



普通高等教育“十三五”规划教材

应用物理化学

王业飞 赵福麟 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五

应用物理化学

王业飞 赵福麟 编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书共分六章,并附有专业名词中英文对照表。主要内容包括:气体,介绍理想气体状态方程式和实际气体状态方程式;溶液与相平衡,介绍溶液与相平衡所遵循的局部规律和普遍规律;电化学基础,介绍氧化还原反应的基本概念、原电池、金属的电化学腐蚀与防护;表面现象,介绍发生在表面上的各种现象(如润湿、曲界面两侧压力差、毛细管现象、吸附等);表面活性剂与高分子,介绍这两类重要物质的定义、分类、命名、主要作用以及它们对表面现象、分散体系性质的影响;分散体系与高分子溶液,介绍分散体系分类、典型的分散体系(如溶胶、凝胶、乳状液、泡沫、高分子及其与表面活性剂混合溶液等)的概念及其重要性质。

本书可作为石油院校石油工程专业的教材,同时也可作为从事石油工程、应用化学、精细化工领域的研究与工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

应用物理化学 / 王业飞, 赵福麟编著. —北京:
中国石化出版社, 2018. 8
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-4985-6

I. ①应… II. ①王… ②赵… III. ①物理化学-
高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 184750 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 13 印张 323 千字

2018 年 9 月第 1 版 2018 年 9 月第 1 次印刷

定价:40.00 元

前 言

物理化学是许多学科和专业的基础课，在大学课程中，物理化学历来备受重视，其内容相当丰富，逻辑性、系统性、理论性和实践性均很强。

由于专业拓宽，将原来的钻井工程、油藏工程和采油工程三个专业合并为现在的一个专业——石油工程专业。为突出专业特色，体现教材的针对性与实用性，油田化学专家赵福麟教授于1999年编写了化学原理(Ⅱ)教材，供石油工程专业的学生使用，一直沿用至今。化学原理(Ⅱ)实际是针对非化学类专业学习的物理化学内容的压缩或节选，具有一定的深度与广度，成为石油工程专业的化学类基础课程教材，发挥了重要作用。

2014年，中国石油大学(华东)重新组织并制订了石油工程专业的培养方案，由此将化学原理(Ⅱ)改为应用物理化学。编著者参照化学原理(Ⅱ)的内容，编写新的应用物理化学教学大纲，以体现石油工程专业对基础知识宽广的要求。

应用物理化学是石油工程专业后续化学课程(油田化学)、专业基础课程(油层物理)和专业课程(提高采收率原理)的基础，它主要包括气体、溶液与相平衡、电化学基础、表面现象、表面活性剂与高分子、分散体系与高分子溶液等内容，并配有专业名词中英文对照表。本教材由中国石油大学(华东)石油工程学院油气田化学研究所组织编写，参加编写的人员有王业飞、王彦玲、范海明、陈五花、曹杰、贾寒等，全书由王业飞统稿。

由于本教材作者水平有限，加之时间仓促，书中编写的不当或疏漏之处，恳请使用本书的师生及业界同仁多提宝贵意见，作者深表谢意！

作 者

2018年8月于青岛

目 录

第一章 气体	(1)
第一节 理想气体	(1)
一、理想气体状态方程式	(1)
二、理想气体混合物中分压力和分体积定律	(3)
第二节 实际气体	(5)
一、实际气体对理想气体的偏差	(5)
二、实际气体状态方程式	(7)
第三节 临界参变量和对应状态原理	(10)
一、气体的液化和临界参变量	(10)
二、对应状态原理	(12)
第四节 压缩因子与实际气体计算	(13)
思考题	(17)
习题	(17)
参考文献	(18)
第二章 溶液与相平衡	(19)
第一节 溶液组成的表示法	(19)
第二节 溶液中的基本定律	(20)
一、拉乌尔(Raoult)定律	(20)
二、亨利(Henry)定律	(21)
三、分配定律与萃取	(22)
第三节 相律	(24)
一、基本概念	(24)
二、相律推导	(26)
第四节 相图	(28)
一、一组分体系相图	(28)
二、二组分体系相图	(32)
三、三组分体系相图	(45)
思考题	(49)
习题	(51)
参考文献	(54)

