

1 气 体

1.1 物质的聚集状态

在自然界，物质通常以三种聚集状态——气态、液态、固态存在。

众所周知，物质是由大量分子组成的。按照分子运动论的观点，组成物质的分子之间既存在一定距离，又存在吸引力和排斥力。通常情况下，以分子相互吸引为主。分子运动可以有平动、振动及转动等多种形式。分子间的引力作用使分子彼此趋向结合，分子间的斥力使彼此趋向分离。这两种倾向的相对大小，在一定条件下使物质有气态、液态、固态之分。

物理化学研究的对象主要是物质的这三种聚集状态。描述状态的最基本参数对纯物质而言是 p 、 V 、 T 。对混合物来讲，基本参数还包括各组分物质的量。这些物理量是控制生产的主要指标。热力学中 T 是一个重要的物理量。

垂直作用在单位面积上的力称为压力（亦称压强），用 p 表示。压力是强度性质，亦就是说与物质的量无关。压力单位为 Pa（帕斯卡）， $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ 。标准压力 $p^\ominus = 101\,325 \text{ Pa}$ 为计算方便起见可用 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

温度是分子无规则热运动的表征，用 T 表示。温度也是强度性质。热力学温度是国际单位制的七个基本量之一，它的单位为开尔文（Kelvin）简称开（K）。习惯用的摄氏温度（ $^\circ\text{C}$ ）以 t 表示。热力学温度 T 与摄氏温度 t 的关系是：

$$T/\text{K} = 273.15 + t/^\circ\text{C} \quad (1-1)$$

气体体积用 V 表示。单位可用 m^3 、 dm^3 、 cm^3 等。体积具有广延性质，即与物质的量成正比。

气态：物质处于气态时，分子热运动剧烈。由于气体分子相互分散，气体能充满容器，所以气体体积就是容纳气体容器的容积。气体具有可压缩性。

固态：温度低于熔点时物质以固态存在。固体分子热运动较弱，低温下的分子间引力大，分子聚集在一起；以一定规律排列起来，大多数形成一定晶型，分子以晶格能维系在一起。固态物质本身保持一定外形，并占有空间。分子间空隙很小，因而很不易压缩。

液态：介于气态与固态之间。液体可以流动，无任意的形状，受地心引力聚集于容器的底部。它具有一定的体积，具有流动性。

与气态比较 固体、液体可压缩性较小 密度则较大。

应该指出,同一种物质都可以有三种聚集状态,但三态之间相互转变是有条件的。不同的物质的相同聚集状态的变化,其转变条件是不同的。

1.2 理想气体状态方程

研究低压下气体的 p 、 V 、 T 与物质的量 n 之间的关系时,前人通过实验测定,总结出一些经验规律。诸定律分述如下。

波义耳(R. Boyle)定律 温度恒定时,一定量气体的体积与压力成反比。以式表示为:

$$pV = \text{常数} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (1-2)$$

这一规律是波义耳 1659 年得出的。

盖-吕萨克(J. L. Gay-lussac)定律 压力恒定时,一定量气体的体积与温度呈线性关系(也可表述为与热力学温度成正比)。以式表示为:

$$V/T = \text{常数} \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (1-3)$$

阿伏加德罗(A. Avogadro)定律 在一定的温度与压力下 同体积的任何气体的分子数相同。1 mol 的任何物质含 6.022×10^{23} 个分子(这一数值称为阿伏加德罗常数 符号 N_A)。这一规律是由阿伏加德罗在 1811 年得出的。以式表示为:

$$V_m = V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (1-4)$$

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,在一定温度与压力下 V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

理想气体状态方程的导出:上述三个经验规律共涉及了四个变量 p 、 V 、 T 、 n 每一个定律反映了理想气体行为的一个侧面。综合考虑,数学上可用函数关系表示,四个变量中任何一个变量均可表达为其他三个变量的函数,例如:

$$V = f(p, T, n) \quad (1-5)$$

其全微分式为:

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

式中三个偏导数按三个定律分别为 $-V/p$ 、 V/T 与 V/n 。所以

$$dV = -(V/p)dp + (V/T)dT + (V/n)dn$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} - \frac{dn}{n} = d \ln \left(\frac{pV}{nT} \right) = 0$$

$$\frac{pV}{nT} = \text{常数}$$

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 因此式中常数对各种气体都一样 用符号 ' R ' 代表 称为通用气体常数。这样上式变为：

$$pV = nRT \quad (1-6)$$

式(1-6)称为理想气体状态方程。 $R=8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。式 1-6 适用于温度不太低、压力不太高的任何气体。理想气体状态方程的实际用途很多，也具有重要的理论意义。当实际气体压力较低时，从微观角度可以认为：①分子间无相互作用力；分子本身的体积为零。人们将这两点当做理想气体的基本假设条件。实践上多以理想气体状态方程式处理低压气体状态变化时的 p, V, T 关系。

例 1-1 储气柜内放着氯乙烷 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$] 气柜容积为 10 m^3 在 298 K 时柜内压力为 120 kPa (可忽略气柜中水封的水蒸气压力)。问：(1) 气柜中有多少 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$? (2) 气体密度为多少? (3) 如果用 400 mol 氯乙烷 需要放出多少 m^3 的气体 (氯乙烷的摩尔质量为 64.5 g/mol)?

