函数来求出具有相互作用力的分子所组成物质的输运性质,因此不得不采用一些经验的(或近似的)方法。随着理论的发展,将会逐步消除经验的因素,人们就可能从有关分子间力的共同信息来计算输运性质,这将是科学技术工作者所热切盼望的。

本书第一章至第三章由张密林执笔,第四章和第五章由万俊华执笔,第六章、第八章和第九章由罗振群执笔,第七章和第十章由迟毅执笔。全书最后由万俊华和罗振群统一审核定稿。

作者参考了许多国内外的著作,也结合了我们四十年来的研究成果和教学经验。本书既有严密的理论基础,又有结合工程实际的计算方法,并且还附有大量的工程应用实例。

本书引用了国内外许多作者的著作和论文,我们在此表示衷心的感谢。

限于我们的水平,疏漏不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1995年4月

主要符号表

拉丁文字母

A	自由能; 面积
a	热扩散系数; 活度
B	第二维里系数
C	第三维里系数; 浓度; 常数
c	速度
C_p	定压比热容
C_v	定容比热容
C_p°	理想气体定压比热容
D	扩散系数; 第四维里系数; 直径
D_{11}	自扩散系数
D_{12}	互扩散系数
E	能量
F	力; 分子间作用力; 自由度
f	逸度; 分布函数
f_i	混合物中组分 i 的逸度; 溶液中组分 i 的逸度
G	自由焓
$\Delta G^\circ(T)$	在温度 T 时标准自由焓变化
ΔG_f°	在温度 T 和 101325Pa 时, 标准生成自由焓变化
g	重力加速度; 径向分布函数
H	焓
ΔH_f°	标准生成热
$\Delta H^\circ(T)$	在温度 T 时标准焓
ΔH_c°	在 298K 时标准燃烧热
h	普朗克常数
J	分子扩散通量
J	贝塞耳函数
K	化学平衡常数
k	玻耳兹曼常数; 系数
k_s	玻耳兹曼常数
$K_{ij}, k'_{ij}, k_{ij}^\circ, \bar{k}_{ij}$	二元相互作用参数
l	分子平均自由程
M	分子量; 摩尔数; 马赫数
m	质量; 分子质量; 分子量

N	分子总数; 粒子数
N_A	阿佛加德罗 (Avogadro) 常数
N_i	物质 i 的分子数
n	分子浓度 (分子数密度); 分子数
n_i	组分 i 的摩尔数
P	压力
P_c	临界压力
P_r	对比压力, $P_r = P/P_c$
P_v	蒸气压
P_i	组分 i 的分压
Q	热量; 四极矩; 总散射截面
R	通用气体常数
R_m	单位质量的气体常数
S°	在 T 和 101325Pa 时的绝对熵
$\Delta S^\circ (T)$	在温度 T 时标准熵变化
ΔS_f°	在 T 和 101325Pa 时的标准生成熵
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_r	对比温度, $T_r = T/T_c$
T_b	在 101325Pa 时的标准沸点温度
T_o	环境温度
t	温度 ($^\circ\text{C}$); 时间
U	内能
u	速度; x 方向分速度
V	体积
V_c	临界体积
V_r	对比体积, $V_r = V/V_c$
v	速度; y 方向分速度
W	功
w	Z 方向分速度
X	摩尔分数
x_i	组分 i 的液相摩尔分数
Y	质量分数; 浓度百分数
y_i	气相或蒸气相中组分 i 的摩尔分数
Z	压缩因子; 碰撞次数
Z_c	临界压缩因子, $Z_c = P_c V_c / RT_c$
希腊文字母	
α	极化率; 系数
β	体积膨胀系数; 系数