第三章 电化学基础	(55)
第一节 氧化还原反应的基本概念	(55)
一、氧化数	(55)
二、氧化剂与还原剂	(56)
三、氧化还原电对	(56)
第二节 原电池	(56)
一、原电池的基本概念	(56)
二、电极的种类	(58)
三、电极电势和电池电动势	(59)
四、电极电势的测定	(60)
五、能斯特方程	(61)
六、电极电势的应用——pH 值的测定	(62)
七、化学电源	(62)
第三节 金属的电化学腐蚀	(64)
一、金属的电化学腐蚀	(65)
二、金属腐蚀速率的表示法	(66)
第四节 金属的电化学防护	(67)
一、阴极保护法	(67)
二、阳极保护法	(68)
思考题	(68)
习题	(69)
参考文献	(69)
第四章 表面现象	(70)
第一节 表面张力及其影响因素	(70)
一、表面能和表面张力	(70)
二、表面张力的影响因素	(71)
第二节 润湿	(72)
一、润湿产生的原因	(72)
二、润湿程度的衡量标准	(73)
三、润湿程度的影响因素和润湿反转现象	(74)
第三节 曲界面两侧的压力差	(75)
一、液面的曲率	(75)
二、Laplace 公式	(76)
第四节 毛细管现象	(77)

一、毛细管上升或下降现象	(77)
二、贾敏效应	(79)
第五节 吸附	(80)
一、气液界面上的吸附	(80)
二、液液界面上的吸附	(83)
三、固液界面上的吸附	(83)
四、固气界面上的吸附	(86)
思考题	(87)
习题	(91)
参考文献	(93)
第五章 表面活性剂与高分子	(94)
第一节 表面活性剂	(94)
一、表面活性剂的分类与命名	(94)
二、表面活性剂的作用	(100)
三、表面活性剂的分子结构与性能的关系	(107)
四、表面活性剂的 <i>HLB</i> 值	(110)
五、重要的表面活性剂	(113)
第二节 高分子	(121)
一、高分子的结构特点	(122)
二、高分子的结构分类	(123)
三、高分子的相对分子质量	(125)
四、高分子的溶解	(126)
五、重要的高分子	(128)
思考题	(148)
习题	(151)
参考文献	(152)
第六章 分散体系与高分子溶液	(154)
第一节 分散体系分类	(154)
第二节 溶胶	(155)
一、溶胶的制备	(155)
二、溶胶的性质	(157)
三、扩散双电层理论与溶胶结构	(160)
四、溶胶的稳定性和聚沉	(162)
第三节 凝胶	(167)

一、凝胶的分类	(167)
二、凝胶的形成	(167)
三、凝胶的结构	(168)
四、凝胶的性质	(169)
第四节 乳状液	(170)
一、乳状液的形成	(170)
二、乳状液的类型	(171)
三、乳状液的性质	(174)
四、乳状液的稳定性与破坏	(175)
五、微乳液	(177)
第五节 泡沫	(178)
一、泡沫的形成	(178)
二、泡沫的性质	(179)
三、泡沫的抑制与破坏	(181)
第六节 高分子溶液	(181)
一、高分子溶液的黏度	(182)
二、高分子溶液的渗透压	(185)
三、聚电解质溶液与 Donnan 平衡	(186)
四、高分子对溶胶的絮凝和稳定作用	(186)
第七节 表面活性剂与高分子在溶液中的相互作用	(187)
一、高分子诱导表面活性剂聚集	(187)
二、表面活性剂影响高分子溶液的黏度	(188)
思考题	(191)
习题	(193)
参考文献	(193)
附录 专业名词中英文对照	(195)

第一章 气 体

在钻井、采油和原油集输过程中常遇到或用到气体，例如气层的气，从原油脱出的气，保持地层压力向地层注入的气，气体钻井用的气，用管道输送的气等都属于这里讲的气体。

气体的性质(如黏度、密度、压缩性等)在钻井、采油和原油集输过程的许多计算中都会用到。为了知道气体的性质，必须知道气体所处的状态，即气体所处的温度、压力和在这些条件下一定物质的量的气体所具有的体积。因此本章重点介绍气体温度、压力、体积及其物质的量的一些常用计算方法。