解 气柜中气体物质的量为 $n = \frac{pV}{RT}$ 。

$$(1) n = 120 \times 10^3 \text{ Pa} \times 10 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 4.84 \times 10^2 \text{ mol}$$

(2) 气体的密度 $\rho = \frac{nM}{V}$, 则

$$\rho = \frac{4.84 \times 10^2 \text{ mol} \times 64.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{10 \text{ m}^3} = 0.312 \text{ kg/m}^3$$

(3) 若用 $400 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$ 则

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{400 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{120 \times 10^3 \text{ Pa}} = 8.26 \text{ m}^3$$

(单位: $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$ $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$)

工业上气体大多为混合气体，实验证明低压混合气体也服从 $pV = nRT$ 关系式。

1.3 低压混合气体

自然界存在的气体，绝大多数是混合气体而不是纯净气体。研究低压下的混合气体，通常利用分压力和分体积描述。

(1) 道尔顿 Dalton 分压定律

1801 年道尔顿提出分压定律：低压混合气体的总压力，等于处在同样体积和相同温度下各种气体单独存在时的压力之和。表示为：

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_k = \sum_{B=1}^k p_B \quad (1-7)$$

式中 某组分 B 的分压力 p_B ($B=1, 2, 3, \cdots, k$) 为：该组分在系统温度下单独占

据体积时所具有的压力。式 (1-7) 就是道尔顿分压定律。

同温、同体积下 各组分的物质的量分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ 总物质的量为：

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k = \sum n_B$$

假设该气体遵循理想气体状态方程 $pV = nRT$ 则有：

$$p_B = n_B RT / V \quad (B=1, 2, 3, \dots, k) \quad (1-8)$$

同温、同体积下 有

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

式中 n_B/n 为任一组分 B 的物质的量与总物质的量之比，称为物质的量分数。气体物质的量分数一般用符号 y 表示，上式变为：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = y_B \quad \text{或} \quad p_B = p y_B \quad (1-9)$$

式(1-9)表明分压与总压之比等于物质的量分数。不言而喻，所有组分的物质的量分数之和应该等于 1 即

$$\sum y_B = y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_k = 1 \quad (1-10)$$

(2) 阿玛伽 Amagat 分体积定律

这一定律指出：混合理想气体的总体积，等于各气体在同温度、同压力下单独存在时的分体积之和。表示为：

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_k = \sum V_B \quad (1-11)$$

式中 V_B 即为某组分 B 的分体积 按理想气体状态方程 则有：

$$(1-12)$$

同温、同压力下 有

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B \quad \text{或} \quad V_B = V y_B \quad (1-13)$$

分压定律与分体积定律广泛应用于混合气体的计算。

例 1-2 有一种只含 CO_2 一个酸性组分的混合气体，于室温、常压下取样 100 dm^3 。经 NaOH 溶液充分洗涤后，同样在室温、常压下测得其体积变为 90.5 dm^3 。求混合气体试样中 CO_2 的物质的量分数。

解 设试样中 CO_2 的分体积为 V_{CO_2} ，其余各组分的分体积之和为 $\sum V_B$ ，则试样总体积按式 (1-11) 可得：

$$V = \sum V_B + V_{\text{CO}_2} = 100.0 \text{ dm}^3$$

同理 经 NaOH 洗涤后 试样中 CO_2 被除净, 其余各组分的体积之和为 $\sum V_B$, 也就是所测体积 90.5 dm^3 。因此 试样中 CO_2 的分体积 V_{CO_2} 为:

$$V_{\text{CO}_2} = V - \sum V_B = 100.0 \text{ dm}^3 - 90.5 \text{ dm}^3 = 9.5 \text{ dm}^3$$

由式 1-13 可得:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{9.5 \text{ dm}^3}{100.0 \text{ dm}^3} = 0.095$$

例 1-3 合成氨原料气的成分是 $y_{\text{H}_2}=0.75, y_{\text{N}_2}=0.25$ 求此原料气在 100 kPa 及 300 K 时的密度。

解 由题给条件 $y_{\text{H}_2}=0.75, y_{\text{N}_2}=0.25$ 混合气体的压力、温度已知 以理想气体处理 1 m^3 气体的物质的量

$$\sum_B n_B = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 40.09 \text{ mol}$$

混合气体的平均摩尔质量

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum y_B M_B = 0.75 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} + 0.25 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \\ &= 8.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

所以 混合气体的密度

$$\rho = \frac{\sum_B n_B \times \bar{M}}{V} = \frac{40.09 \text{ mol} \times 8.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{1 \text{ m}^3} = 0.34 \text{ kg/m}^3$$

1.4 真实气体

理想气体状态方程对压力不太高、温度不太低气体普遍实用, 但随着高压技术被广泛地应用于工业, 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, 就不能满足设计计算的要求。当压力升高时, 各种气体行为无例外地明显偏离了理想气体。

