

064
1031

石油化工大专院校统编教材

物 理 化 学

王 诚 瑜 主 编

中国石化出版社

石油化工大专院校统编教材

物 理 化 学

王诚瑜 主 编

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是参照国家教委颁发的高等工程专科学校物理化学课程教学基本要求组织编写的石油化工大专院校统编教材。全书重点阐述了基本概念和基本理论,内容简洁,紧凑,重点突出,注重应用。书中编入了较多的例题和习题(附有答案)便于读者学习。

全书采用以国际单位制(SI)为基础的我国法定计量单位。全书内容包括:气体,热力学第一定律,热力学第二定律及第三定律,多组分系统热力学,相平衡,化学平衡,电化学,表面现象,化学动力学,胶体化学。

本书可作为石油化工各专业及其相近专业物理化学课程的教材,亦可供石化工程技术人员参考。

石油化工大专院校统编教材

物 理 化 学

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 21¹/₂印张 548千字 印1—2000

1994年10月北京第1版 1994年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-515-8/O·013 定价:9.80元

前 言

本书为中国石油化工总公司石油化工大专院校统编教材。编写时参照了国家教委制订的关于高等工程专科学校物理化学课程教学基本要求，重点阐述了基本概念和基本理论并注重应用。全书采用法定计量单位。

全书内容共分十章。除绪论外，有气体，热力学第一定律，热力学第二定律及第三定律，多组分系统热力学，相平衡，化学平衡，电化学，表面现象，化学动力学，胶体化学。适用90学时，若配以40学时物理化学实验，共计130学时。适合石油化工工艺类各专业使用。超出教学基本要求的部分印成小字体，可作参考内容使用。本书不包括统计热力学基础和结构化学，需要这部分内容的专业，可增开相应的选修课。

本书由上海石油化工专科学校王诚瑜主编，参加编写的人员有：王诚瑜（绪论，第一、五、九章），北京石油化工学院周以群（第二章），董晋曦（第三章），上海石油化工专科学校杨应崧（第四章），抚顺石油学院计超（第五章），抚顺石化总公司职工大学谢明（第六章），兰化职工大学索玉光（第七章），辽阳石油化工专科学校李凌阁（第八、十章）。全书由华东化工学院刘国杰教授主审，参加审校的还有北京化工学院罗北辰副教授、朱卓群副教授。

在本书编写过程中，限于编者的水平，难免有取材不当或错误之处，希望读者指正。

6512.64/04

绪 论

物理化学是石油化工专科学校的一门基础理论课程,它与无机化学、有机化学、分析化学一起统称为四大基础化学。物理化学研究的对象是物质的化学变化和物理变化,并从它们的相互联系和相互转化关系中寻找普遍规律。化学变化和物理变化之间有着不可分割的联系,例如在进行化学变化的同时总伴有物理变化——热效应、电效应、光效应和体积、压力的改变等发生;同样温度、压力、浓度的改变,及光辐射、电场、磁场、超声场等物理因素的作用,又往往会影响到引起化学变化的进行。再譬如,分子中电子的运动,分子的转动、振动等微观物理运动形态又决定着物质的性质与化学反应的能力等。早在18世纪中叶,人们就注意到这两种现象之间的相互联系,并用物理学的实验方法和理论来研究化学反应原理和物质性质与结构的关系,形成了一门独立的学科——物理化学。因此,概括起来讲,物理化学是从研究物质的化学现象与物理现象之间的相互联系着手探求化学变化中普遍规律的一门科学。

物理化学的主要内容有如下三个方面:

1. 化学热力学 它是以热力学的三个基本定律为依据,研究由大量微观粒子构成的宏观系统在化学和物理变化中所遵循的能量转换及平衡规律。热力学的研究特点是不涉及物质微观粒子的结构,不计时间因素,只需知道系统的起始与终止状态。

2. 化学动力学 主要研究化学变化的速率规律,它由两部分内容组成,一是宏观反应动力学,研究浓度、温度、催化剂、反应介质、光等宏观因素对反应速率的影响;二是微观反应动力学,主要研究反应的机理及基元反应的速率理论。

3. 物质结构 用量子力学原理来探讨微观粒子的运动规律及化学键的本质。通过对分子电性、磁性、波谱等实验确定分子的结构及分子内部运动形式,从而在微观上了解化学和物理变化的本质。

