

第一章 气体

- § 1.1 气体分子动理论
- § 1.2 摩尔气体常数 (R)
- § 1.3 理想气体的状态图
- § 1.4 分子运动的速率分布
- § 1.5 分子平动能的分布
- § 1.6 气体分子在重力场中的分布
- § 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程
- § 1.8 实际气体
- § 1.9 气液间的转变
- § 1.10 压缩因子图
- § 1.11 分子间的相互作用力

气体的p-V-T性质

- 理想气体
- 实际气体
 - 范德华 (van der Waals) 方程
 - 压缩因子
 - 其它形式的状态方程
 - 临界状态
 - 对比状态和对比状态原理
 - 压缩因子图——实际气体的有关计算

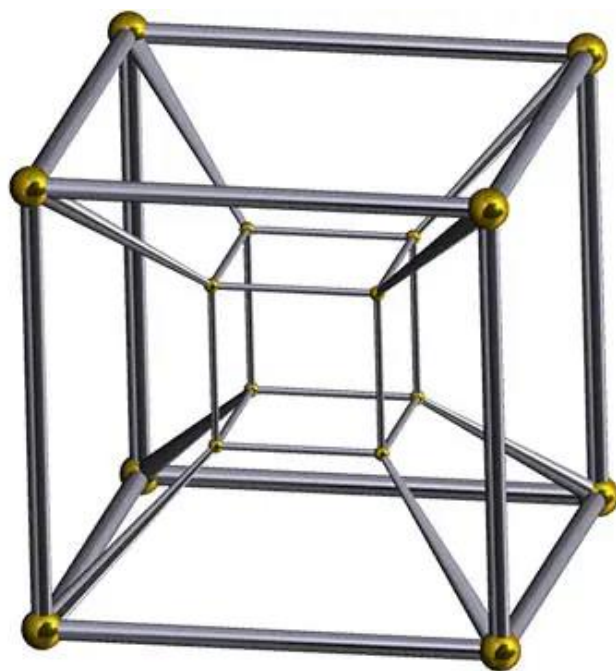
对纯组分气体，物质的量(n)、压强(p)、温度(T)和体积(V)是几个最基本的性质。

压强：单位面积器壁上所受的力叫做压强，也称**压力**，用符号 p 表示，即 $p = F / A$ ，它来源于分子的热运动对容器壁的碰撞。其国际单位(SI)是帕斯卡(Pa)，

$$1\text{Pa} = 1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}。$$

容器内部的压强如何产生的呢？

$$p = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot l}{A \cdot l} = \frac{E}{V} = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{nRT}{V}$$



对纯组分气体，物质的量(n)、压强(p)、温度(T)和体积(V)是几个最基本的性质。

体积： 气体的体积即它所占空间的大小，用符号 V 表示。

由于气体能充满整个容器，所以容纳气体容器的容积就是气体的体积，单位是立方米(m^3)。

对纯组分气体，物质的量(n)、压强(p)、温度(T)和体积(V)是几个最基本的性质。

温度： 气体的温度是定量反映气体冷热程度的物理量，是通过热平衡实验测量的。

温标

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

$$1 ^\circ\text{C} = 33.8 ^\circ\text{F}$$

$$25^\circ\text{C} = 298.15\text{K} = 77 ^\circ\text{F}$$

计算结果一定要写单位，很重要！



一、理想气体 (idea gas, *ig.*) P17-18

1. *ig.* 状态方程

- 对于大多数低压状态下的气体：

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT \quad (1.1)$$

式中， n 为气体的物质的量，其单位是摩尔(mol)。

摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且与气体的种类无关。

实验表明：气体的压力越低，各物质的 p - V - T 关系就越符合这个关系式。因此，把在任何温度及压力下都能严格服从式(1.1)的气体定义为理想气体(perfect gas)。

2. *ig.* 的微观模型

- *ig.* 状态方程是大多数气体在 $p \rightarrow 0$ 时所具有的共同特征，因而，*ig.* 只是一种科学的抽象。气体的 $p \rightarrow 0$ ，意味着其体积无穷大。由此得出两个推论：
 - (1) 分子间距离 $r \rightarrow \infty$ ，即分子间没有相互作用；
 - (2) 分子本身所占的体积与其运动的空间体积相比，可忽略，即分子是没有体积的质点。

$$\left. \begin{array}{l} \text{玻尔兹曼常数: } k_B = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1} \\ \text{阿佛加德罗常数: } L = 6.02 \times 10^{23} mol^{-1} \\ \text{摩尔气体常数: } R = 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow R = k_B L$$

$$pV = nRT = \left(\frac{N}{L} \right) \cdot (k_B L) T \Rightarrow pV = Nk_B T \quad (1.2)$$

宏观
微观

3.道尔顿(Dalton)分压定律P18

- 对于多组分气体，其中任一组分B的分压力定义为：

$$p_B = y_B p \quad (1.3)$$

- 式中： y_B 是混合气体中组分B的物质的量分数(摩尔分数)， p 为混合气体的总压。在相同温度条件的同一容器中，气体的总压等于各组分分压的加和。这就是Dalton分压定律。

$$\sum_B p_B = p \quad (1.4)$$

对ig.和实际气体(rg.)都适用！

- 若各组分均为 $ig.$ ，则称为 $ig.$ 混合物。设温度 T 时，体积为 V 的刚性容器中装有 $ig.$ 混合物，则

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.5)$$

物理意义：在 $ig.$ 混合物中，某一组分B的分压等于该组分在相同 T 、和 V 条件下单独存在所具有的压力。这意味着 $ig.$ 分子之间没有相互作用力，其中的每一种气体都不会由于其它气体的存在而受到影响。即每一种气体组分都是独立的，它对总压力的贡献和它单独存在时的压力相同。