为了研究温度、压力、体积及其物质的量的关系，应了解这四个物理量的物理意义和度量单位。

温度是物质分子热运动剧烈程度的反映。温度可用热力学温度和摄氏温度表示，前者的单位为开[尔文](K)，后者的单位为摄氏度(°C)。这两种单位有如下关系：

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15$$

或

$$t/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

式中， T 为用热力学温度表示的温度， t 为用摄氏温度表示的温度。

压力是指物体单位面积上所受的力。气体压力是由气体分子热运动碰撞器壁所产生的总的效果。压力的法定单位是帕[斯卡](Pa)，常用的倍数单位为兆帕(MPa)、千帕(kPa)和毫帕(mPa)。压力用过的非法定单位有标准大气压(atm)、毫米汞柱(mmHg)等。

压力的法定单位与非法定单位有如下关系：

$$\begin{aligned} 1\text{Pa} &= 9.869 \times 10^{-6}\text{atm} \\ &= 7.501 \times 10^{-3}\text{mmHg} \end{aligned}$$

气体的体积是气体分子自由活动的空间，其法定单位为升(L)、毫升(mL)和立方米(m^3)。

物质的量(n)是用来描述分子等微粒个数的物理量，其法定单位为摩尔(mol)，它与气体的质量(m)和摩尔质量(M)有如下关系：

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

第一节 理想气体

一、理想气体状态方程式

在20世纪之前，由于蒸汽机和内燃机发展的需要，人们广泛研究了气体的性质。从大量研究中先后总结出低压气体的一些经验规律。这些规律表明，气体的温度、压力、体积及其物质的量之间是有联系的。它们的联系可用下面三个定律加以概括：

第一个定律叫波义耳(Boyle)定律。这个定律说明，在一定温度和一定物质的量下气体

的体积 V 与它的压力 p 成反比, 即

$$V \propto \frac{1}{p}$$

第二个定律叫盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律。这个定律说明, 在一定压力和一定物质的量下气体的体积 V 与热力学温度 T 成正比, 即

$$V \propto T$$

第三个定律叫阿伏加德罗(Avogadro)定律。这个定律说明, 在一定温度和一定压力下, 气体的体积 V 与物质的量 n 成正比, 即

$$V \propto n$$

联合以上三个定律, 可得

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

如以 R 为比例常数, 写成等式, 则得

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

像这种联系压力、体积、温度及物质的量的方程式, 叫状态方程式。式中的比例常数 R 又称通用气体常数, 其单位和数值在后面的叙述中说明。

上述的规律是根据当时的实验条件确定下来的, 但随着实验技术的改进和高压技术的发展, 人们开始发现这些规律仅仅是气体的近似规律。因为在压力较高时, 这些规律都有偏差, 只有在低压时才比较符合, 并且压力越低, 符合的程度越好。根据这个事实, 很自然使人想到: 如果压力极低($p \rightarrow 0$), 则任何气体都应完全符合 $pV = nRT$ 状态方程式。因此提出了理想气体的概念, 认为理想气体是在任何温度、压力下均符合 $pV = nRT$ 状态方程式的气体, $pV = nRT$ 状态方程式就称为理想气体状态方程式。理想气体应具有两个特征:

① 由于压力极低, 气体体积很大, 气体分子间距离很远, 因此可以认为分子间没有相互作用力。

② 分子本身的体积与气体体积相比很小, 可以忽略。

后面就要讲到, 由于理想气体概念的引入, 使我们能通过实际气体与理想气体的偏差去认识实际气体的本质, 并从实际气体的本质出发, 修正理想气体状态方程式, 并使之能用于实际气体的计算。因此, 理想气体这个概念是一个重要的概念, 理想气体状态方程式是一个重要的公式。

理想气体状态方程式中的 R 叫通用气体常数, 因它的数值只与压力和体积的单位有关, 而与压力和体积的数值以及气体的种类无关。 R 的数值可由实验确定。

例如取 1mol 的某种气体, 保持在 0°C 的恒温器中, 在不同的压力 p 下量它的体积 V 。将 pV 对 p 作图, 得一曲线, 在低压下该曲线变成直线。将此直线外推至 p 为 0, 这时纵坐标的数值为 $2271.2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 以 $p_0 V_0$ 表示, 即

$$p_0 V_0 = \lim_{p \rightarrow 0} pV = 2271.2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时可看作理想气体, 故可根据 $p_0 V_0 = nRT$ 计算 R 值。这里 $n = 1$, 所以

$$R = \frac{p_0 V_0}{T} = \frac{2271.2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

