

化学原理

(Ⅱ)

赵福麟

石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学原理(Ⅱ)/赵福麟编著. —东营:石油大学出版社, 1999. 7

ISBN 7-5636-1223-8

I. 化… I. 赵… III. 化学-理论 IV. 06-0

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第 27516 号

化学原理(Ⅱ)

赵福麟

出版者:石油大学出版社(山东东营,邮编 257061)

印刷者:泰安开发区成大印刷厂

发行者:石油大学出版社(电话 0546-8392563)

开 本:850×1168 1/32 印张:8.375 字数:213 千字

版 次:1999 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 2005 年 4 月第 1 版第 5 次印刷

印 数:4001~5000 册

定 价:12.50 元

内 容 提 要

石油工程专业化学原理课程的内容分两部分,即化学原理(I)和化学原理(II)。前者是石油工程专业需用化学知识中的最基础部分,主要包括物质结构、热力学、动力学、电化学、无机化合物与有机化合物(包括石油)等内容;后者是将化学原理(I)与石油工程专业后续化学课程(油田化学)和专业基础课程(油层物理)连接起来的化学课程,主要包括气体、溶液与相平衡、表面现象、胶体化学、表面活性剂与高分子五部分。

本书为化学原理(II)的教材,共分五章。第一章气体,主要讲理想气体状态方程式和实际气体状态方程式;第二章溶液与相平衡,主要讲溶液与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;第三章表面现象,主要讲表面的性质和各种表面现象所遵循的规律;第四章胶体化学,主要讲一些胶态体系的概念及其重要性质;第五章表面活性剂与高分子,主要讲这两类物质的定义、分类、命名、主要作用及它们对表面现象及胶态体系性质的影响。

本书可作为石油院校石油工程专业的教学用书,同时也可作为从事石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的研究人员和工程人员的参考用书。

前 言

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。

化学课程是石油工程专业的基础课程。

可以将石油工程专业需用的基础化学知识,作为一个整体,建立起一门化学课程称为化学原理。

在化学原理需讲的内容中,根据其在石油工程中的地位与作用,可分为两部分,即化学原理(I)和化学原理(II)。

化学原理(I)是石油工程专业需用化学知识中的最基础部分,它主要包括物质结构、热力学、动力学、电化学、无机化合物与有机化合物(包括石油)等内容。

化学原理(II)是将化学原理(I)与石油工程专业的后续化学课程(油田化学)和专业基础课程(油层物理)连接起来的化学课程,它主要包括气体、溶液与相平衡、表面现象、胶体化学和表面活性剂与高分子等内容。在本书中,这些内容分成五章讲述:

第一章气体,主要讲理想气体状态方程式和实际气体状态方程式。这些方程式可用于计算气体的 P 、 V 、 T 、 n (即压力、体积、温度、物质的量),从而决定气体所处的状态和性质,这些性质在石油工程专业的有关计算中需要用到。这一章是下一章溶液与相平衡的基础。

第二章溶液与相平衡,主要讲溶液与相平衡所遵循的局部规律和普遍规律,并用相平衡图线(相图)加以说明。这些规律和相图可以帮助我们认识油层,了解钻井、采油和原油集输过程中与溶液、相平衡有关的现象。

第三章表面现象,主要讲表面的性质和发生在表面上的各种

现象(如曲界面两侧压力差、吸附、润湿和毛细管现象等),重点介绍有关的概念、规律和公式。这一章可帮助我们进一步认识油层,掌握钻井液和水泥浆的性能,了解提高采油速度和原油采收率方法的基本原理以及改进原油集输方法的理论依据。这一章是下一章胶体化学的基础。

第四章胶体化学,主要讲一些胶态体系(如溶胶、乳状液、泡沫、高分子溶液等)的概念及其重要性质。钻井、采油和原油集输过程中常常用到这些体系。

第五章表面活性剂与高分子,主要讲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和胶态体系性质的影响。这些知识,可以帮助我们理解许多油田问题的化学实质并能提出解决油田问题的各种方法。

从上述内容可以看到,化学原理(Ⅰ)课程具有基础性、系统性、概念性、规律性和应用性等特点。希望学习这门课程的同学能把握这些特点,将化学原理(Ⅰ)学好。

编 者

1999年5月

目 录

第一章 气体	(1)
第一节 理想气体状态方程式	(2)
第二节 通用气体常数	(4)
第三节 理想气体混合物中的分压力与分体积	(5)
第四节 实际气体对理想气体的偏差	(9)
第五节 实际气体状态方程式	(12)
第六节 气体的液化和临界状态	(16)
第七节 范德华方程式和临界参变量	(20)
第八节 对比状态方程式与对应状态定律	(22)
第九节 压缩因子	(22)
思考题	(27)
习题	(28)
第二章 溶液与相平衡	(31)
第一节 溶剂、溶质及溶液组成的表示法	(31)
第二节 溶液的基本定律	(33)
第三节 相律	(38)
一、基本概念	(38)
二、相律推导	(40)
第四节 相图	(42)
一、一组分体系相图	(42)
二、二组分体系相图	(48)
三、三组分体系相图	(64)
思考题	(70)
习题	(71)
第三章 表面现象	(75)