4. 阿马格(Amagat)分体积定律P19

- 在一定 T 、 p 的容器中, *ig.* 混合物中组分B的分体积为

$$V_B = n_B RT/p \quad (1.6)$$

$$\sum_B V_B = V \quad \text{或} \quad V_B = y_B V \quad (1.7)$$

即：分体积 V_B 可视为组分B对总体积 V 的贡献。



实际气体：

- ◆分子间是有相互作用的，至少有范德华力 \Rightarrow 校正 p
- ◆分子是有体积的质点 \Rightarrow 校正 V

用理想气体状态方程计算产生偏差。

至今实际气体状态方程已约200个

二、实际气体 (real gas, rg.)

1. 范德华 (van der Waals) 方程P42

• 荷兰科学家范德华(Van der Waals)于1873年对理想气体进行了修正。

(1) 实际气体分子间存在着吸引力。气体分子碰撞器壁时，因为受到气体内部分子间的引力作用，所产生的压力 $p < p_{id}$ ，其差值被称为实际气体的内压力 p_i ，即

$$p_i = p_{id} - p \quad (1.8)$$

$$p_i = \frac{a}{V_m^2} \quad (1.9)$$

式中 a 为比例常数，与气体的种类和分子间的作用大小有关。

- (2) **实际气体分子自身占有体积**，气体分子的运动空间是容器的容积 V_m 减去分子本身所占据的体积 b ，即 $(V_m - b)$ 。

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.10a)$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.10b)$$

其中 **a 和 b 为范德华常数**，它们分别与气体的种类和分子之间力的大小以及气体分子本身的体积大小有关。其值可以通过气体的 p - V - T 实验数据推算出。范德华认为， **a 和 b 的值不随温度而变。**

表1.1 一些气体的范德华常数

气体	$a/\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$b/10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	气体	$a/\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$b/10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
He	0.003457	2.370	CO	0.1510	3.990
Ne	0.02135	1.709	CO ₂	0.3640	4.267
Ar	0.1363	3.219	H ₂ O	0.5536	3.049
Kr	0.2349	3.978	NH ₃	0.4225	3.707
Xe	0.4250	5.105	SO ₂	0.6800	5.640
H ₂	0.02476	2.661	CH ₄	0.2283	4.278
O ₂	0.1378	3.183	C ₂ H ₄	0.4530	5.714
N ₂	0.1408	3.913	C ₂ H ₆	0.5562	6.380

- a 值越大, 表明气体分子间的吸引力越强, 则气体越容易液化, 如SO₂、H₂O等;
- a 值越小, 表明分子间的引力越弱, 则气体不易液化, 如H₂, He 等。