γ	比热比, $\gamma = C_p/C_v$
γ_i	活度系数
Δ	表示某一差值; 终始差值
δ	常数
ϵ	最小能量; 位能函数
$\bar{\epsilon}$	平均能量
κ	等温压缩系数; 系数
λ	导热系数
μ	动力粘度 (粘性系数); 化学势
μ_p	偶极矩
$\mu_{p,r}$	约化偶极矩
ν	运动粘度
ρ	密度
ρ_c	临界密度
ρ_r	对比密度, $\rho_r = \rho/\rho_c$
σ	分子直径; 表面张力
τ	剪切力; 切应力
φ	位能函数
φ_i	组分 i 的逸度系数
Φ	体积分数
χ	散射角
Ψ	系数
ψ	系数
Ω	碰撞积分
ω	偏心因子
上角标	
$\circ$	表示标准状态; 理想气体状态
R	表示参考 (或基准) 流体
SL	表示饱和液体
SV	表示饱和气体
下角标	
b	表示标准沸点
C	表示临界状态
L (或 l)	表示液体
SL	表示饱和液体
SV	表示饱和气体
m	表示混合物
VP	表示蒸气压
V (或 v)	表示蒸气或蒸气相

目 录

第一章 气 体	1
§ 1.1 引 言	1
§ 1.2 理想气体状态方程	2
§ 1.3 分压定律与分容定律	7
§ 1.4 实际气体	9
§ 1.5 范德华方程	11
§ 1.6 $P-V-T$ 关系的普遍化计算方法	14
§ 1.7 对比态原理	19
§ 1.8 维里方程	19
第二章 纯物质的临界性质及特性参数	21
§ 2.1 临界性质	21
§ 2.2 偏心因子	32
§ 2.3 沸点和凝固点	35
§ 2.4 偶极矩	40
第三章 气体分子运动论	46
§ 3.1 引 言	46
§ 3.2 玻耳兹曼分布定律	47
§ 3.3 分子的速度分布	50
§ 3.4 从速度分布定律得到的几个平均量	53
§ 3.5 平面表面上的碰撞频率与格拉汉姆定律	55
§ 3.6 双分子碰撞频率和平均自由程	57
第四章 分子间力与势能函数	61
§ 4.1 分子间相互作用力的性质	61
§ 4.2 静电作用	63
§ 4.3 诱导作用	68
§ 4.4 色散作用	69
§ 4.5 短程排斥作用	72
§ 4.6 三分子相互作用	72
§ 4.7 势能函数	73
§ 4.8 林纳德-琼斯势能函数	74
§ 4.9 基哈拉势能函数	76
§ 4.10 斯托克迈尔势能函数	77

第五章 输运过程的动力理论	79
§ 5.1 分子输运的基本定律	79
§ 5.2 平均自由程	81
§ 5.3 分子自由程的分布	84
§ 5.4 气体的粘滞性	88
§ 5.5 气体的热传导	94
§ 5.6 气体的扩散	97
§ 5.7 常用输运方程的综述	101
第六章 输运过程的高等动力理论	105
§ 6.1 玻耳兹曼输运方程	105
§ 6.2 玻耳兹曼 H 定理	109
§ 6.3 扩散和扩散系数	112
§ 6.4 输运过程的普遍理论	115
§ 6.5 导热系数和粘度	122
第七章 气体和液体的粘度	125
§ 7.1 低压气体的粘度计算	125
§ 7.2 低压混合气体的粘度	136
§ 7.3 压力对纯气体粘度的影响	144
§ 7.4 高压混合气体的粘度	153
§ 7.5 液体的粘度	154
§ 7.6 低温液体的粘度	158
§ 7.7 高温下的液体粘度	168
§ 7.8 混合液体的粘度	172
第八章 气体和液体的导热系数	178
§ 8.1 多原子气体的导热系数	178
§ 8.2 温度对低压气体导热系数的影响	195
§ 8.3 压力对气体导热系数的影响	199
§ 8.4 低压混合气体的导热系数	201
§ 8.5 高压混合气体的导热系数	204
§ 8.6 液体的导热系数	208
§ 8.7 纯液体导热系数的计算	209
§ 8.8 温度对液体导热系数的影响	212
§ 8.9 压力对液体导热系数的影响	212
§ 8.10 混合液体的导热系数	214
第九章 扩散系数	216
§ 9.1 低压双组分气体扩散系数的计算	216
§ 9.2 低压双组分混合气体扩散系数的经验关联式	217
§ 9.3 压力对双组分气体扩散系数的影响	221