(1) 真实气体的特征

真实气体的分子本身具有体积, 分子间存在着相互作用力。由于气体分子本身具有体积, 因而减小了气体所占体积中可被压缩的空间, 使真实气体应比理想气体较难被压缩, 但真实气体分子间又具有相互吸引力, 使真实气体比理想气体较易被压缩, 这样就有可能克服分子运动的分离倾向而凝聚。所以真实气体在适当的温度、压力下能够液化, 即由气体转变成液体以至固体。

(2) 真实气体对理想气体的偏差

理想气体遵循 $pV=nRT$, 真实气体的行为不一定服从此式。如有些气体在

20 MPa 时，按理想气体计算结果相差 100%。不同类型气体偏差程度也各不相同。图 1-1 给出几种气体的 pV_m-p 等温线 (V_m 为摩尔体积)。从图中可以看出，当压力加大时，等温线偏离 $pV_m=RT$ 的情况。有些气体如 CO 与 CH_4 等在低压范围内 $pV_m < RT$ 也有些气体如 H_2 、He 常温时，不论在高压或低压范围内，总是 $pV_m > RT$ 。

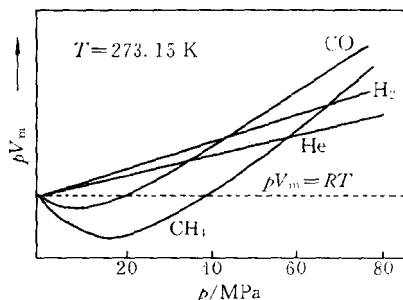


图 1-1 几种气体的 pV_m-p 等温线

说明不同气体有不同的特点：随 p 增大， H_2 、He 等始终单调升高，CO 与 CH_4 等则先

下降后上升，而且下降的程度各不相同，其中以 CH_4 最为明显。真实气体与理想气体的性质上有差别，就是因为分子本身有体积，使器壁附近的气体分子在往返撞击器壁时有更高的频率，因此在相同的 T 、 V_m 下，比理想气体有较大的压力，可能出现 $pV_m > RT$ 的情况。可见，在相同的 T 、 p 下，且低温、低压范围内，真实气体比理想气体有较小的体积，所以会出现 $pV_m < RT$ 。

对于同一种气体，作不同温度下的 pV_m-p 图时，得到图 1-2 的各条等温线。

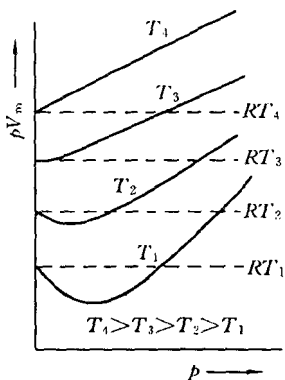


图 1-2 同种气体不同温度下 pV_m-p

从图中可以看出，同一气体对理想气体的偏差程度。等温线 T_1 或 T_2 线在低压范围内出现 $pV_m < RT$ ，随着压力的增高，出现 pV_m 的最小值之后，又是 $pV_m > RT$ 并愈来愈大。在温度较高的情况下，并不出现先降低后增高的现象，而是随压力增高， pV_m 始终单调升高。如果考察当压力接近于零时 pV_m-p 的关系，由于高温时 $pV_m > RT$ ，低温时 $pV_m < RT$ ，其间必

有一温度使 $pV_m = RT$ ，也就是 (如

图 1-2 所示，特别是当温度为 T_3 时，在压力足够低的某一压力区间内)，称这一温度为波义耳 (Boyle) 温度。

用符号 T_B 表示。不同气体这一温度也不同，但都具有此特性。例如 H_2 的 $T_B = 103\text{ K}$ ，He 的 $T_B = 15\text{ K}$ ，而 N_2 的 $T_B = 332\text{ K}$ 。 pV_m-p 图中等温曲线说明真实气体对理想气体的偏差。为了确切地表示真实气体的分子体积和分子相互间的引力，人们提出各种不同的气体状态方程式，有些方程是专门描述某种类型物质的，也有一些方程引入了几个特性常数，以使该方程式更为精确。

1.5 范德华方程

最早对理想气体状态方程进行修正获得成功的范德华 (Van der Waals) 于 1881 年提出了一个适用于真实气体的状态方程, 具体形式如下:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-14)$$

该式是适用于 1 mol 气体的范德华方程。将上式两端均乘以 n 并用 (V/n) 来代替 V_m , 就得出下列适用于气体物质的量为 n 的范德华方程:

$$(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (1-15)$$

式 (1-14) 中引进的对理想气体的校正项 a/V_m^2 与 b 都有一定的物理意义。前已述及, 真实气体与理想气体的差别可以近似地归结为分子有一定体积和分子间有吸引力这两个方面, 而范德华式中的 b 与 a/V_m^2 就是针对这两个方面引入的。

首先看范德华方程中的 a/V_m^2 , 它是由于分子间有吸引力引入的压力修正项。 a/V_m^2 又称为内压力, 说明分子相互吸引对压力的影响反比于 V_m^2 。常数 a 即范德华常数。 a 的常用单位 (SI 制) 是 $(\text{Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2$ 。一般来说, 分子间引力愈大的物质, a 值愈大。范德华认为: 常数 a 只与气体种类有关, 与温度条件无关。