【例1】在300K时，将10.00mol C₂H₆充入4.86dm³的容器中，试根据

(1) ig. 状态方程；(2)范德华方程

计算容器内气体的压力，并与实验值3.445MPa比较。

★ 计算题格式（3步走）：

写出公式 ⇒ 代入数据（不可省略！） ⇒ 计算出结果

（4位有效数字；科学计数法；单位！）

分析：(1) *ig.* 状态方程 $p = \frac{nRT}{V}$

(2) 范德华方程 $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

2. 压缩因子compression factor P41

——为了定量描述实际气体与 **ig.** 的 p - V - T 行为的偏离程度

$$Z \stackrel{def}{=} \frac{pV_m}{RT} \quad (1.11)$$

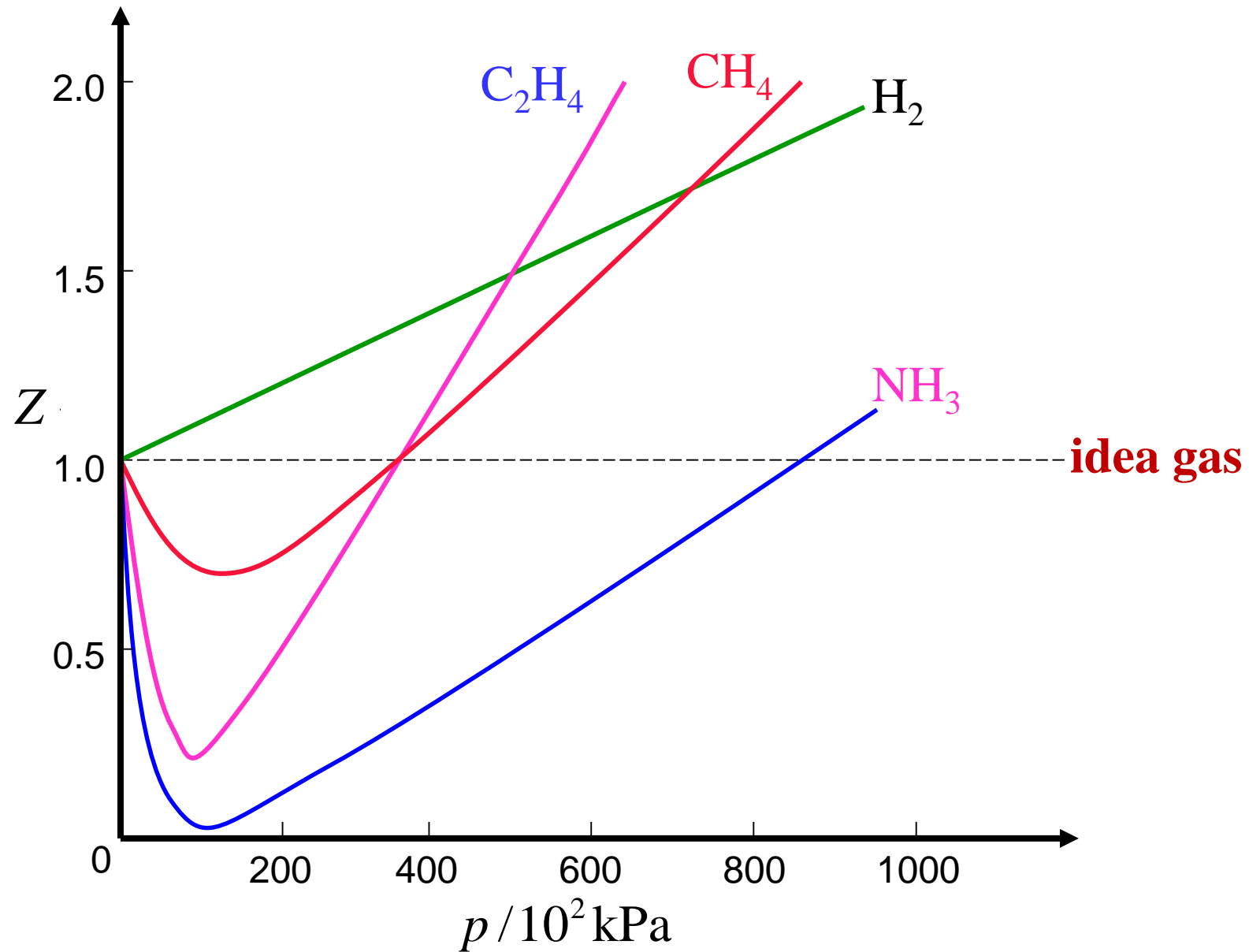
◆ 对 **ig.**: $Z = 1$ 。

◆ 对 **rg.**:

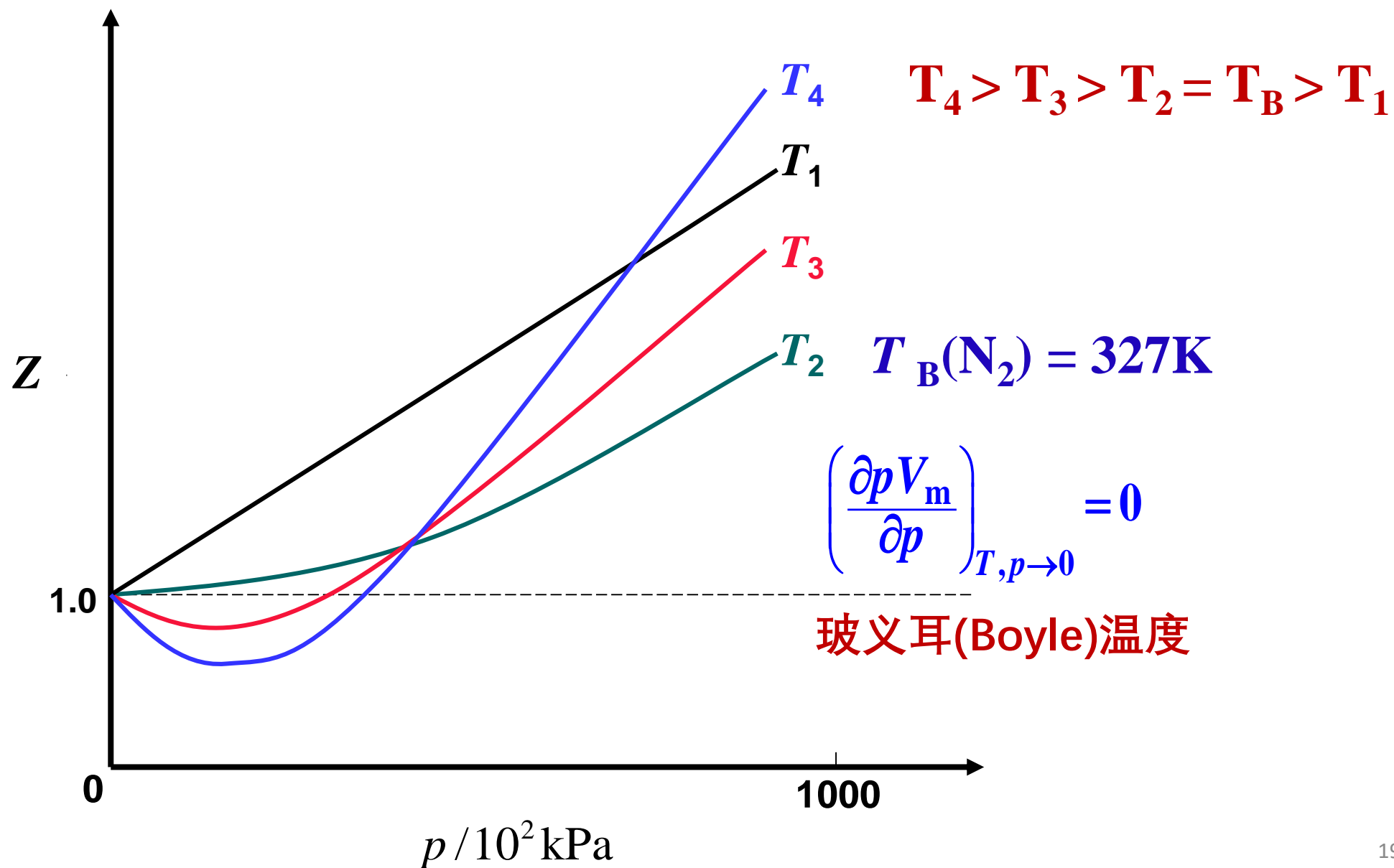
◆ 若 $Z > 1$ ，则表示同温同压条件下 $V_m(\text{rg.}) > V_m(\text{ig.})$ ，即 **rg.** 比 **ig.** 难于压缩。