§ 9.4 温度对气体扩散的影响	224
§ 9.5 液体中的扩散	227
§ 9.6 影响液体扩散的因素	237
§ 9.7 多组分混合液体中的扩散	239
第十章 高温气体的输运性质	242
§ 10.1 有化学反应气体导热系数的计算	242
§ 10.2 电离气体的输运性质	245
§ 10.3 多组分复杂系统的输运性质	249
§ 10.4 碳氢化合物-空气的燃烧概述	252
主要参考文献	257

第一章 气 体

§ 1.1 引 言

气体、液体和固体是物质的三种主要的聚集状态,其中气体和液体又统称为流体。

物质是由分子构成的。分子是保持原有物质的一切化学性质的最小颗粒。它们一方面都处于永不休止的热运动之中,这种运动的强度随温度升高而增加。另一方面,分子间存在着相互作用,在一般距离下,主要表现为吸引力,仅当两个分子相距很小时,排斥力才显著增长,而使相互碰撞的分子彼此弹开。当热运动与分子间相互作用这两方面的相对强弱程度不同时,物质就呈现不同的聚集状态,并表现出不同的性质。就气体而言,分子热运动很强,起支配作用,因而分子能克服吸引力而充满任何形状容器的整个空间,具有密度小、压缩性大等特性。液体和固体则不同,热运动较弱,分子(或离子)能够借助于吸引力而紧密地聚集在一起,分子间相互作用上升为支配地位。特别是固体,它的分子(或离子)的位置基本上固定在晶格上,热运动主要表现为在平衡位置附近的振动,因而固体总是有一定的外形。液体分子则仍有一定的流动性,因而液体不能维持任意的形状,只能聚集于容器的底部,但在小范围内,分子的排列仍有一定的规则。由于液体与固体的分子已经接近紧密排列,因此它们的压缩性较小,密度则较大。

本章讨论气体的性质,广义地说是流体的性质。它们分为两大类:(1)平衡性质 指处于平衡状态时的各种特性。其中最基本的是 $P-V-T$ 关系,即一定数量物质的压力、体积与温度间的关系,它是进一步研究各种热力学性质的基础。在应用时常将这种关系画成图形或列成表格,当然最好是归纳成方程式,称为状态方程。以前学过的 $PV=nRT$ 就是理想气体的状态方程,它适用于温度较高压力较低的气体。(2)输运性质 当系统处于非平衡态时,将发生动量、热量与物质的传递,这些过程称为输运过程。输运性质就是那些与输运过程密切相关的特性,主要有粘度、导热系数、扩散系数等。平衡性质与输运性质在工程上都有重要的应用。本章主要讨论气体的 $P-V-T$ 关系,输运性质则将于第五章以后介绍。

应该指出,本章讨论的性质,都是宏观性质,它们是物质的微观结构和运动在不同方面的反映。在本章中,着重总结宏观现象的规律。在第二和第三章中,将要介绍从微观出发运用统计手段研究宏观规律的方法,这方面最基本的就是气体分子运动论和分子间的相互作用,它将有助于了解宏观性质的本质,扩大其应用范围。

§ 1.2 理想气体状态方程

气体的压缩性和热胀冷缩的现象是人们所熟知的。在这些现象的基础上,通过实验测定,前人曾总结出一些联系压力(P)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间关系的经验规律。这些规律适用于低压下的气体,现分述如下。