显然,了解上述三个方面的内容,对工业实践有着重大的意义。物理化学不仅是一门理论学科,而且对化工、冶金、轻工等不同生产过程都具有广泛的应用价值。就石油化工来说,它是一切工艺及设备设计的理论基础。无论从石油的开采,原油破乳到原油精馏、裂解催化剂的选择,石油气分离,纤维、塑料单体的制备与聚合工艺等等都与物理化学密切相关。

物理化学的研究方法可大致归纳为量子力学方法、热力学方法和统计力学方法。量子力学方法用于物质微观结构的研究;热力学方法用于物质宏观性质的研究;统计力学方法则是沟通物质微观结构与宏观性质的桥梁。后者是从微观粒子所遵循的力学规律出发来获得物质的宏观性质。本书作为大专教材,将着重讨论化学热力学和化学动力学,对物质结构和统计热力学,不在其列。如果某些专业确实需要这方面的内容,可以选修有关的专门课程解决。

必须指出,物理化学的研究必须符合辩证唯物论的认识论,即实践,认识,再实践,再认识的方法,不能把已有的理论看成是僵化的东西,随着现代实验技术的发展,这些理论将不断修正,使之更为完善。学习物理化学时,除要求掌握基本概念、基本知识、基本理论外,还要学会前人提出问题、考虑问题和解决问题的方法;同时,要通过实验掌握物理化学实验的基本技能、基本实验方法和数据处理的能力,逐步培养独立思考、独立解题和独立工作能力,更好地为石化生产和科研服务。

目 录

绪论		§ 3-6 熵的统计意义	57
第一章 气体	1	§ 3-7 热力学第三定律	60
§ 1-1 理想气体状态方程	1	§ 3-8 赫姆霍兹自由能和吉布斯自由能	62
§ 1-2 分压定律和分容定律	3	§ 3-9 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	67
§ 1-3 实际气体及范德华方程	5	§ 3-10 吉布斯-赫姆霍兹方程	70
§ 1-4 气体的液化及临界状态	7	§ 3-11 非平衡态热力学及耗散结构理论简介	71
§ 1-5 实际气体 pVT 的普遍化计算	8	思考题	72
思考题	12	习 题	73
习 题	13	第四章 多组分系统的热力学	78
第二章 热力学第一定律	15	§ 4-1 偏摩尔量	79
§ 2-1 基本概念	15	§ 4-2 化学势	83
§ 2-2 热力学第一定律	18	§ 4-3 气体的化学势	85
§ 2-3 可逆过程与最大功	19	§ 4-4 非电解质溶液中物质的化学势	89
§ 2-4 焓	21	思考题	100
§ 2-5 热容	22	习 题	101
§ 2-6 热力学第一定律对理想气体的应用	23	第五章 相平衡	104
§ 2-7 实际气体的节流膨胀	27	§ 5-1 相律	104
§ 2-8 相变热	29	§ 5-2 单组分系统	106
§ 2-9 热化学	30	§ 5-3 双组分系统	109
§ 2-10 赫斯定律与常温下反应热的计算	32	§ 5-4 分配定律	120
§ 2-11 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	36	思考题	122
思考题	38	习 题	123
习 题	38	第六章 化学平衡	127
第三章 热力学第二及第三定律	42	§ 6-1 化学平衡的准则	127
§ 3-1 自发过程的共同特征	42	§ 6-2 标准平衡常数与化学反应等温方程	128
§ 3-2 热力学第二定律的经典表述	43	§ 6-3 平衡常数表达式及计算	131
§ 3-3 卡诺循环及卡诺定理	44	§ 6-4 反应的标准摩尔吉布斯自由能	139
§ 3-4 熵与熵增加原理	48		
§ 3-5 熵变的计算	51		