第一节	表面能和表面张力	(76)
第二节	曲界面两侧的压力差	(79)
第三节	吸附	(83)
一、	气液界面上的吸附	(84)
二、	液液界面上的吸附	(88)
三、	固体从溶液中吸附	(89)
第四节	润湿	(93)
一、	润湿产生的原因	(93)
二、	润湿程度的衡量标准	(94)
三、	润湿程度的决定因素和润湿反转现象	(97)
第五节	毛细管现象	(98)
一、	毛细管上升或下降现象	(98)
二、	贾敏效应	(101)
思考题		(103)
习题		(109)
第四章	胶体化学	(113)
第一节	溶胶	(115)
一、	溶胶的制备	(115)
二、	溶胶的性质	(118)
三、	扩散双电层理论与溶胶结构	(124)
四、	溶胶的稳定性和聚沉	(130)
五、	溶胶的胶凝作用和触变作用	(135)
第二节	乳状液	(136)
一、	乳状液的制备	(136)
二、	乳状液的类型	(137)
三、	乳状液的性质	(140)
四、	乳状液的破坏	(142)
第三节	泡沫	(143)
第四节	高分子溶液	(145)

一、高分子的溶解	(147)
二、高分子在溶液中的形态	(148)
三、高分子溶液的粘度	(150)
四、高分子溶液的渗透压	(155)
思考题	(157)
习题	(159)
第五章 表面活性剂与高分子	(161)
第一节 表面活性剂	(161)
一、什么叫表面活性剂	(161)
二、表面活性剂的分类	(163)
三、表面活性剂的命名	(168)
四、表面活性剂的稀溶液和浓溶液	(172)
五、表面活性剂的几个重要作用	(175)
六、表面活性剂的分子结构与使用性质	(179)
七、表面活性剂的 <i>HLB</i> 值	(185)
八、重要的表面活性剂	(192)
第二节 高分子	(204)
一、高分子的特点	(204)
二、高分子的相对分子质量	(206)
三、聚合反应	(208)
四、高分子的结构	(210)
五、高分子的分类	(212)
六、高分子的命名	(213)
七、重要的高分子	(214)
思考题	(239)
习题	(246)
附录	(249)
附录一 化学元素的名称、符号和相对原子质量	(249)
附录二 国际单位制	(253)

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(如粘度、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。因此这一章,只讲气体温度、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。

(1) 温度

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:

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

或

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

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。

(2) 压力

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:

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

(3) 体积

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)。

(4) 物质的量

气体的物质的量(n)的法定单位为摩尔(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 理想气体状态方程式

在这个世纪之前,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,其单位和数值在下节说明。

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,认为理想气体完全符合 $pV = nRT$ 状态方程式,并将这个方程式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,改正理想气体状态方程式,使它能用于实际气体的计算。

因此,在气体这一章中,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。

第二节 通用气体常数

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 $2\,271.2\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 以 p_0V_0 表示, 即

$$p_0V_0 = \lim_{p \rightarrow 0} pV = 2\,271.2\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时可看做理想气体, 故可根据 $p_0V_0 = nRT$ 计算 R 值。这里 $n=1$, 所以

$$R = \frac{p_0V_0}{T} = \frac{2\,271.2\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15\text{ K}} = 8.314\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

R 还可使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	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.082 06
	$\text{atm} \cdot \text{mL} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	82.06
	$\text{mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	62.36
	$\text{cal}^{1)} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.987
	$\text{erg}^{2)} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.314×10^7
1) $1\text{ cal} = 4.184\,0\text{ J}$		
2) $1\text{ erg} = 10^{-7}\text{ J}$		

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。若摩尔质量的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,则乘以 $10^3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 所得的纯数就是该气体的相对分子质量 (M_r , 以前称为分子量)。

第三节 理想气体混合物中的分压力与分体积

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各个别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各个别气体分压力的总和,用公式表示为

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

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(摩尔分数)。

若用 y 表示物质的量分数, 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, 混合气体中个别气体的分压力等于总压力与它在混合气体中的物质的量分数的乘积。

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。

下面介绍分体积的概念。

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

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

再用式(1-12)除式(1-11)中任一式, 移项整理, 得

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= V y_1 \\ V_2 &= V y_2 \\ V_3 &= V y_3 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

式(1-13)的一般式为

$$V_B = V y_B \quad (1-14)$$

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物质的量分数的乘积。

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。

第四节 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)。对实际气体在高压范围内做实验,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

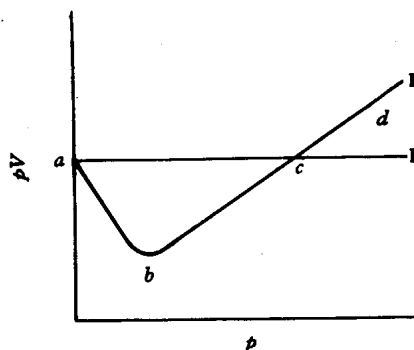


图 1-1 实际气体对理想气体的偏差

I—理想气体等温线; II—实际气体等温线

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。