1.2.1 波义尔定律

温度恒定时,一定量气体的体积与其压力成反比。这一规律是波义尔(R. Boyle)于1662年提出的。以式表示为

$$PV = \text{常数}(T, n \text{ 恒定}) \quad (1.2-1)$$

以 P 、 V 为坐标作图,得图 1-1 的双曲线,如以 PV 乘积对 P 作图则得图 1-2 的水平直线。由于温度恒定,所以它们都称为恒温线。

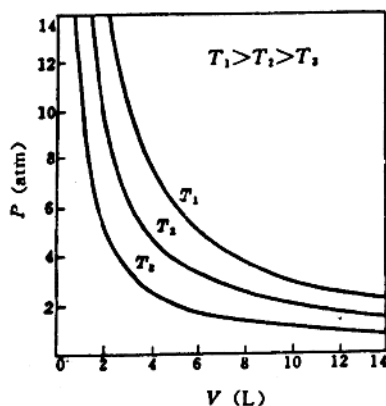


图 1-1 理想气体的 P - V 图

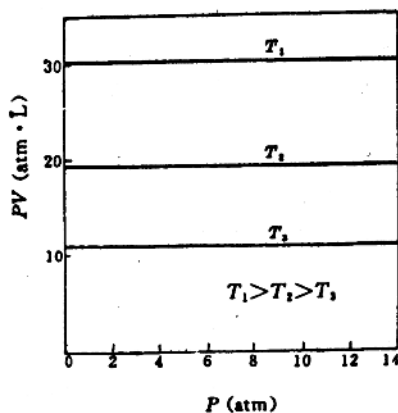


图 1-2. 理想气体的 PV - P 图

在研究流体的恒温性质时,常应用恒温压缩系数,符号用 β ,定义为

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.2-2)$$

它是恒温时体积随压力变化的相对变化率,负号是为了使 β 为正值。不难证明,符合波义尔定律的气体, $\beta = 1/P$ 。

1.2.2 盖·吕萨克定律

压力^①恒定时,一定量气体的体积与温度呈线性关系。这一规律是盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac)于1802年提出的。用图形表示见图1-3,图中直线称为恒压线。由图可见,所有直线外推至 $V=0$ 时的温度都是 -273°C ,精确值为 -273.15°C 。这个实验规律有重要意义。如果以 -273.15°C 作为测温的零点,并仍采用摄氏温度的刻度,其结果将只是横坐标的左移,在此基础上所建立的温标(温标指温度的数值表示法),称为理想气体绝对温标。它与热力学绝对温标一致。这两种温标的温度称为热力学温度,有时称为绝对温度,它的单位名称为“开”(开尔文),单位符号为“K”,它是国际单位制(SI)的基本单位之一。摄氏温标的温度则称为摄氏温度,单位名称为“摄氏度”,单位符号为“ $^{\circ}\text{C}$ ”。热力学温度与摄氏温度的关系为:

$$T - 273.15 = t$$

式中, T ——热力学温度;

t ——摄氏温度。

引入了绝对温标,则图1-3中所有直线都将通过原点。以式表达为:

$$V/T = \text{常数} \quad (P, n \text{ 恒定}) \quad (1.2-3)$$

这样盖·吕萨克定律可以表达为:在恒定的压力下,一定量气体的体积与其热力学温度成正比。

在研究流体的恒压性质时,常应用热膨胀系数,符号用 α ,定义为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.2-4)$$

它是恒压时体积随温度变化的相对变化率。可以证明,符合盖·吕萨克定律的气体, $\alpha=1/T$,而图1-3中恒压线的斜率即为 αV 。

1.2.3 阿伏加德罗定律

在一定的温度与压力下,同体积的任何气体的摩尔数相同。已知1mol的任何物质含有 6.022×10^{23} 个分子(这一数值称为阿伏加德罗常数,符号用 N_A),因此,这一规律又可

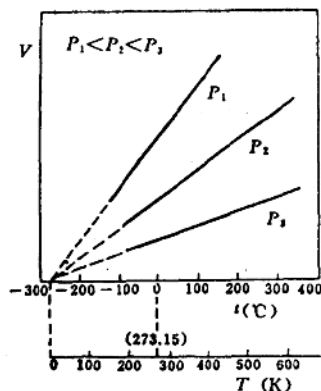


图1-3 理想气体的 $V-T$ 图

^① 1atm=101325Pa,虽然在法定计量单位中,压力单位已经不允许使用大气压(符号是atm),但是,国际上长期采用的标准状况(压力为1atm,温度为 0°C)仍然继续采用,并且,国际上公布的许多物理、化学数据,都是在标准状况下测量的。SI单位制仍然允许使用atm。所以,本书的个别图表和计算公式还使用大气压。

表达为：在一定的温度与压力下，同体积的任何气体的分子数相同。这个由阿伏加德罗 (A. Avogadro) 于 1811 年提出的规律，可以用式子表达如下：

$$V_m = V/n = \text{常数} \quad (T, P \text{ 恒定}) \quad (1.2-5)$$

式中 V_m 是摩尔体积(下标 m 代表摩尔)。按照阿伏加德罗定律，在一定温度、压力下， V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