R 还可用其他法定或非法定单位表示。表 1-1 列出各种 R 的单位及其相应的数值。

表 1-1 R 的单位及其相应的数值

分 类	单 位	数 值
法定单位	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.314
	$\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.314
	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.314
非法定单位	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.08206
	$\text{atm} \cdot \text{mL} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	82.06
	$\text{mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	62.36

顺便指出, 可用类似求 R 的外推法求实际气体的准确的摩尔质量。式(1-1)可写成如下形式:

$$\begin{aligned} pV &= nRT = \frac{m}{M}RT \\ M &= \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p} = \frac{\rho}{p} \cdot RT \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中 M —— 气体的摩尔质量;

ρ —— 气体的密度(体积质量)。

若以实际气体的 ρ/p 对 p 作图, 则在低压下, 两者成直线关系。将直线外推至 p 为 0, 此时 $(\rho/p)_{p \rightarrow 0}$ 之值能满足式(1-2), 因此可由式(1-2)求实际气体准确的摩尔质量。

二、理想气体混合物中分压力和分体积定律

在一般情况下, 气体能以任何比例混合。对于混合气体(如空气、天然气), 常常用到分压力与分体积的概念。

分压力是相对于总压力而言。混合气体整体对器壁所施加的压力称为总压力, 而分压力是在同一温度下每一种气体单独存在并占有混合气体的体积时对器壁所施加的压力。

总压力和分压力之间的关系可用道尔顿(Dalton)分压力定律表示, 即混合气体的总压力等于每一种气体分压力的总和, 用公式表示为:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_B \quad (1-3)$$

式中, p 为混合气体的总压力, p_1, p_2, p_3 为气体 1、2、3 的分压力, 它们可以用 p_B 表示, 即 p_B 表示混合气体中任一种气体 B 的分压力。

若混合气体中的每一种气体都符合 $pV = nRT$ 公式, 则

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{V} \\ p_2 &= \frac{n_2 RT}{V} \\ p_3 &= \frac{n_3 RT}{V} \\ \dots & \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

式中, T 为混合气体的热力学温度, V 为混合气体的体积, n_1 、 n_2 、 n_3 分别为气体 1、2、3 的物质的量, 它们可以用 n_B 表示。因此, 式(1-4)的一般式为:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-5)$$

若将式(1-4)代入式(1-3), 得

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{\sum n_B RT}{V} = \frac{n RT}{V} \end{aligned} \quad (1-6)$$

式中, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_B$ 为混合气体的物质的量。若用式(1-6)除式(1-4)中任一式并移项, 得:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p \frac{n_1}{\sum n_B} \\ p_2 &= p \frac{n_2}{\sum n_B} \\ p_3 &= p \frac{n_3}{\sum n_B} \\ \dots & \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

式中, $\frac{n_1}{\sum n_B}$ 、 $\frac{n_2}{\sum n_B}$ 、 $\frac{n_3}{\sum n_B}$ 为各种气体物质的量与混合气体物质的量之比, 称为物质的量分数 (简称摩尔分数)。

若用 y 表示气体的摩尔分数, 则有

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= py_1 \\ p_2 &= py_2 \\ p_3 &= py_3 \\ \dots & \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

式(1-8)的一般式为

$$p_B = py_B \quad (1-9)$$

式(1-9)是道尔顿分压力定律的另一种表达式。式(1-9)说明, 混合气体中任一气体的分压力等于总压力与它在混合气体中的摩尔分数的乘积。

道尔顿分压力定律所概括的总压力与分压力之间的关系仅适用于理想的或低压下的混合气体。由于这些公式简单, 用起来方便, 所以在实际工作中, 特别在缺少数据的时候, 也常用它们对高压的混合气体做近似的计算。