§ 6-5 温度对平衡常数的影响	143
§ 6-6 其它因素对平衡的影响	149
§ 6-7 同时平衡	151
§ 6-8 综合分析	154
思考题	156
习 题	157
第七章 电化学	162
(一) 电解质溶液	162
§ 7-1 电解质溶液的导电机理	162
§ 7-2 离子迁移数和电迁移率	163
§ 7-3 电解质溶液的电导	166
§ 7-4 离子独立运动定律	169
§ 7-5 电导测定的应用	171
§ 7-6 强电解质的活度	173
§ 7-7 德拜-尤格尔极限公式	175
(二) 原电池	177
§ 7-8 可逆电池	177
§ 7-9 可逆电极的种类	180
§ 7-10 电池电动势的测定	181
§ 7-11 电池的热力学——电动势与热力学函数间的关系式	183
§ 7-12 电极反应的标准电势和电池电动势	187
§ 7-13 浓差电池和液体接界电势	192
§ 7-14 电池电动势测定的应用	194
(三) 电极过程	197
§ 7-15 分解电压和离子析出电势	197
§ 7-16 极化现象和超电势	199
§ 7-17 电解时的电极反应	202
§ 7-18 金属的电化学腐蚀和防腐	204
思考题	207
习 题	207

第八章 表面现象	212
§ 8-1 引言	212
§ 8-2 表面张力和表面吉布斯自由能	212
§ 8-3 弯曲液面的表面现象	215
§ 8-4 亚稳状态和新相的生成	217
§ 8-5 溶液表面的吸附	219
§ 8-6 固体表面吸附	221
§ 8-7 吸附等温线	223
§ 8-8 兰缪尔吸附等温式	224
§ 8-9 弗伦德利希吸附等温式	227
§ 8-10 润湿现象	228
§ 8-11 表面活性剂	230
思考题	233
习 题	234
第九章 化学动力学	236
§ 9-1 引言	236
§ 9-2 基本概念	236
§ 9-3 几种简单级数反应速率方程的积分形式	239
§ 9-4 速率方程式的建立	249
§ 9-5 温度对反应速率的影响	252
§ 9-6 典型复合反应	256
§ 9-7 反应机理与动力学方程	262
§ 9-8 链反应	264
§ 9-9 反应速率理论简介	267
§ 9-10 溶液中的反应	273
§ 9-11 光化学	277
§ 9-12 催化作用基础	279
思考题	299
习 题	300
第十章 胶体化学	307
§ 10-1 引言	307
§ 10-2 溶胶的制备与净化	309
§ 10-3 溶胶的光学性质	311
§ 10-4 溶胶的动力性质	312

§ 10-5 溶胶的电学性质	315
§ 10-6 溶胶的稳定性	319
§ 10-7 溶胶的聚沉	320
§ 10-8 乳状液	321
§ 10-9 大分子溶液	324
思考题	326
习 题	326
附录一、常用能量单位换算	327

附录二、一些基本物理常数	328
附录三、国际原子量表	328
附录四、气体的临界参数	329
附录五、一些物质的热力学 函数	331
附录六、有机化合物的标准摩尔燃 烧焓	335
参考文献	335

第一章 气 体

气体是物质三种最常见的聚集状态之一，与液体和固体物质相比，气体物质分子间距离最大，分子间作用力最小，以致每个气体分子能比较自由地处于不停的热运动状态。气体的压缩性很大，可以液化成液体，气体能充满任何形状的容器，表现较强的扩散能力，并具有良好的流动性与混合性。气体的状态方程（即气体的 p 、 V 、 T 关系式）工程上很有用。就本课程的学习而言，掌握气体运动规律也是非常必要的。

§ 1-1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

对于气体在低压下的行为，从17世纪至19世纪初，科学家通过实验总结出了三个基本定律，这就是波义耳定律、盖-吕萨克定律和阿佛加德罗定律，由这些基本定律出发可导出低压下气体 p 、 V 、 T 之间的关系式为：

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

式中 p ——压力，Pa；

V ——容积， m^3 ；

T ——绝对温度，K；

n ——物质的量，mol；

R ——摩尔气体常数，其值为 $8.3144 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

若气体质量为 m ，摩尔质量为 M ，则物质的量 $n = m/M$ ，代入(1-1a)式，得：

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-1b)$$

(1-1a)式也可写成

$$pV_m = RT \quad (1-1c)$$

式中， $V_m = V/n$ ，为摩尔体积。

实践证明，在压力较低，温度较高的情况下，各种气体都能基本遵从上述方程，但随压力增大而逐渐出现偏差，方程(1-1a、b和c)称为理想气体状态方程。所谓理想气体，实际上是根据气体在低压下的行为假设出的一种模型，是假定气体分子间完全没有作用力，并且分子自身体积可以忽略的气体。根据这些假定，理想气体状态方程完全可以由气体分子运动论方便导出（这里从略）。