1.2.4 理想气体状态方程

上述三个经验定律，总共涉及了四个变量 P, V, T, n 。每一个定律反映了气体行为的一个侧面。如果综合考虑，由于 V 可表达为 P, T, n 的函数，写出全微分式，

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

式中三个偏导数按三个定律分别为： $-V/P, V/T$ 与 V/n ，

$$dV = -(V/P)dP + (V/T)dT + (V/n)dn$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} - \frac{dn}{n} = d \ln \left(\frac{PV}{nT} \right) = 0$$

$$\frac{PV}{nT} = \text{常数}$$

这是三个定律综合的结果。根据阿伏加德罗定律，一定 T, P, V 时任何气体有相同的 n ，因此式中常数应对各种气体都一样，用符号“ R ”代表，称为通用气体常数，上式变为：

$$PV = nRT \quad (1.2-6)$$

式(1.2-6)称为理想气体状态方程。从宏观上说，在任何情况下都遵循 $PV=nRT$ 规律的气体就是理想气体；从微观上说，理想气体的分子虽然和一切气体的分子一样进行着热运动并不断地互相碰撞，但是却可以看作是没有大小的也没有吸引力的弹性质点，仅仅

在碰撞的那一瞬间，存在着弹性的排斥力，因而使碰撞是完全弹性的碰撞。但是应该指出，理想气体分子虽可看作质点，却仍有着一定的化学组成，一定的内部结构。实际的气体当然是不能满足这些条件的，可是低压下的气体，分子间的距离很大，分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计，分子间的吸引力也极为微弱，这时就可近似地看作理想气体。一般来说，任何温度下，当压力愈接近于零时，就愈接近理想气体，式(1.2-6)的适用性愈好，在同样压力下则高温时式(1.2-6)比低温时更符合实际。

应该指出，式(1.2-6)表达的是处于平衡状态时理想气体的 P, V, T, n 之间的相互关系。如以 P, V, T 为坐标，当 n 一定时，这种关系就表现为曲面，见图 1-4，处于平衡状态的理想气体

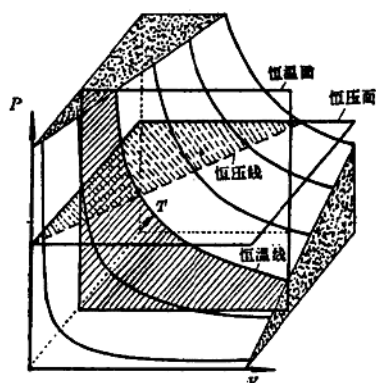


图 1-4 理想气体的 $P-V-T$ 曲面

的 P 、 V 、 T 必定落在这一曲面上。在这一立体图形上截取恒温面或恒压面，与曲面相交，即得图 1-1 的 P - V 恒温线与图 1-3 的 V - T 恒压线。它相当于将理想气体状态方程还原为波义尔定律与盖·吕萨克定律。

理想气体状态方程是一个比三个经验定律更为全面的规律。对于一定数量的任何气体，只要知道 P 、 V 、 T 中的任意两个，状态就确定了，第三个变量可以通过 $PV=nRT$ 计算出来。在 $PV=nRT$ 中，并没有表征不同气体特性的变量，因此，它反映了所有理想气体（很低压力下的气体）的共性。

如果将摩尔数 n 用 m/M 代替（ m 是质量， M 是摩尔质量），并结合密度的定义 $\rho=m/V$ ，式(1.2-6)变换成 $PV=mRT/M$ ，即得：

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (1.2-7)$$

式(1.2-7)反映了理想气体密度变化的规律，它表达了质量、体积、温度、压力以及化学组成（表现为摩尔质量 M ）之间的函数关系。由上式可知，气体密度与压力成正比，与热力学温度成反比。不同气体的特性反映在摩尔质量（ M ）上，当气体的摩尔质量愈大时，密度也愈大，密度与摩尔质量成正比。