◆ 若 $Z < 1$ ，则情况正好相反，即 **rg.** 比 **ig.** 易于压缩。

实际气体的压缩因子随压力的变化情况（273K） P41



氮气在不同温度下 Z 随压力的变化情况 P41



玻义耳(Boyle)温度 $\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = 0 \quad (1.12)$

每种气体都有各自的玻义耳温度。在Boyle 温度时,每一种实际气体都能在几百千帕的压力范围内较好的符合理想气体状态方程。当气体的温度高于 T_B 时,气体可压缩性小,难以液化。大多数气体的 T_B 在室温之上,而 H_2 和He的 T_B 较低,分别为103K和15K。

◆ T_B 与哪些因素有关呢?

◆ 为啥会出现先降低再升高的情况?

如： van der Waals 方程式 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ $\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$

$$\Rightarrow p V_m = RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

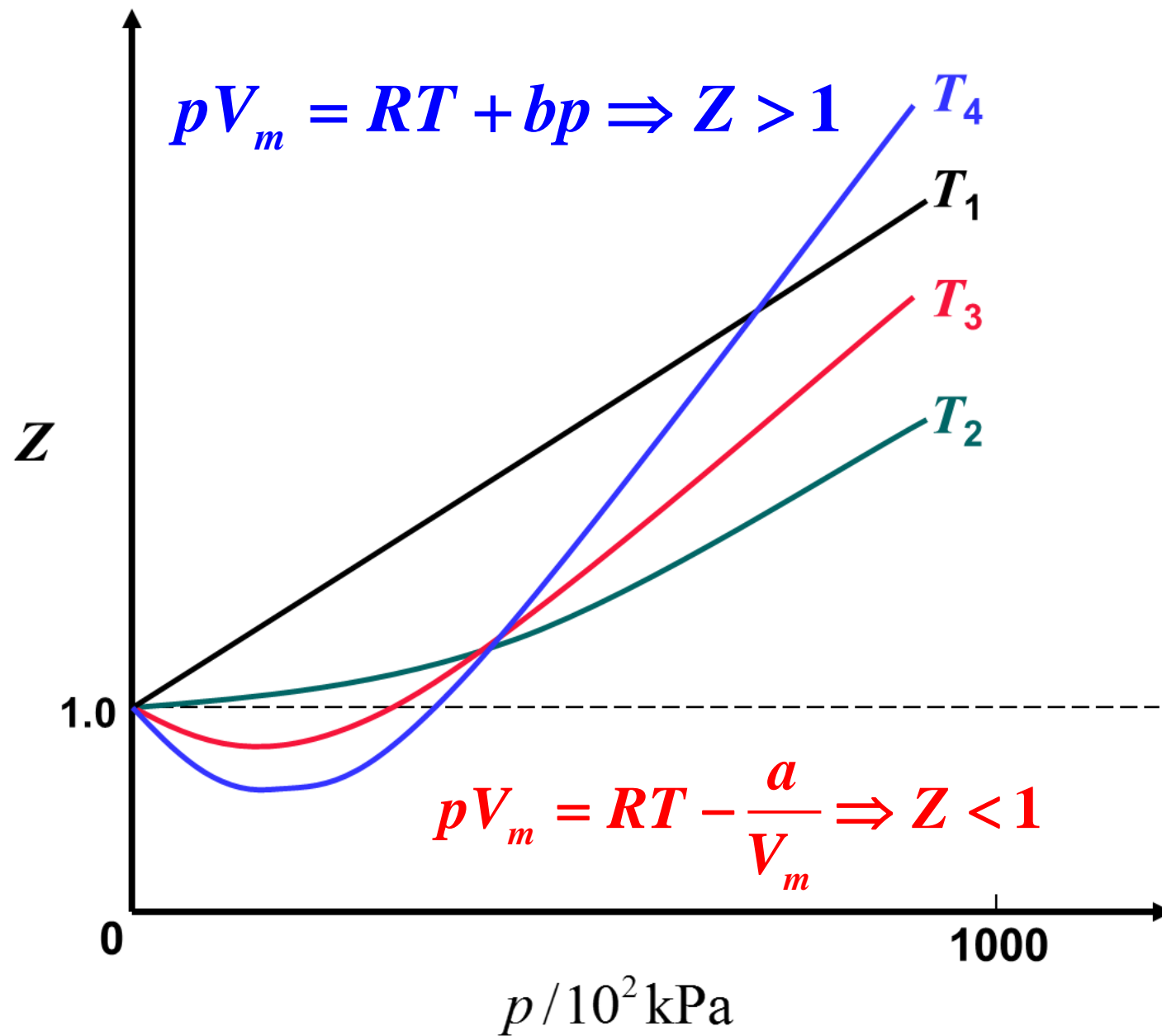
高温时，忽略分子间的引力（即忽略含 a 的项），则有

$$p V_m = RT + bp \quad p V_m > RT \quad (1.13) \quad \text{即 } Z > 1$$

低温时，压力也比较低，忽略分子的体积(含 b 项)，则有

$$p V_m = RT - \frac{a}{V_m} \quad p V_m < RT \quad (1.14) \quad \text{即 } Z < 1$$

当压力增加到一定程度后， b 的效应越来越显著，又将出现 $p V_m > RT$ 的情况。这就是在Boyle温度以下时， $p V_m$ 的值会随压力先降低，然后升高。



求Boyle 温度: $\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$

复习P466微积分公式!