体积修正项 b 亦是范德华常数, 表示每摩尔真实气体因分子本身占有体积而使分子自由活动空间减小的数值。显然 b 应与气体性质有关, 也是物质的一种特性常数。 b 的常用单位 (SI 制) 是 m^3/mol 。常见的一些气体的范德华常数列于表 1-1 中。

表 1-1 某些纯气体的范德华常数

气 体	$a \times 10 / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^4 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	0.247 6	0.266 1
N ₂	1.408	0.391 3
O ₂	1.378	0.318 3
CO ₂	3.640	0.426 7
H ₂ O	5.536	0.304 9
CH ₄	2.283	0.427 8

各种真实气体的范德华常数 a 与 b 可由各种真实气体实测的 p, V_m, T 数据拟合得出。一般情况下, 范德华方程式用来计算 T 或 p 较方便, 但若计算 V_m 则需解三次方程式。

例 1-4 若甲烷在 203 K、2 533.1 kPa 条件下服从范德华方程, 试求其摩尔体积。

解 范德华方程式(1-14)可整理成

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

将题给出的 $T=203\text{ K}$ 、 $p=2\,533.1\times 10^3\text{ Pa}$ 和由表 1-1 查出的 $a=2.283\times 10^{-1}(\text{Pa}\cdot\text{m}^6)/\text{mol}^2$ 、 $b=0.472\,8\times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{mol}$ 代入上方程式得

$$\begin{aligned} & [V_m/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})]^3 - 7.09\times 10^{-4}[V_m/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})]^2 + \\ & 9.013\times 10^{-5}[V_m/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})] - 4.261\times 10^{-12} = 0 \end{aligned}$$

解此三次方程得

$$V_m = 5.606\times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{mol}$$

范德华方程在中压范围(相当于 n 个兆帕斯卡)内,计算精确度比由理想气体状态方程计算得到的结果高。但该方程在高压情况下使用亦不准确。值得指出的是,范德华方程式无论在实用和理论指导意义方面都很重要,是建立某些更难确定的实际气体状态方程的理论基础。

1.6 气体的液化与临界状态

真实气体在高压下的行为是偏离理想气体方程的,不但如此,在温度足够低、压力足够高时,它还会发生聚集状态的变化,由气体变为液体。理想气体是不能液化的,因为其分子间根本不存在相互作用力。而真实气体都存在由气态转变到液态的可能性,只是各种气体完成这一转变的条件不相同。下面以 CO_2 为例进行讨论。

图 1-3 是在安德鲁斯(Andrews)研究基础上由近期实验数据画出的 CO_2 的 p — V_m 曲线。

先以 273 K 的等温线为例看 D 点: 1 mol CO_2 , 压力为 $25\times 10^5\text{ Pa}$, V_m 约为 0.75 dm^3 。保持恒温,由此点开始推动活塞,将气体压缩到 E 点状态, CO_2 仍为气态。继续压缩到 F 点时, CO_2 的压力已达到 273 K 的饱和蒸气压数值,此时有微量与蒸气呈平衡的液体生成。气—液平衡呈饱和,饱和状态的气体与液体分别称饱和蒸气与饱和液体,该状态的温度与压力称为饱和温度与该温度下的饱和蒸气压。由 F 点到 H 点,从图形上看到压力始终保持在 273 K 饱和蒸气压的数值,即液气两相呈平衡状态。从图 1-3(b)的活塞示意图中可以看出 G 点状态表示两相共存,且 G 点愈靠近 H 点,表示液态逐渐增多。由 F 点到 H 点完成了气态变成液态的相转变过程。 FH 线为 CO_2 在 273 K 时的气—液平衡线。从 H 点若再加压,曲线将陡直向上,表示压力改变很大, V_m 却变化不大,体现出液体的不可压缩性。

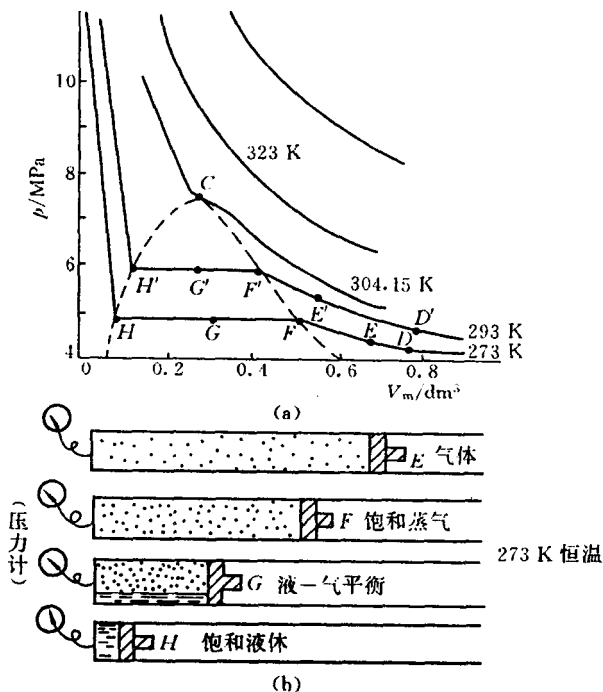


图 1-3 CO_2 的 $p-V_m$ 曲线

再看 293 K 等温线 F' 所对应的压力数值即是 293 K 时 CO_2 的饱和蒸气压。再压缩也将会出现气—液相平衡的水平线段 $F'H'$ 。由图 1-3 的不同等温曲线中的水平线段可以看到 温度越高 气—液平衡线愈短 最后缩为一点 (即图中之 C 点)。