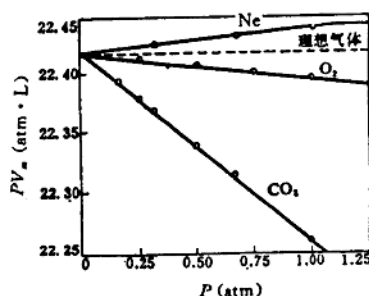


图 1-5 Ne、O₂、CO₂ 的 PV_m - P 图

通用气体常数 R 是由实验测得的，将 P 、 V 、 T 、 n 的实测值代入 $PV=nRT$ ，即可求得 R 值。但注意必须代入极低压力下的数据，因为只有这时才能看作理想气体。例如在一定温度下， PV_m 乘积实际上随压力而变化，以 PV_m 对 P 作图，见图 1-5，外推至 $P=0$ ，所得 $(PV_m)_{P \rightarrow 0}$ 值，才用来求 R 。由图可见，不同气体具有同样的 $(PV_m)_{P \rightarrow 0}$ 。在 273.15K (0°C) 时， $(PV_m)_{P \rightarrow 0} = 22.414 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (273.15K, 1atm 下理想气体的摩尔体积即为 22.4114L)，代入 $PV=nRT$ 得：($n=1$)

$$R = \frac{PV_m}{T} = \frac{22.414}{273.15} = 0.082057 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

当采用国际单位制(SI)时，压力的单位名称为“帕”(帕斯卡)，单位符号为“Pa”[1 帕 = 1 牛/米²(N/m²)，牛(牛顿)为力的单位名称，米为长度的单位名称]；体积的单位为米³(m³)； PV 乘积的单位为牛·米，即为“焦”，符号为“J”[焦(焦耳)为能量的单位名称]；热力学温度的单位前已述及为开(K)；物质的量的单位名称为“摩”(摩尔)，符号用“mol”。已知 1atm = 1.01325 × 10⁵ N/m²，1L = 10⁻³ m³，所以，

$$R = 0.082057 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \times \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} = 8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

由于现在尚有许多与国际单位制并用或暂时并用的单位，如大气压(atm)、升(L)等，因此将不同单位的 R 值列于表 1-1，供选用。

表 1-1 不同单位 R 的数值

R 的单位	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R 的数值	8.3144	0.082057	82.057

[例 1-1] 标准状况的计算: 工程上有时为了方便, 不是将体积换算为质量, 而是换算为 0°C 、 1atm 时的体积, 称为标准状况体积, 或简称标准体积。标准状况一般用符号 STP 来表示。

某反应器操作压力为 1.05atm , 温度为 450°C , 已知每小时送入该反应器的气体为 $40\,000\text{m}^3(\text{STP})$, 试计算每小时实际通过反应器的气体体积。

[解] 按式 (1.2-6):

在第一个温度、压力下, $P_1V_1=nRT_1$ (标准状况);

在第二个温度、压力下, $P_2V_2=nRT_2$, 两式相除得:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad (1.2-8)$$

所以

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot V_1 = \frac{1}{1.05} \times \frac{723}{273} \times 40\,000 = 101 \times 10^3\text{m}^3$$

实际通过反应器的体积为 $101 \times 10^3\text{m}^3$ 。

注: 计算时注意有效数字, 本题温度和压力均为三位有效数字, 虽然 V_1 有五位有效数字, 但运算总的结果不能超过三位。因此 V_2 用 101×10^3 表示。

[例 1-2] 测得三甲胺在 0°C 时密度随压力的变化如下:

P, atm	0.2	0.4	0.6	0.8
$\rho, (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试求三甲胺的分子量。(注: 表列数据是由实验数据经光滑化后的内插等距数据, 其中 $0.2, 0.4 \dots$ 是 $0.20000, 0.40000 \dots$ 的简化表示。以后遇类似情况, 不再说明。)

[解] 按式 (1.2-7), 对于理想气体, $\rho/P = M/RT$ 在一定温度下应为常数, 但实际上 ρ/P 随压力而变。对于上述数据, ρ/P 分别为 $2.6680, 2.6975, 2.7272$ 与 2.7568 , 可见随压力降低而减小。要作严格计算, 必须将 ρ/P 外推至 $P=0$, 这时才是真正的理想气体。

将上列数据作 $\rho/P - P$ 图, 外推至 $P=0$, 得 $(\rho/P)_{P=0} = 2.6382$, 可求得摩尔质量如下:

$$\begin{aligned} M &= (\rho/P)_{P=0} \times RT = 2.6382 \times 0.082057 \times 273.15 \\ &= 59.137\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{理论值为 } 59.112) \end{aligned}$$