2. R 值的确定

R 是与气体本性无关的摩尔气体常数，其值原则上可通过实验来确定。从式(1-1)可知，测量气体的 p 、 V 、 T 、 n 值后即可求得 R 。但事实上实际气体只有当压力趋近零时才严格遵守式(1-1)，因此要准确求取 R 值必须采用外推法。其方法是：在指定的温度下，测定不同压力时的 pV_m 值，然后作 pV_m-p 图，并将压力外推到 $p \rightarrow 0$ ，由所得 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值即可计算出 R 值。

图1-1是O₂、Ne和CO₂气体在273.15K时实验得到的 pV_m - p 图。由图可见，当压力趋近零时，三种气体的 pV_m 值趋近同一个值 $(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此，由式(1-1c)可得：

$$R = \frac{2271.1}{273.15} = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

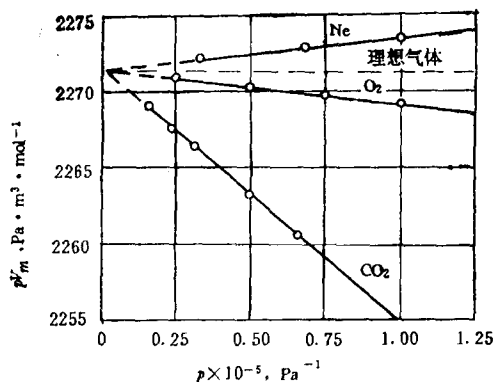


图 1-1 273.15K时Ne、O₂、CO₂的 pV_m - p 图

解：根据(1-1b)式得

$$V = \frac{mRT}{Mp}$$

已知 $p = 2.35 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 273.15 + 380 = 653 \text{ K}$;

$m = 50 \text{ kg}$; $M = 0.042 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$;

代入，得

$$V = \frac{50 \times 8.314 \times 635}{0.042 \times 2.35 \times 10^5} = 27.5 \text{ m}^3$$

即丙烯的体积流量为每小时27.5m³。

为了表示的简明，本书在计算过程中代入具体数据时把各量的单位略去，只在最后结果注明量的单位。

例 1-2 标准状况的计算：生产上为了方便，经常用标准状况下的体积来计算气体。所谓标准状况是指温度 $T = 273.15 \text{ K}$ ，压力 $p^* = 101.325 \text{ kPa}$ （称标准压力）*时的状况，一般用符号S.T.P表示，处于标准状况下的体积，称标准体积，单位是m³（S.T.P）。

某反应器操作压力为101.325kPa，温度为450℃，已知每小时送入该反应器的气体为40000m³(S.T.P)，试计算每小时实际通过反应器的气体体积。

解：因为反应器的操作压力为标准压力，所以

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

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{40000 \times 723}{273} = 1.06 \times 10^5 \text{ m}^3$$

• 本书的标准压力 p^* 选择为101.325kPa。以后不再重复注明。

§ 1-2 分压定律和分容定律

1. 分压与分压定律

对于气体混合物，无论是理想的或非理想的气体，其中组分*i*的分压定义为：

$$p_i = y_i p \quad (1-2)$$

式中 p ——混合气体的总压；

p_i ——组分*i*的分压；

y_i ——组分*i*的摩尔分数。

基于混合物中*K*个组分的摩尔分数之和等于1，即 $\sum_{i=1}^K y_i = 1$ ，从数学上必导致

$$p = \sum_{i=1}^K p_i \quad (1-3)$$

对于低压下的气体混合物，由于服从理想气体状态方程，故由 $n = n_1 + n_2 + \dots + n_K = \sum_{i=1}^K n_i$ ，可得

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_K RT}{V} \\ &= \sum_{i=1}^K \frac{n_i RT}{V} \end{aligned} \quad (1-4)$$

与式(1-3)比较可见，组分*i*的分压为

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-5)$$

上式意义为，在与混合物相同的温度下，组分*i*单独占据容器体积时所具有的压力。式(1-4)亦称道尔顿分压定律，它表明理想气体混合物的总压力等于各组分的分压力之和。