将各条等温线上气体开始液化点 $F, F', \dots$ 连成一条曲线 ($FF'C$ 线) 表示不同温度时气体在此线上的状态开始液化, 此线称为饱和蒸气压线。再将各等温线上完全液化的各点 $H, H', \dots$ 连成一条线 ($HH'C$ 线) 称为饱和液体线。两条饱和线汇合于 C 点 C 点可视为等温线上气—液相平衡线段缩成一点。这点是气体液化的最高限温度, 超过此点时, 将不再存在单凭通过加大压力使气体液化的可能。气体加压液化所允许的最高温度称为临界温度, 以 T_c 表示。不同的气体具有不同的临界温度。 CO_2 的临界温度为 304.15 K。一般来说 物质的分子间引力愈大则对应较高的临界温度。气体在临界温度时发生液化所需要的最小压力 称为临界压力 以 p_c 表示。物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积, 称临界摩尔体积 以 $V_{c,m}$ 表示, 一般写为 V_c 。 p_c, T_c, V_c 总称为物质的临界参数, 是各物质的一种特性参数。一些物质的临界参数列于附录 I。

图 1-3(a) CO_2 液化过程中 C 点即临界点。C 点坐标即 $T_c = 304.15 \text{ K}$, $p_c = 73.86 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_c = 0.0944 \text{ L/mol}$ 。以 C 点为山顶的山形曲线 $FF'CH'H$ 内, 表示气—液两相平衡, 饱和液体线左方为液体, 饱和蒸气线右方为气体。

不同物质的 $p-V_m$ 图曲线相似 都有临界点 只是临界参数值各不相同。通过讨论临界参数与范德华常数的关系可导出

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

将以上两式结果代入压缩因子的定义式得出临界压缩因子 Z_c 即

$$Z_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p_c V_c}{RT_c}$$

实验发现比例系数 Z_c 对各种气体都基本相同。对范德华气体 $Z_c = \frac{3}{8}$ 。各种气体的 Z_c 值见附录 I。

1.7 对应状态原理

范德华方程中含有与气体种类有关的特性常数, 而理想气体状态方程不涉及各种气体各自特性的普遍化方程, 可否导出一个普遍化的真实气体状态方程?

真实气体种类不同, 分子间的相互作用就不同。这种差别既影响了气体的 pVT 关系, 也影响了它们的临界参数。但是各种气体在各自的临界点处又有一个共同的性质, 即临界点处物质的饱和蒸气与饱和液体无区别。假如各种真实气体均以临界参数为基准, 引进对比压力 p_r , 对比温度 T_r , 对比摩尔体积 V_r , 即

$$p_r = p/p_c \quad T_r = T/T_c \quad V_r = V_m/V_c \quad (1-16)$$

通过实验对比结果表明, 各种真实气体两个对比参数彼此相等, 则第三个对比状态参数几乎相同。这种现象意味着在对比状态参数 p_r, T_r, V_r 之间, 有一个基本能普遍适用各种真实气体的函数关系, 即

$$f(p_r, V_r, T_r) = 0 \quad (1-17)$$

人们把不同的真实气体在彼此有两个对比参数相等时称为处于对应状态, 式 (1-17) 表示的经验规律就称为对应状态原理。

将对比关系式 $p = p_r p_c, T = T_r T_c, V_m = V_r V_c$ 代入式 (1-14) 范德华方程 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ 中, 得

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

再将范德华常数 a, b 与临界参数的关系式代入上式, 整理后可得对比状态方程式:

$$p_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

亦称为普遍化范德华方程。

1.8 压缩因子图

因为真实气体与理想气体存在差别，主要的是真实气体有分子间的吸引力和分子本身大小，所以它导致真实气体与理想气体可压缩性不同。压缩因子的提出就是用于讨论真实气体的 p, V, T 关系的。