分子量(相对分子量)即为 59.137 。

这种测定分子量的方法称为极限密度法。

§ 1.3 分压定律与分容定律

实际遇到的气体,绝大多数是混合气体而不是单组分气体。研究低压下的混合气体,前人总结了两个经验规律,即道尔顿(J. Dalton)于 1801 年提出的分压定律以及阿马格(E. H. Amagat)于 1880 年提出的分容定律。严格地说,它们都只适用于理想气体。

1.3.1 分压定律

设在一体积为 V 的容器内,充有 K 种组分的低压混合气体,温度为 T ,各组分的摩尔数分别为 $n_1, n_2, \dots, n_K$,总摩尔数:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_K = \sum_{i=1}^K n_i$$

设该气体遵循理想气体状态方程 $PV = nRT$,则有:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots + \frac{n_KRT}{V} = \sum_{i=1}^K \frac{n_iRT}{V} \quad (1.3-1)$$

现在考察一下式(1.3-1)右边 n_iRT/V 的意义,由图 1-6 可见,它正是当温度为 T 时, n_i 摩尔的纯组分 i 单独占据总体积 V 时所具有的压力。定义其组分 i 的分压为:该组分在系统温度下单独占据总体积时所具有的压力。并用符号 $P_i (i=1, 2, \dots, K)$ 表示。式(1.3-1)变为:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_K = \sum_{i=1}^K P_i \quad (1.3-2)$$

$$P_i = n_iRT/V \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (1.3-3)$$

式(1.3-2)就是道尔顿分压定律,用文字表达为:混合气体的总压等于各组分分压之和。分压按式(1.3-3)计算。任一组分的分压也就是该组分对总压的贡献。

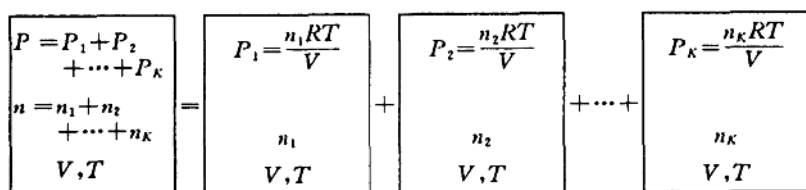


图 1-6 分压与总压的关系

将式(1.3-3)与式(1.3-1)相除,得:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

式中 n_i/n 为任一组分 i 的摩尔数与总摩尔数之比,称为摩尔分数。气体的摩尔分数一般用

符号 y 代表, 上式变为:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad \text{或} \quad P_i = P y_i \quad (1.3-4)$$

此式表明分压与总压之比等于摩尔分数。不言而喻, 所有组分的摩尔分数之和应该等于 1, 即

$$\sum_{i=1}^K y_i = y_1 + y_2 + \cdots + y_K = 1 \quad (1.3-5)$$

1.3.2 分容定律

其内容为: 气体混合物的总体积是各组分的分体积之和。某组分分体积(分容)的定义是: 在混合物的温度、压力下, 该组分单独存在时所占有的体积。用式子表达阿马格定律:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_K = \sum_{i=1}^K V_i \quad (1.3-6)$$

式中 V_i 即为组分 i 的分体积, 按理想气体状态方程,

$$V_i = \frac{n_i R T}{P} \quad (i = 1, 2, \cdots, K) \quad (1.3-7)$$

另一方面,

$$\begin{aligned} V &= \frac{n R T}{P} = \frac{n_1 R T}{P} + \frac{n_2 R T}{P} + \cdots + \frac{n_K R T}{P} \\ &= \sum_{i=1}^K \frac{n_i R T}{P} = \sum_{i=1}^K V_i \end{aligned} \quad (1.3-8)$$