对于压力较高的气体混合物，由于*p*、*V*、*T*关系偏离理想行为，组分*i*的分压力定义虽然仍可由式(1-2)表示，但分压力的含义已不再如式(1-5)所示，它只表示为*y_ip*的乘积而已。因此，道尔顿分压定律仅适用于低压下的混合气体。

2. 分容定律

对于低压下的混合气体，由于服从理想气体状态方程，故由式(1-4)也可得到

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{n_1 RT}{p} + \frac{n_2 RT}{p} + \dots + \frac{n_K RT}{p} \\ &= \sum_{i=1}^K \frac{n_i RT}{p} = \sum_{i=1}^K V_i \end{aligned} \quad (1-6)$$

式中*V_i*称为组分*i*的分容积。由式(1-6)可见

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-7)$$

即在与混合物相同的温度和压力下组分所占有的体积。式(1-6)称为阿马格分容定律,显然这个定律也仅适用于低压混合气体。并且由式(1-7)与式(1-6)相比,也可得到

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

例 1-3 水煤气中各种气体的重量百分数分别为:

H ₂	6.43%	N ₂	10.71%
CO	67.82%	CH ₄	1.02%
CO ₂	14.02%		

试用摩尔分数表示该气体的组成,并计算在673K、 $1.52 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下,该气体的密度和各种气体的分压力。

解:为了计算方便,可取100kg水煤气作为计算基准,则在100kg混合气中各气体物质的量分别为

$$n_{\text{H}_2} = \frac{6.43}{2.016 \times 10^{-3}} = 3.19 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{67.82}{28.01 \times 10^{-3}} = 2.42 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{14.02}{44.01 \times 10^{-3}} = 0.319 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{10.71}{28.02 \times 10^{-3}} = 0.382 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1.02}{16.04 \times 10^{-3}} = 0.064 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n = (3.19 + 2.42 + 0.319 + 0.382 + 0.064) \times 10^3 = 6.38 \times 10^3 \text{ mol}$$

各气体的摩尔分数为

$$y_{\text{H}_2} = \frac{3.19}{6.38} = 0.500 \quad y_{\text{CO}} = \frac{2.42}{6.38} = 0.380$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.319}{6.38} = 0.050 \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.382}{6.38} = 0.060$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{0.064}{6.38} = 0.010$$

混合气体密度为

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

式中 M 为平均摩尔质量。

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots = \frac{m}{n} = \frac{100}{6.38 \times 10^3} = 15.69 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$\rho = \frac{15.69 \times 1.52 \times 10^5}{8.314 \times 673} = 0.426 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

分压为

$$p_{\text{H}_2} = 0.500 \times 1.52 \times 10^5 = 7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}} = 0.380 \times 1.52 \times 10^5 = 5.78 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0.050 \times 1.52 \times 10^5 = 7.6 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = 0.060 \times 1.52 \times 10^5 = 9.12 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CH}_4} = 0.010 \times 1.52 \times 10^5 = 1.52 \times 10^3 \text{ Pa}$$

§ 1-3 实际气体及范德华方程

1. 实际气体的 pV 行为

实际气体的 pV 行为不同于理想气体，这是由于各种实际气体分子间有相互作用力，且分子本身有一定的体积。在压力不太高时，分子间力主要表现为吸引力，它使实际气体比理想气体易于压缩，因此在同样的温度和压力下，实际气体的摩尔体积小于理想气体的摩尔体积；但是随着压力的增高，情况就逐渐发生变化，由于实际气体分子本身具有一定的体积，故可压缩的自由空间减少，实际气体反而变得比理想气体难于压缩，即在同样温度和压力下，实际气体的摩尔体积值大于理想气体的摩尔体积。因此，分子间的吸引力和分子本身的体积是影响实际气体 p 、 V 、 T 行为的两个相反因素。

图1-2(a)即为实验测得的273.15K时某些气体的 pV_m - p 曲线。由图可见，不同种类的气体，因化学性质的差异，偏离理想气体的程度是不一样的；同时也可发现偏离的趋势总是先偏小，后偏大。图中的 H_2 气虽在273.15K时 pV_m 值随压力增高而不断增大，但当温度降低到一定程度后，也将出现类似情况，正如图1-2(b)所示。每种气体都存在着这样一个特征温度，在这个温度下，当压力趋近零时，实际气体服从波义尔定律，即 $\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T, p \rightarrow 0} = 0$ ，