压缩因子用符号 Z 来表示，其定义式为：

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-18)$$

理想气体的压缩因子 Z 为 1。当真实气体偏离理想气体时， Z 值就不等于 1，压缩因子的数值可用来说明真实气体偏离理想气体的程度。

对 1 mol 气体

$$pV_m = ZRT$$

或

$$pV = ZnRT \quad (1-19)$$

不难看出，只要能确定方程中不同条件下的气体的 Z 值，计算真实气体的 p, V, T 关系是很容易的。

气体的 p, T 是方便测得的物理量，由对应状态原理可得 $Z = f(p_r, T_r)$ 即 Z 是 p_r, T_r 的函数。荷根及华德生在 20 世纪 40 年代通过 $N_2, H_2, CO_2, NH_3, CH_4, C_3H_8$ 及 C_5H_{10} 的实验测定，取其平均值描绘出等 T_r 线，见图 1-4。它表示出 $Z = f(p_r, T_r)$ 的普遍化关系，称为双参数普遍化压缩因子图。由图可知，任何对比温度下随着对比压力趋于零， Z 值均趋于 1，即符合理想气体的 p, V, T 关系。如果测得某种气体的 p, T ，通过该气体的 p_r, T_r ，可由压缩因子图查出该条件下的 Z 值，就可以很方便地计算出 V_m 或 V 。 $Z = f(p_r, T_r)$ 关系式是基于实际气体的 Z_c 近似为常数以及对应状态原理而获得的，因而用双参数压缩因子图计算真实气体的 p, V, T 关系具有近似性。除了水蒸气、氨这类强极性分子外，该图的计算误差一般可望小于 $\pm 6\%$ 。对 H_2, Ne 及 He 三种气体而言， p_r, T_r, V_r 需加以校正。

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8 \text{ K}} \quad p_r = \frac{p}{p_c + 8.1 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

例 1-5 已知二氟二氯甲烷的临界参数为 $T_c = 385.0 \text{ K}$ 和 $p_c = 4123.9 \text{ kPa}$ ，试用压缩因子图计算 $T = 366.5 \text{ K}$ 、 $p = 2067 \text{ kPa}$ 条件下该气体的摩尔体积 V_m 。（文献值为 $1.109 \text{ dm}^3/\text{mol}$ 。）

解 二氟二氯甲烷在指定 T, p 条件下的对比状态参数为：

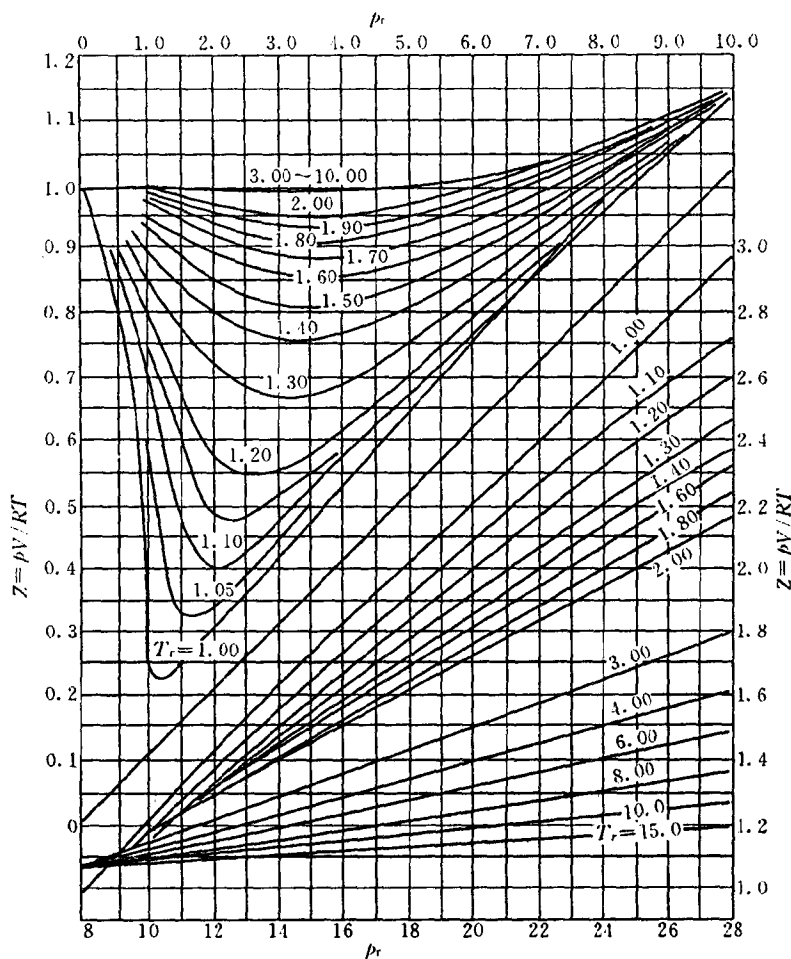


图 1-4 双参数普遍化压缩因子图

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{366.5 \text{ K}}{385.0 \text{ K}} = 0.952$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{2067 \text{ kPa}}{4123.9 \text{ kPa}} = 0.501$$

根据上述对比状态参数，在图 1-4 中查得 $T_r=0.952$ (估计) 再由横坐标 $p_r=0.501$ 确定对应的压缩因子 $Z=0.72$ 。

把 $Z=0.72$, $p=2067 \text{ kPa}$ 及 $T=366.5 \text{ K}$ 代入式 1-18 中得：

$$V_m = ZRT/p = (0.72 \times 8.314 \times 366.5 / 2067 \times 10^3) \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$= 1.06 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 1.06 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

计算值与文献值的相对误差为：

$$(1.06 - 1.109)/1.109 = -0.0441 \text{ 即 } -4.41\%$$

习 题

1. 在两个体积相等、密封、绝热的容器中，装有压力相等的某理想气体。试问此二容器中气体的温度是否相等？ [略]