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

$$\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial p V_m}{\partial V_m}\right]_T \cdot \left[\frac{\partial V_m}{\partial p}\right]_T$$

插入法 (链关系)

$$\Rightarrow pV_m = \frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\left[\frac{\partial pV_m}{\partial V_m} \right]_T = \left[\frac{\partial \left[\frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \right]}{\partial V_m} \right]_T$$

复习P466微积分公式！

$$= \left[\left(\frac{RT}{V_m - b} \right) \frac{\partial V_m}{\partial V_m} + (RTV_m) \frac{\partial \left(\frac{1}{V_m - b} \right)}{\partial V_m} - \frac{\partial \left(\frac{a}{V_m} \right)}{\partial V_m} \right]_T$$

$$= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2}$$

求Boyle 温度: $\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$

复习P466微积分公式!

$$\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial p V_m}{\partial V_m}\right]_T \cdot \left[\frac{\partial V_m}{\partial p}\right]_T \quad \text{插入法}$$

$$= \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \cdot \left[\frac{\partial V_m}{\partial p} \right]_T \neq 0$$

$$\Rightarrow RT_B = \frac{a}{b} \left(\frac{V_m - b}{V_m} \right)^2$$

$$\because \frac{V_m - b}{V_m} \approx 1 \quad \therefore T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1.15)$$

3. 其它形式的状态方程 P46

气体状态方程通式 $f(T, V, p, n) = 0$ (1.16)

常见气体状态方程

(1) $p = f(T, V, n)$ 显压型, 如:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.17)$$

(2) $V = f(T, p, n)$ 显容型, 如:

$$V = b - \frac{RT}{p} - \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T^n} \quad (1.18)$$

(3) 维里(Virial)方程

$$pV_m / RT = 1 + B_2(1/V_m) + B_3(1/V_m)^2 + \dots \quad (1.19)$$

$$pV_m / RT = 1 + B_2' p + B_3' p^2 + \dots \quad (1.20)$$

其中 B_2 、 B_3 分别称做第二、第三维里系数，它们与气体的种类和温度有关。 $V_m \rightarrow \infty$ 或 $p \rightarrow 0$ 时，则气体的行为趋于理想气体。