这个温度称为波义尔温度。

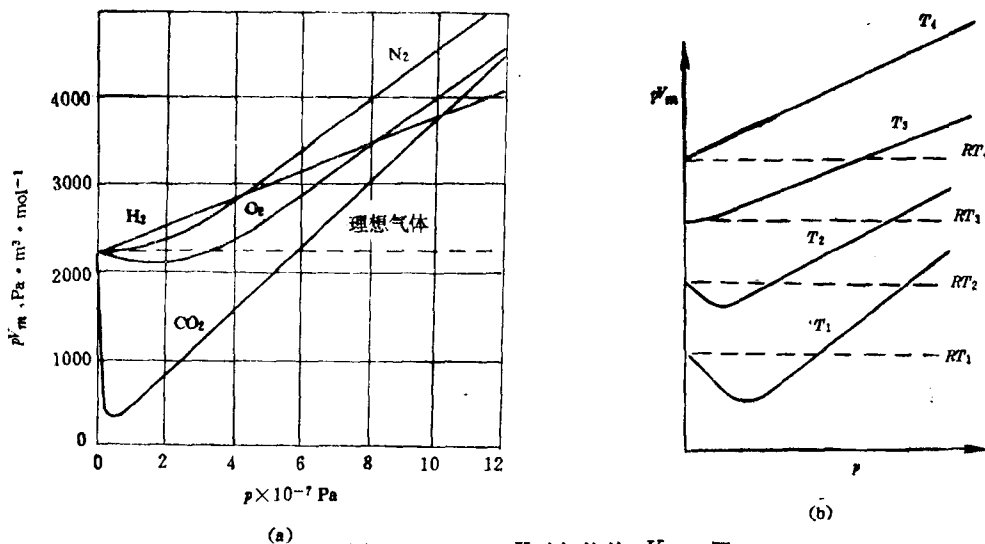


图 1-2 273.15K 时气体的 pV_m - p 图

2. 范德华方程

为了反映实际气体的 pV 关系，必须对理想气体状态方程进行修正。现有的实际气体状态方程至少有数百个之多，这里只介绍其中的一个，即范德华方程。

1881年荷兰物理学家范德华考虑到影响实际气体 p 、 V 、 T 行为的上述两个因素——分子间作用力和分子本身体积后，对理想气体模型作了相应的修正，得到了如下状态方程式：

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

这个状态方程称为范德华方程。式中 a 和 b 是与气体种类有关的两个特性常数，称为范德华参数。表1-1列出了若干气体的范德华参数。

表 1-1 气体的范德华参数

气 体	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气 体	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5 (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
NH ₃	0.425	3.73	N ₂	0.1365	3.86
CO ₂	0.365	4.28	O ₂	0.138	3.19
C ₂ H ₄	0.454	5.72	水蒸气	0.555	3.06
H ₂	0.0248	2.66	空 气	0.135	3.66
CH ₄	0.228	4.28			

式(1-9)是对1mol气体而言，若对物质的量为 n 的气体，只需将 $V_m = \frac{V}{n}$ 代入式(1-9)，即得

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

对于式(1-9)中的两个修正项 $\frac{a}{V_m^2}$ 和 b 的物理意义可分析如下。

修正项 b 是因为实际气体分子本身具有一定的体积，从而使分子自由活动空间减小而引入的修正项。 b 表示摩尔体积 V_m 中不可压缩的部分，因此亦称排斥体积，对于密度较低的实压气体，可以证明 b 是分子本身体积的4倍。

修正项 $\frac{a}{V_m^2}$ 是因为实际气体分子间存在着相互吸引力，致使分子碰撞器壁时产生的实际力 p 要比不存在分子间吸引力时的压力为小。若两者的差值为 p_i ，则该气体处在理想状态时所具有的压力，应是 $(p + p_i)$ 。因此如图1-3所示，对于给定的气体， p_i 应正比于碰撞器壁的分

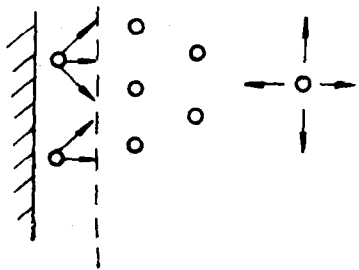


图 1-3 分子间引力对压力的影响

比例系数 a 即范德华参数，是一个反映气体分子间吸引力大小的特性常数，吸引力愈大， a 值

愈大， p_i 亦称内压。这样实际气体处于理想状态时的压力应为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 。