2. 有一个氮的氧化物，质量为 $6.12 \times 10^{-4} \text{ kg}$ 在 293 K 和 101325 Pa 时，占有体积为 0.495 dm^3 求该气体的分子式。 [分子式 NO]

3. 某空气压缩机每分钟吸入 101.3 kPa 、 300 K 的空气 41.2 m^3 。经压缩后，排出空气的压力 192.5 kPa ，温度升高到 363 K 。试求每分钟排出空气的体积。

$$[V = 26.0 \text{ m}^3]$$

4. 恒温 300 K 时，某钢瓶中装有压力为 1.80 MPa 的理想气体 B 今从钢瓶中放出部分 B 气体使钢瓶中气体的压力变为 1.60 MPa 。放出的气体在体积为 20 dm^3 的抽空容器中压力为 0.10 MPa 。试求钢瓶的体积。

假设钢瓶的体积为 V 。若 $T = 300 \text{ K}$ ，钢瓶压力 $p_1 = 1.80 \text{ MPa}$ 时气体 B 的物质的量为 n_1 放出一定量 n 的气体 B 后 钢瓶的压力 $p_2 = 1.60 \text{ MPa}$ ，剩余气体 B 的物质的量为 n_2 。 [$V = 10 \text{ dm}^3$]

5. 298 K 下容器 A 的容积为 0.5 dm^3 装入 101325 Pa 的氧气。容器 B 的容积 1.5 dm^3 装入 50663 Pa 的氮气。两容器以旋塞连接。当打开旋塞时 保持两气体在恒温 298 K 下混合，试计算气体的总压及各气体的分压力。

$$[p_{\text{O}_2} = 25331 \text{ Pa}, p_{\text{N}_2} = 37997 \text{ Pa}, p_{\text{g}} = 63328 \text{ Pa}]$$

6. 用范德华方程式计算在 300 K 下 把 $2 \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 装在 5 dm^3 容器内，其压力是多少？已知 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的范德华常数 $a = 4.23 \times 10^{11} (\text{Pa} \cdot \text{cm}^6)/\text{mol}^2$ ； $b = 37.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。 [略]

7. 在同温、同压下 某实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积 该实际气体的压缩因子 Z 是大于 1 还是小于 1？ [略]

8. 试证明一定量的任何单相纯物质的 p, V, T 皆存在下列关系式：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$$

式中的 p 对于凝聚系统 液体或固体 则为环境的压力。 [略]

9. 气柜内储存有 121.6 kPa 、 300 K 的氯乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 气体 300 m^3 若以每

小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问储存的气体能用多少小时?

$$[t=10.15 \text{ h}]$$

10. 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中, 各组分的物质的量分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。于恒定压力 101 325 Pa 条件下用水吸掉其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压力为 2 666.5 Pa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 及 C_2H_4 的分压力。

$$[p_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})}=96\,491 \text{ Pa}, p_{(\text{C}_2\text{H}_4)}=2\,168 \text{ Pa}]$$

11. CO_2 气体在 310 K 时的摩尔体积为 $0.381 \text{ dm}^3/\text{mol}$ 。设 CO_2 为范德华气体 试求其压力 并与实验值 5 066.3 kPa 作比较。 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数 $a=0.364 (\text{Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2$; $b=0.4267 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

$$[p=5\,187.7 \text{ kPa}]$$

12. 1 kmol CO_2 压力为 15 MPa, 温度为 430 K 试用普遍化压缩因子法求其体积。

$$[V=183.5 \text{ dm}^3]$$

13. 30 MPa、700 K 混合气体, 其中含: $y_{(\text{CO}_2)}=3\%$, $y_{(\text{CO})}=20\%$; $y_{(\text{H}_2)}=50\%$, $y_{(\text{H}_2)}=27\%$ 求此混合气体的相对密度。

$$[\rho=5 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3]$$

14. 根据实验测定, 实际气体有一个特定的温度 T_B 在此温度下气体在低压范围内的 pV 等于或非常接近 nRT 数学上可表示为 $p \rightarrow 0$ 时 $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_{T, p \rightarrow 0} = 0$ 。温度 T_B 称为波义耳温度。试证范德华气体的 T_B 可表示为:

$$T_B = a/(bR)$$

式中 a 、 b 为范德华常数。

[略]

2 热力学第一定律

2.1 热力学的研究对象和方法

热力学是物理化学比较重要的内容之一，它主要以热力学第一定律和第二定律为理论基础，研究自然界各种不同形式的能量相互转换过程中遵循的准则。实践证明，两大定律的可靠性亦直接贯穿于热力学计算的准确性。