最常见的Virial方程 $pV_m = RT + bp$

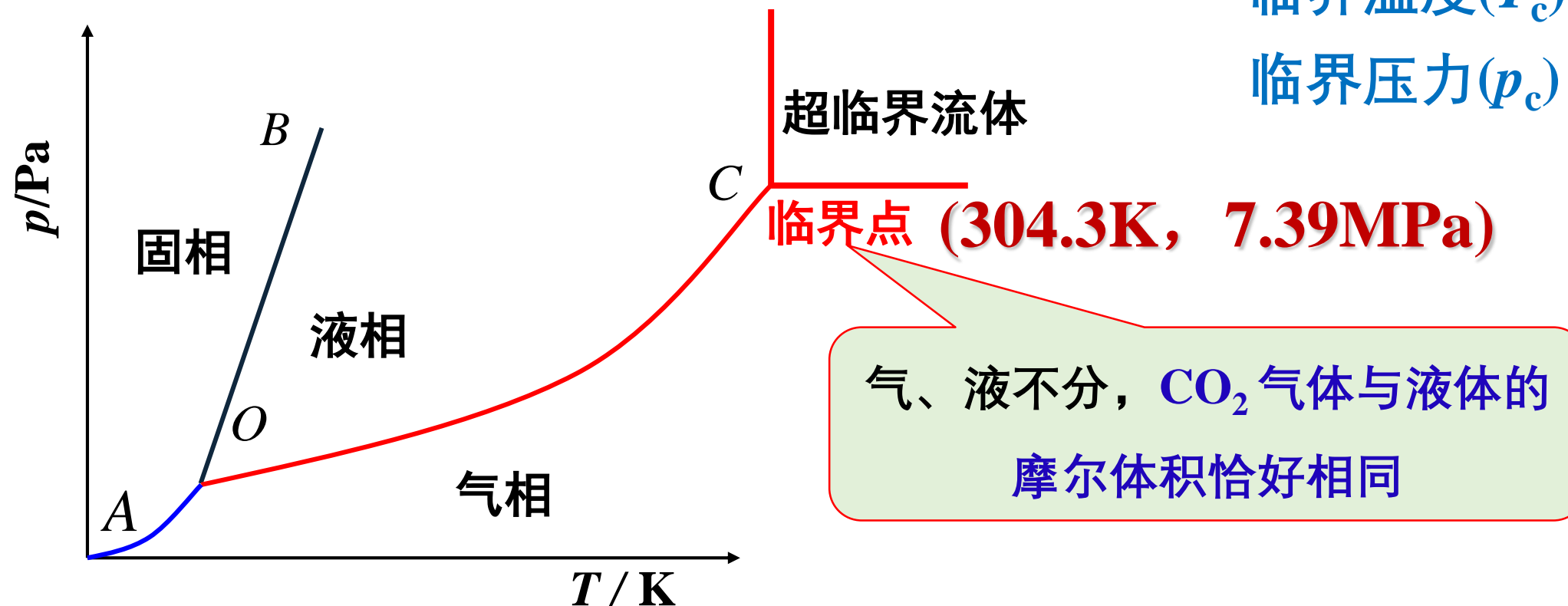
$$p(V_m - b) = RT \quad (1.21)$$

4. 临界状态 (critical state) P48-49

对于 $ig.$ ，无论压力增加多大，都不能使它液化（无分子间作用力）。

但对于 $rg.$ ， $p > p_s$ 时，可以使气体液化（有分子间作用力）。

1869 年Andrew(安德鲁)—— CO_2 相图



实际气体的等温线和液化过程 P49

等温线分三段

ai段：气体体积随压力的增加而减少

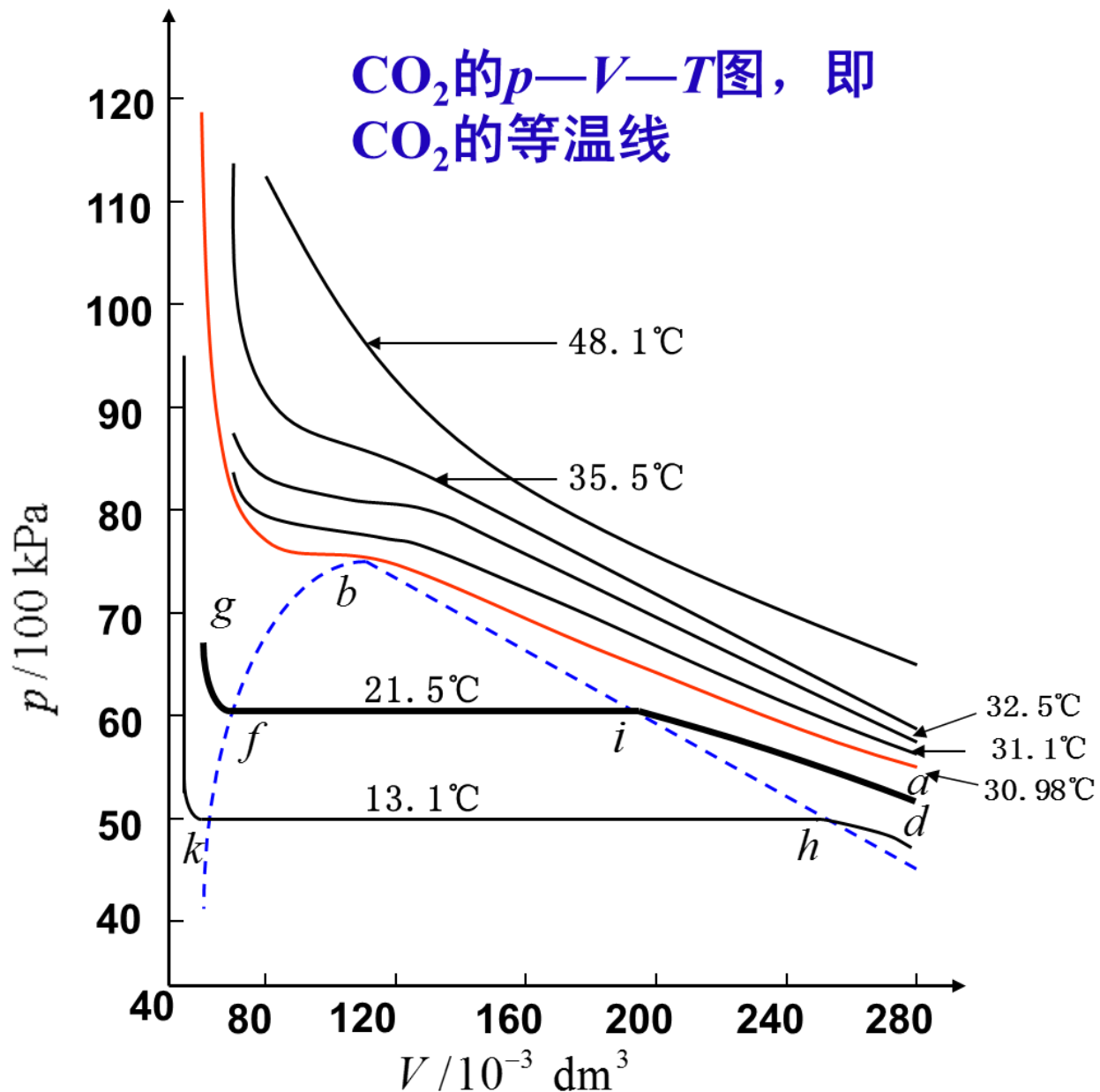
i 点 CO_2 开始液化

if 气液两相平衡

f 点 CO_2 全部液化

fg 继续加压，液体p-V 沿fg变化

b 点 等温线的水平部分缩成一点b，
拐点出现，在此温度以上，无论多大
压力， CO_2 不能液化。



临界参数 (critical parameters) :