分体积也是相对于总体积而言。混合气体整体所占有的体积称为总体积, 而分体积是在同一温度下各组成气体单独存在并具有混合气体总压力时所占有的体积。

总体积与分体积的关系可用阿玛加 (Amagat) 分体积定律表示, 即混合气体的总体积等于各个别气体分体积的总和, 用公式表示为

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum V_B \quad (1-10)$$

式中, V 为混合气体的总体积, V_1 、 V_2 、 V_3 为气体 1、2、3 的分体积, 它们可以用 V_B 表示, 即

V_B 表示混合气体中任一种气体 B 的分体积。

若混合气体中的每一种气体都符合 $pV = nRT$ 公式，则

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= \frac{n_1 RT}{p} \\ V_2 &= \frac{n_2 RT}{p} \\ V_3 &= \frac{n_3 RT}{p} \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (1-11)$$

式中， T 为混合气体的热力学温度， p 为混合气体的总压力， n_1 、 n_2 、 n_3 分别为气体 1、2、3 的物质的量。

若将式(1-11)代入式(1-10)，得

$$\begin{aligned} V &= \frac{n_1 RT}{p} + \frac{n_2 RT}{p} + \frac{n_3 RT}{p} + \dots \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{p} = \frac{\sum n_B RT}{p} = \frac{nRT}{p} \end{aligned} \quad (1-12)$$

再用式(1-12)除式(1-11)中任一式，移项整理，得

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= Vy_1 \\ V_2 &= Vy_2 \\ V_3 &= Vy_3 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

式(1-13)的一般式为

$$V_B = Vy_B \quad (1-14)$$

式(1-14)是阿玛加分体积定律的另一种表达式。式(1-14)说明，混合气体中个别气体的分体积等于总体积与它在混合气体中的摩尔分数的乘积。

分体积定律也只适用于理想的或低压下的混合气体，但也可以对高压的混合气体做近似的计算。

第二节 实际气体

一、实际气体对理想气体的偏差

在高压下，理想气体状态方程式不适用了，因用此简单关系式进行气体 p 、 V 、 T 、 n 的计算，误差很大。为建立压力适用范围更广的实际气体状态方程式，应先研究实际气体对理想气体的偏差。

实际气体对理想气体的偏差可在等温下用 pV 对 p 作图表示。对理想气体, 根据 $pV = nRT$ 的关系, 若在等温下将 pV 对 p 作图, 应得一条水平的等温线(如图 1-1 的 I)。对实际气体在较宽压力范围内做实验, 在等温下将 pV 对 p 作图, 得到的等温线不是水平线, 而是如图 1-1 的 II 所表示的曲线, 说明实际气体对理想气体的偏差是相当显著的。实际气体对理想气体之所以有偏差, 是由于它们之间存在差别:

① 和理想气体不同, 实际气体分子间有相互作用力;

② 实际气体分子本身具有体积。

事实上, 气体分子具有体积正是分子间具有排斥力的一种表现形式。因此可以说, 第一个差别是主要的差别, 也是偏差产生的主要原因。下面对它作进一步的讨论。

分子间作用力包括吸引力和排斥力。这两种力是相互对立, 又是同时存在的。

分子间的吸引力又称范德华(van der Waals)力, 它主要有三个来源:

(1) 定向力

这种力主要发生在极性分子之间, 因为极性分子(例如 HCl)中的正负电荷中心不在一起, 每个分子都有一恒定的偶极矩, 分子的负极端对相邻分子的正极端相互吸引, 分子的正极端也可与另一分子的负极端相互吸引。这种力与分子间距离的 7 次方成反比。分子的热运动会削弱定向作用, 因此温度越高, 定向作用力越小。

(2) 诱导力

若体系中既有极性分子也有非极性分子(如 HCl 与 N_2 的混合物)时, 极性分子的负极或正极的作用, 可使非极性分子原来重合在一起的正负电荷中心产生暂时的偏离, 因而在非极性分子中产生了暂时的诱导偶极矩, 它可与极性分子相吸引。这种吸引力的大小随极性分子极性强度的增大而增大。非极性分子越易被诱导和极化(实际上极性分子亦可被诱导和极化), 则这种吸引力也越大。这种力的大小也与分子间距离的 7 次方成反比。

(3) 色散力

这种吸引力是由电子在核外运动的不均匀性产生的。这是一种普遍存在的分子间力。它也存在于非极性分子间, 例如 N_2 也能液化就是一个证明。这种力也与分子间距离的 7 次方成反比。

分子间的排斥力是由于分子靠近时两分子的电子层间和原子核间同号电荷的排斥作用所引起的。气体液化后不易压缩就是这种力存在的一个证明。对大多数气体, 这种力与分子距离的 13 次方成反比。