显然, 这就是式(1.3-6)。图 1-7 表示了分体积与总体积的关系。

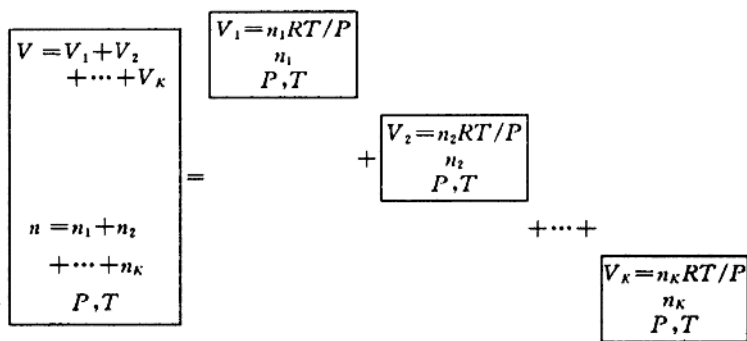


图 1-7 分体积与总体积的关系

将式(1.3-7)与式(1.3-8)相除, 得:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad \text{或} \quad V_i = V y_i \quad (1.3-9)$$

式(1.3-9)表明分体积与总体积之比也等于摩尔分数。在实际应用时, 常将分体积与总体积之比称为体积分数, 由式(1.3-9)可见, 对于低压下的气体, 体积分数就是摩尔分数。

分压定律与分容定律广泛应用于混合气体的计算。应该注意的是:当使用分压时,必须用总体积;而使用分容时,则应用总压。

§ 1.4 实际气体

理想气体状态方程应用于低压下的气体时获得了很大的成功,但是随着测量技术的愈来愈精密,特别是高压技术的发展,对于气体的研究,取得了新的进展。人们发现,建立在理想气体模型基础上的那些状态方程和定律,只有低压下才适用,当压力升高时,各种气体无例外地或早或迟都发生了对理想气体规律的显著偏离。

理想气体遵循 $PV=nRT$, 实际气体的行为不一定服从此式。为了表示实际气体与理想气体之间的偏差,引入一个物理量,叫做压缩因子,用符号 Z 表示,定义为:

$$Z \equiv \frac{PV}{nRT} \quad (1.4-1)$$

当 $Z \neq 1$ 时就表明对理想气体有偏差,将式(1.4-1)写成:

$$Z = \frac{V}{nRT/P} = \frac{V}{V_{\text{理}}} \quad (1.4-2)$$

表明 Z 是在相同温度、压力下实际气体体积与理想气体体积的比值,故称为压缩因子。由式(1.4-1)可知,对于实际气体,如果知道 Z 的变化规律,便能象理想气体状态方程一样进行 $P-V-T$ 关系的计算。

表 1-2 是 N_2 在不同温度压力下的压缩因子数值,图 1-8 就是用这些数据绘制的。由表及图可见,当压力趋近于零,各温度下的 Z 都趋向于 1。但是当压力由零不断增大, Z 就逐渐与 1 偏离。在温度较低的情况下,随压力增大 Z 先是减小, $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T < 0$, Z 值小于 1; 以后减小渐趋缓慢,当达到最低点, $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = 0$; 越过最低点 Z 又慢慢增大, $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T > 0$, Z 值从小于 1 逐步变为大于 1, 并愈来愈大。在温度较高的情况下,并不出现这种先降低后上升的现象,而是随压力增大, Z 始终单调升高, $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$ 始终大于零, Z 始终大于 1。如果考察当压力接近于零时 Z 随 P 的变化,由于低温时 $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, P \rightarrow 0} < 0$, 高温时 $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, P \rightarrow 0} > 0$, 其间必有一温度, $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T_b, P \rightarrow 0} = 0$, 这时, 由于 $\left(\frac{\partial PV_m}{\partial P}\right)_{T_b, P \rightarrow 0} = 0$, 因而称这个温度为波义尔温度, 符号用“ T_b ”[波义尔定律可表达为 $\left(\frac{\partial PV_m}{\partial P}\right)_T = 0$]。但是应该指出,在波义尔温度下,只是在压力趋近于零时, Z 对 P 的偏导数为零,当压力增大后, Z 仍将随压力增大而升高。对氮来说 $T_b = 332K$ 。图 1-9 是不同气体在同一温度(0°C)下的 $Z-P$ 关系,说明不同气体有不同的特点:随 P 增大, H_2 的 Z 始终单调升高; N_2 、 CH_4 、 CO_2 等则先下降后上升,而且下降的程度各不相同,其中以 CO_2 最为显著。