2.1.1 热力学的研究对象

热力学的研究对象是由大量粒子所组成的宏观系统，它不涉及物质的微观结构，而是考察无数运动着的分子的统计行为；组成这一聚集系统的分子数目越多，统计规律就越可靠。

2.1.2 热力学的研究方法

热力学依据从宏观现象归纳得到的定律，以物理学的原理和实验方法为基础，再用数学方法推论演绎导出许多有用的规律，因此它推理严谨、结论可靠。

2.1.3 热力学的研究内容

热力学第一定律的本质是能量守恒，因此是定量研究各种形式能量相互转化的基础，它具体地说明了各种变化的能量守恒。热力学第二定律是主要解决化学反应的方向和限度问题。各种形式能量的相互转化是有条件的，也是有限度的，热力学第二定律就是从各种形式能量转换的限制条件出发，来判断过程可能性的基本定律。

2.2 热力学基本概念及术语

2.2.1 系统与环境

我们用观察、实验等方法进行科学研究时，必须先确定所要研究的对象。选取物质世界的一部分作为研究的对象，称之为系统；把系统以外与系统紧密相关

的周围所能及影响的部分，则称为环境。例如，同学们去参观一化工厂，踏进厂门，看到了塔、管道、反应釜、泵等设备，假如选取反应釜为研究对象，亦即系统，而反应釜周围的与反应釜相关的其他设备以及大气都视为环境。

根据系统与环境之间联系，把系统分为三种类型：

敞开系统——系统与环境之间，既有物质传递又有能量交换。

封闭系统——系统与环境之间，没有物质传递而只有能量交换。

隔离系统（孤立系统）——系统与环境之间，既没有物质传递也没有能量传递。

例如，一杯未加盖的热水可视为敞开系统，因为它既有水分子逸出水面进入空气，又与环境交换热量。若将水杯加盖盖紧后，则杯内水及水分子所在空间为封闭系统，这时它和环境只有能量的传递而无物质的传递。如果这杯热水加盖盖紧后，用良好的绝热材料包起来，使系统与环境完全隔绝，没有能量和物质的传递，则成为隔离系统。严格说来，完全隔离系统是不存在的。因为没有一种绝对的绝热材料，保持系统与环境不发生能量交换。我们为了研究问题的方便，提供近似的假设是有现实意义的。

2.2.2 系统的性质

系统的 p 、 V 、 T 组成、质量及密度等宏观性质都属于热力学性质。根据其系统中物质的量的关系，可将它分为两类：

广延性质（或称容量性质）——其数值与系统中物质的量成正比。例如，体积、质量、熵、内能等。此种性质具有加和性，即整个系统的某种广延性质是系统中各部分广延性质的总和。

强度性质——其数值与系统中所含物质的量无关，它没有加和性。例如，温度、压力、密度、粘度等。

系统的某种广延性质除以物质的量之后就成为强度性质。例如，热容、体积、熵是广延性质，而摩尔热容、摩尔体积、摩尔熵就是强度性质。

2.2.3 状态和状态函数

热力学用系统所有性质来描述它的状态，当系统所有的性质确定后，状态就完全确定。换言之，系统状态确定后，它的所有性质均有确定值，因此热力学系统的状态就是其物理性质与化学性质的综合表现。确定系统状态的性质称为状态性质。应该说，系统的热力学状态性质只决定系统当时所处的状态，而与系统如何达到这一状态无关。鉴于状态与性质之间的这种单值对应关系，系统的这些热力学性质又称为状态函数。

状态不变时，所有状态函数都保持原有的数值，只有当状态改变时，状态函数才可能改变。既然状态函数的值只决定于状态，那么显然状态函数的改变值只与系统的始态与终态有关，而与系统如何由始态变到终态的途径无关。

状态性质之间都是相互联系、相互制约的。其中某一性质发生变化，另一些性质也随之而变。用数学语言来讲，前者称为状态变量，后者称为状态函数。这种函数关系用数学式表示出来，就称为状态方程。

例如，对于一定量的理想气体 p, V, T, n 之间存在着一个状态方程 $pV = nRT$ 在 p, V, T, n 这四个状态变量中，只要知道三个，通过状态方程就可以确定第四个状态变量。它们之间，每一个状态函数皆可以表示为另外几个状态变量的函数 如

$$V = f(T, p, n) = \frac{nRT}{p}$$

综上所述，状态函数有如下的特点：

状态一经固定，其状态函数有一定的数值。换言之，状态函数是状态的单值函数。

状态发生变化时，其状态函数的改变只由始态及终态决定，而与途径无关。用数学语言表达则为：如果 z 是状态函数 dz 必为全微分，其积分结果与途径无关 只决定于始态与终态 即：

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 = \Delta z$$

当系统经一循环过程恢复到原来状态时，任何状态函数均不变，即全微分的封闭积分为零。

$$\oint dz = 0$$

任何一个状态函数都是其他状态变量的函数。但系统的性质中哪些性质作为状态变量，哪些性质作为状态函数，这要由处理问题时的需要和方便来决定。

2.2.4 过程与途径

系统状态发生了变化，由一个状态变到了另一个状态的经过称为过程。完成这个过程的具体步骤则称途径。根据变化途径的不同，给恒温、恒压等不同的过程名称，以描述系统状态变化所经历的途径。

恒温过程——变化过程中，系统的始态与终态的温度相等，并等于环境的温度 即 $T_1 = T_2 = T_e = \text{常数}$ 。

恒压过程——变化过程中，系统的始态与终态的压力相等，并等于外压，