临界温度 T_c : 是气体能够液化的最高温度, 在临界温度以上无论用多大压力进行等温压缩都不能使气体液化。

临界压力 p_c : 临界温度时气体液化所需的最小压力。

临界摩尔体积 $V_{c,m}$: 临界状态所对应的摩尔体积。

在临界状态, 气体与液体的性质完全相同。

表 1.4 临界点的 p, V, T 值

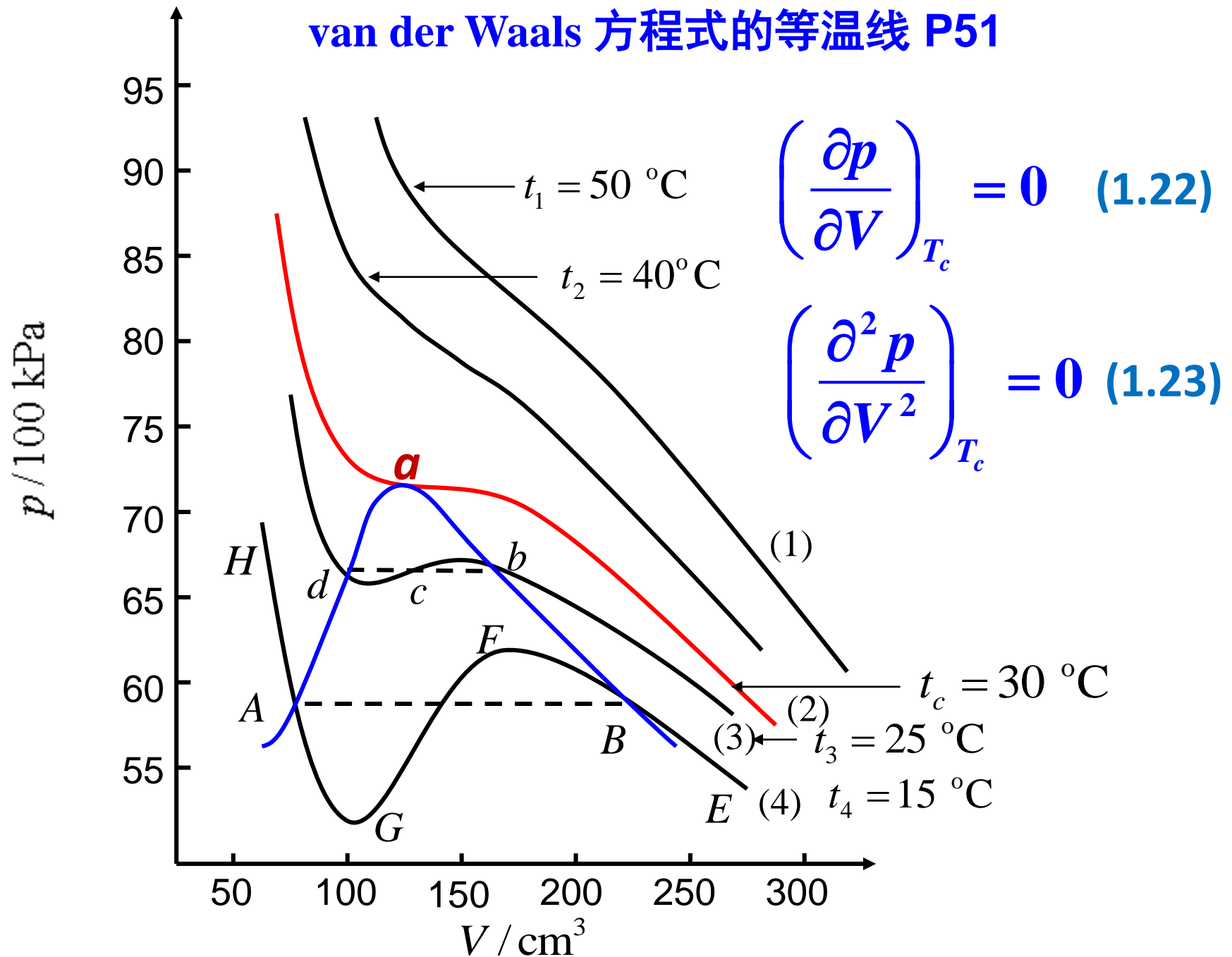
气 体	$p_c / (10^{-3} \text{ kPa})$	$V_c / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c / K
H ₂	12.17	0.0650	33.23
He	2.29	0.0576	5.3
CH ₄	46.2	0.0988	190.2
NH ₃	113.0	0.0724	405.6
H ₂ O	220.6	0.0450	647.2
CO	35.5	0.0900	134.0
N ₂	33.9	0.0900	126.1
O ₂	50.3	0.0744	153.4
CH ₃ OH	79.5	0.1177	513.1
Ar	48.6	0.0771	150.7
CO ₂	73.9	0.0957	304.3
n-C ₅ H ₁₂	33.4	0.3102	470.3
C ₆ H ₆	48.5	0.2564	561.6

P50

若满足范氏方程，则

$$Z_c = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8} \approx 0.375$$

van der Waals 方程式的等温线 P51



van der Waals 方程式 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

临界点是极大点、极小点和转折点三点合一，有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.22) \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \\ p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_c = \frac{8a}{27Rb} \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ V_{c,m} = 3b \\ R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{c,m}}{T_c} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \\ b = \frac{RT_c}{8p_c} \\ \frac{RT_c}{p_c V_{c,m}} = \frac{8}{3} \end{array} \right.$$

5. 对比状态和对比状态定律 P53

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{c,m}}{T_c}$$

代入 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

$$\left(p + \frac{3p_c V_{c,m}^2}{V_m^2} \right) \left(V_m - \frac{V_{m,c}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{c,m}}{T_c} T \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{p}{p_c} + 3 \left(\frac{V_{c,m}}{V_m} \right)^2 \right) \left(\frac{V_m}{V_{c,m}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (1.25)$$