由此可见，范德华方程实际上是由 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 和 $(V_m - b)$ 分别取代理想气体状态方程中的

压力和体积所得到的方程，它是一个两参数（ a 和 b ）状态方程，能很好地适用于压力不太高的实际气体。

例 1-4 2mol CO_2 气体在 40°C 时体积为 $7.62 \times 10^{-1} \text{dm}^3$ ，试求压力。（1）用理想气体状态方程；（2）用范德华方程。

解：（1）用理想气体状态方程

$$p = nRT/V = 2 \times 8.314 \times 313 / 7.62 \times 10^{-1} \\ = 6.83 \times 10^6 \text{Pa}$$

（2）用范德华方程

查得 CO_2 的范德华参数 $a = 0.365 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 4.28 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，代入

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ = \frac{2 \times 8.314 \times 313}{7.62 \times 10^{-1} - 2 \times 4.28 \times 10^{-5}} - \frac{4 \times 0.365}{(7.62 \times 10^{-1})^2} \\ = 7.70 \times 10^6 - 2.51 \times 10^6 \\ = 5.19 \times 10^6 \text{Pa}$$

计算结果说明，范德华方程比理想气体状态方程更接近于实验值。

§ 1-4 气体的液化及临界状态

1. 气体液化及临界状态

实际气体不仅随压力增高和温度降低而越来越偏离理想行为，而且实验表明，当温度降低到一定程度时，还将变成液体，这个现象称为气体的液化。图1-4是实验测得的 CO_2 的 $p-V_m$ 图。图中的曲线都是代表不同温度的等温线，每一条线从右到左表示等温压缩过程中 CO_2 的摩尔体积随压力的变化情况。这些等温线可分为三种类型。

（1） $T > 304.21\text{K}$ 的等温线：其摩尔体积随压力的增高而不断减小；在温度较高时，与理想气体的等温线相似，近似于双曲线；实验发现在这种情况下，任何压力均不出现液化现象。

（2） $T < 304.21\text{K}$ 的等温线：随着摩尔体积的变小，等温线出现压力不变的水平段，这表示气体发生液化现象。例如图中温度 290K 、 280K 和 270K 的等温线。水平段右端表示 CO_2 气体开始液化，左端表示气体全部变成液体，其间为气-液平衡的共存区。自右向左压缩，气体逐渐凝结成液体。反之，过程自左向右进行，液体逐渐蒸发成气体，这两个相反的过程都是在同一压力和温度下进行的，这时的压力就是相应温度下的液体饱和蒸气压。

（3） $T = 304.21\text{K}$ 的等温线：由上述可见，它是气体在压缩过程中能否发生液化现象的分界线，故亦称 CO_2 的临界等温线，相应的温度称为临界温度，用 t_c 或 T_c 表示。温度高于临

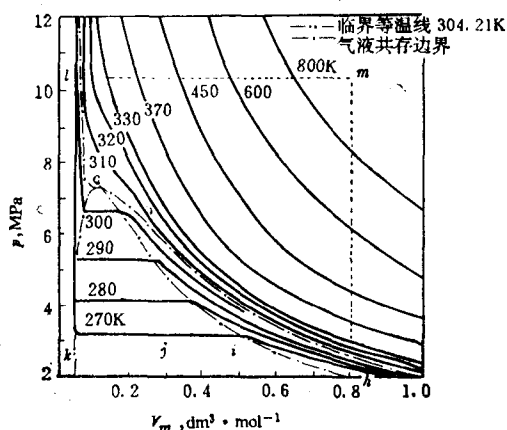


图 1-4 CO_2 的 $p-V_m$ 图

界温度, 无论施加多大的压力, 气体都不可能液化。反之, 温度低于临界温度, 在施加一定压力时, 气体便能转变成液体。在临界等温线上的 c 点称临界点, 该点对应的压力称临界压力 p_c ; 对应的体积, 称临界体积 V_c 。当气体处于临界温度和临界压力即 c 点时, 气体就处于临界状态。