由于吸引力和排斥力是相互对立又是同时存在的, 所以应综合考虑它们的作用。这个综合作用可用分子间作用力曲线(图 1-2)表示出来。

从图 1-2 可以看到, 在分子间距离较大时, 分子间的作用力主要是吸引力(1-2 段)。随着分子间距离的缩短, 排斥力比吸引力增长得更快, 所以吸引力达到最大值(点 2)后就开始迅速减弱(2-3 段), 这时, 分子要进一步靠近, 就要克服相当大的排斥力(3-4 段)。因此, 在分子间距离较小时, 分子间作用力主要是排斥力。

可用这些变化规律解释图 1-1 的实际气体的等温线。

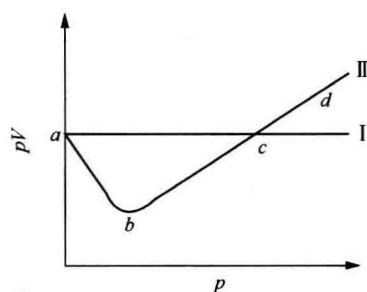


图 1-1 实际气体对理想气体的偏差
I—理想气体等温线; II—实际气体等温线

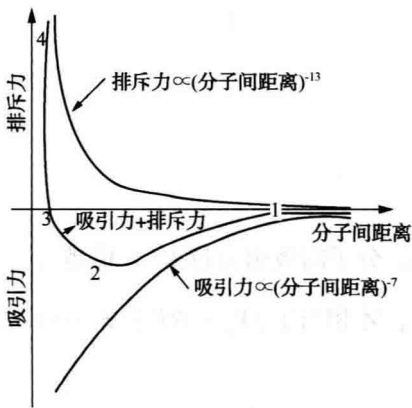


图 1-2 分子间作用力曲线

分子间存在作用力这个实质出发，去寻找更准确的应用范围更广的状态方程式，解决实际气体的 p 、 V 、 T 、 n 的计算。

二、实际气体状态方程式

常用于中压范围的实际气体状态方程式是范德华 (van der Waals) 方程式。范德华方程式考虑了实际气体与理想气体之间的差别，由简单的理想气体状态方程式引入两个改正项而得到。

第一个改正项是压力改正项。

之所以要引入压力改正项是因为实际气体的分子间有相互吸引力。由于吸引力的存在，降低了气体分子对器壁碰撞所产生的压力，即实际气体在相同温度下所产生的压力小于理想气体的压力。可以把所降低的压力称为气体的内压力。这个内压力就是要找的压力改正项。令内压力为 p' ，则

$$p_{\text{实}} = p_{\text{理}} - p'$$

或

$$p_{\text{理}} = p_{\text{实}} + p'$$

p' 的大小可根据图 1-3 决定。

图 1-3 表示容器内部分子向各方向运动着，但受到四面八方的吸引力互相抵消，而靠近器壁的那些分子(简称边缘分子)只受到右边分子的吸引力，即受力是不均衡的。由于分子间力的作用范围极小，所以只有与边缘分子极靠近的分子，才能产生吸引力作用。对边缘分子来说，它受到的吸引力的大小与吸引它的分子数有关。由于容器内分子密度越大，则吸引边缘分子的内部分子数越多，所以边缘分子受到的吸引力应与容器内的气体分子密度成正比。对单位面积上的边缘分子总共受到的吸引力，应是这些边缘单个分子所受吸引力与边缘分子总数相乘。显然，边缘分子总数(单位面积上)也应与密度成正比。换言之，在器壁边缘单位面积上，分子所受到的吸引力，既与吸引它的分子数目(正比于密度)成正比，也与被吸引的分子总数(正比于密度)成正比，即

$$p' \propto \rho^2$$

式中 ρ —— 气体的密度。

但气体的密度与气体的摩尔体积成反比，由此得

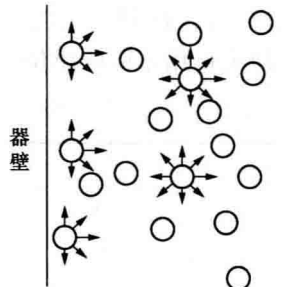


图 1-3 分子间吸引力对产生压力的影响

$$p' \propto \frac{1}{V_m^2}$$

式中 V_m —— 气体摩尔体积。

写成等式，得

$$p' = \frac{a}{V_m^2}$$

式中， a 是比例常数，它的数值与分子间的吸引力大小有关。分子间吸引力越大， a 值越大。

所以，实际气体测出的压力 p ，要加上这个内压力 $\frac{a}{V_m^2}$ ，才相当于 $pV_m = RT$ 公式中的压力项。

第二个改正项是体积改正项。

由于实际气体的分子本身都是有一定的体积，只能有一部分空间容许分子自由活动，因此要引入体积改正项。设 b 为分子在相互碰撞时所表现出来的有效摩尔体积，则实际气体的可压缩体积 $V_m - b$ 才相当于 $pV_m = RT$ 公式中的体积项。 b 的数值与分子间的排斥力有关。分子间排斥力越大， b 值越大。

对 1 摩尔气体而言，改正后的状态方程式为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-15)$$

对 n 摩尔气体而言，改正后的状态方程式为

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-16)$$

式(1-15)、式(1-16)都叫范德华方程式。部分气体的 a 、 b 值参考表 1-2。由于体积和压力可用不同的单位，因此应注意 a 、 b 值随单位而变。

表 1-2 范德华方程式的 a 、 b 值

气体	$a / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
N_2	0.137	3.86×10^{-5}
O_2	0.139	3.19×10^{-5}
CO_2	0.366	4.28×10^{-5}
CH_4	0.229	4.28×10^{-5}
C_2H_6	0.557	6.50×10^{-5}
C_3H_8	0.938	9.03×10^{-5}
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	1.39	1.164×10^{-4}
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	1.93	1.462×10^{-4}
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	2.48	1.74×10^{-4}
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	3.11	2.05×10^{-4}
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	3.79	2.37×10^{-4}
H_2O	0.552	3.04×10^{-4}

表 1-3 应用理想气体方程式及范德华方程式计算的 V 值与实测 V 值的比较

气体	T/K	p/MPa	$V/L \cdot \text{mol}^{-1}$		
			按理想气体 方程式计算	按范德华 方程式计算	实测值
CO_2	313.1	7.31	0.356	0.209	0.201
CO_2	313.1	10.13	0.257	0.089	0.069
N_2	273.1	20.27	0.112	0.111	0.116
N_2	273.1	101.32	0.022	0.054	0.046
H_2	273.1	20.27	0.112	0.130	0.127
H_2	273.1	101.32	0.022	0.047	0.038
NH_3	323.1	2.03	1.320	1.192	0.076

范德华方程式比理想气体方程式有较高的准确性，但也只适用于一定压力范围。对 N_2 、 H_2 等难液化的气体，适用的压力范围大些，而对 CO_2 、 NH_3 等易液化的气体，即使压力还不是很大，就有显著的偏差。这可从表 1-3 中看出。

除范德华方程式以外，还有其他实际气体方程式，例如贝塞罗 (Berthelot) 状态方程式

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{9}{128} \frac{pT_c}{p_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c}{T} \right) \right] \quad (1-17)$$

式中， p_c 、 T_c 分别为临界压力和临界温度，其他符号意义同前。

维里 (Virial) 状态方程式

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

或

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \dots \right) \quad (1-18)$$

式中， B' 、 C' 、 \dots 或 B 、 C 、 \dots 分别为第二、第三、 \dots 维里系数，它们是各气体的特性常数。维里状态方程式实际是以一无穷级数来改正理想气体状态方程式。

培太-勃里其曼 (Beattie-Bridgeman) 状态方程式

$$pV_m^2 = RT \left[V_m + B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{V_m T^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m} \right) \quad (1-19)$$

式中， A_0 、 B_0 、 a 、 b 、 c 均为常数。

上述的方程式只适用于一定的压力范围。通常适用压力范围较广的方程式，包括的常数也较多，因而计算也更复杂。

第三节 临界参变量和对应状态原理

一、气体的液化和临界参变量

上述实际气体偏离理想行为的情况是处于较窄的温度和压力范围内，如果在更宽的温度、压力范围内测定实际气体的 p 、 V 、 T 关系，则不难发现，除偏离理想行为外，还可观