根据上面的讨论, 图1-4可划分为四个区域: 在临界等温线的右边(即高于临界温度的区域)属于不能液化的气相区; 在临界等温线的左边有三个区: 虚线所示的区域是气液共存区; 其左边是液相区; 右边是蒸气区。 c 点是这四个区的交界点, 故称临界点。正因为如此, 它在流体 pVT 性质的研究中, 占有特殊重要的地位。一些常见物质的临界参数值见附录四。

2. 临界参数与范德华参数的关系

临界参数与范德华参数都是气体的特性常数, 它们之间的联系可通过临界等温线上临界点的数学特性来求得: 由于临界点 c 既是临界等温线上的极点, 又是拐点, 所以该点的一阶和二阶导数都等于零。

$$\text{即} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-13)$$

$$\text{将范德华方程} \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\text{对 } V_m \text{ 求导, 得} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

并将所得结果应用于临界点 c , 则

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (1-14)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (1-15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (1-16)$$

联立解(1-15)、(1-16)得

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1-17)$$

或

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8 p_c} \quad (1-18)$$

式(1-18)可用来由临界参数获得各种气体的范德华参数。

§ 1-5 实际气体 pVT 的普遍化计算

实际气体状态方程中均含有与物性有关的参数。例如, 上述范德华方程就含有 a 和 b 两个物性参数。在某些计算精度较高, 适用的压力范围较广的状态方程中, 甚至含有更多的物性参数, 这给使用带来了不方便。本节要介绍一种工程上常用的普遍化计算方法。

1. 对应状态原理

前已述及, 临界点在物质的 p - V 图上占有特殊的地位。经验表明, 若将实际气体的 p 、 V 和 T 分别与它们的临界参数 p_c 、 V_c 和 T_c 相除, 从而引入如下3个对比参数:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; \quad V_r = \frac{V_m}{V_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-19)$$

此时, 实际的 p 、 V 、 T 关系就能得到一个普遍化的规律。式 (1-19) 中 p_r 、 V_r 、 T_r 分别称为对比压力、对比体积、对比温度。

实验表明, 当各种实际气体有相同的 T_r 及 p_r 时, 它们的第三个对比参数 V_r 也几乎相等, 把实际气体的这种状态称作对应状态; 当物质处在对应状态时, 不仅它们的 pVT 性质, 而且其它物理性质, 诸如比热容、粘度、导热系数等都具有简单的关系。这一规律称作对应状态原理。下面所要介绍的实际气体 pVT 普遍化计算, 就是建立在这个原理的基础上的。

2. 普遍化范德华方程

将式 (1-19) 所示对比参数代入范德华方程, 可得

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{(V_r V_c - b)} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

再将式 (1-18) 代入上式, 则得

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (1-20)$$

由式 (1-20) 可见, 引入对比参数后气体的特性参数消失了, 故称为普遍化范德华方程。它说明了当不同气体有相同的 p_r 和 T_r 时, 它们的 V_r 也必定相同的实验事实。

3. 压缩因子图

在工程上为了描述实际气体与理想气体的偏差情况, 引入了一个压缩因子的概念, 其定义如下:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-21)$$

压缩因子的物理意义可由下列表示式说明

$$Z = \frac{V_m}{\left(\frac{RT}{p}\right)} = \frac{V_{m(\text{实际})}}{V_{m(\text{理想})}}$$

即 Z 等于同温同压下实际气体的实测体积 $V_{m(\text{实})}$ 与理想状态时体积 $V_{m(\text{理})}$ 的比。倘若 $Z > 1$, 即意味着实际气体比理想状态时难压缩; 反之, 若 $Z < 1$, 意味着实际气体比理想状态时易压缩, 故 Z 称压缩因子。

现若将对比参数引入式 (1-21), 便得

$$Z = \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1-22)$$

式中 $\frac{p_c V_c}{RT_c}$ 是气体在临界点时的压缩因子, 也称临界压缩因子 Z_c 。实验表明各种气体的 Z_c 值

几乎是一个常数, 对一般非缔合物质, 其值约在 0.27~0.29 之间。根据对应状态原理, 气体在相同的 T_r 、 p_r 时有相同的 V_r 值。因此, 由式 (1-22) 可知, 当各种气体处在对应状态时应具有几乎相同的 Z 值。这就是说, 气体的压缩因子应是 p_r 和 T_r 的函数, 即