5. 对比状态和对比状态定律 P53

$$\left(\frac{p}{p_c} + 3 \left(\frac{V_{c,m}}{V_m} \right)^2 \right) \left(\frac{V_m}{V_{c,m}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (1.25)$$

定义:

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad (1.26) \quad \beta = \frac{V_m}{V_{c,m}} \quad (1.27) \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1.28)$$

代入上式, 得van der Waals 对比状态方程

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau \quad (1.29) \quad \text{普适化方程}$$

气体只要具有相同的 T_c 和 p_c , 就有相同的 V_c , 称这些物质处在相同的**对比状态**。进一步的实验表明, 许多物质, 当它们**处于相同的对比状态时便具有相近的物性**, 如热容、粘度、折射率、膨胀系数等, 这个定律就叫做**对比状态原理**。

6. 压缩因子图——实际气体的有关计算 P54

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV_m}{RT} \quad \text{代入对比参数可得:}$$

$$Z = \frac{(\pi p_c)(\beta V_{c,m})}{R(\tau T_c)} = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = Z_c \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} \quad (1.30)$$

Z_c : Critical compression factor

$$\therefore Z = f(Z_c, \pi, \tau)$$

若满足范氏方程, 则 $R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{c,m}}{T_c} \Rightarrow Z_c = \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1.31)$

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8} \approx 0.375 \quad (1.31)$$

实验表明：

Ne	Ar	CH ₄	CF ₄	O ₂	N ₂	CO
0.31	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30

$\therefore Z_c \approx \text{const.}$ 于是 $Z = f(\pi, \tau)$

处在相同对比状态的各种气体不仅有相近的物性，而且有相同的压缩因子。于是许多人测定Z，结果确是如此。将测量结果绘制成图——压缩因子图。

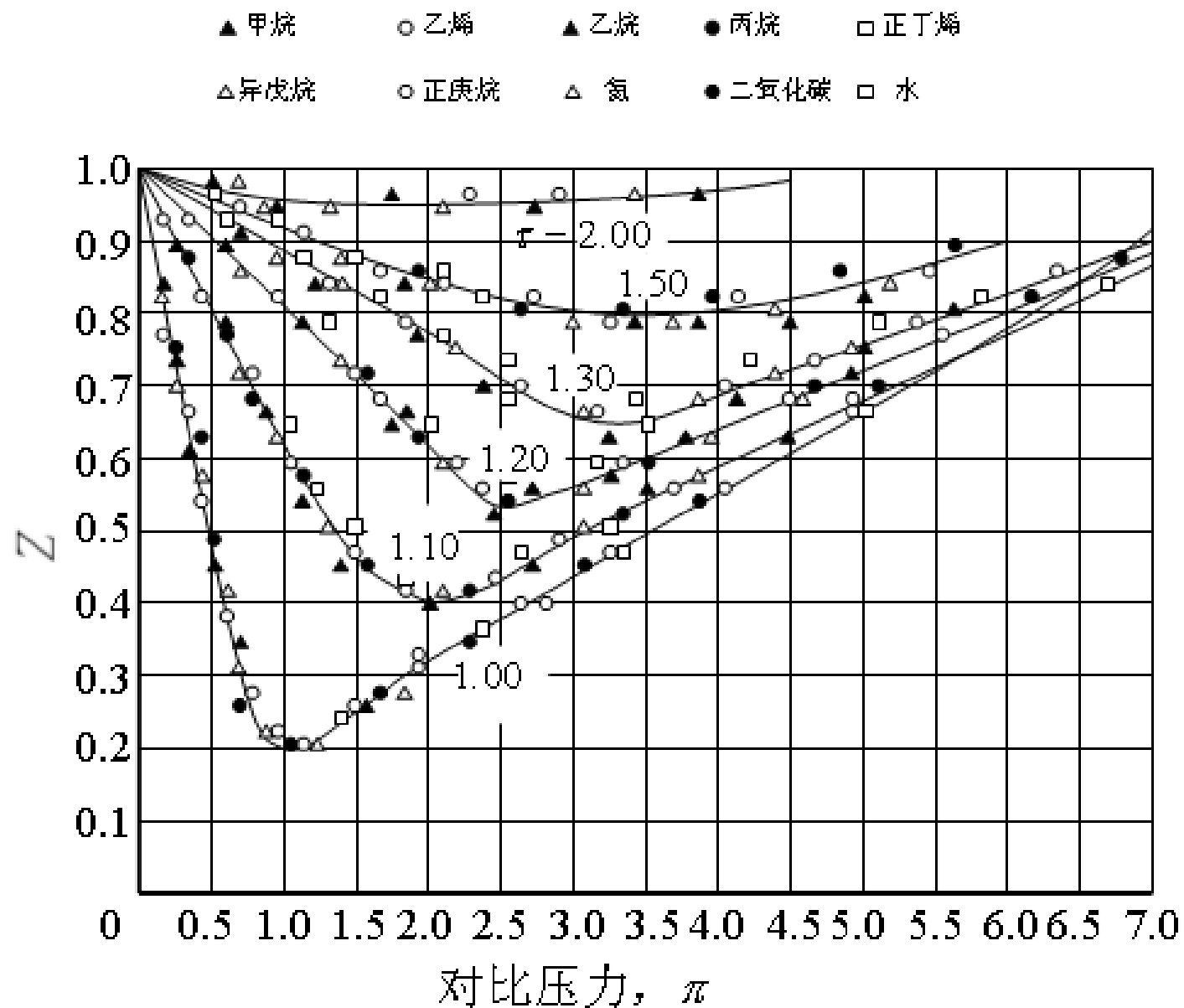
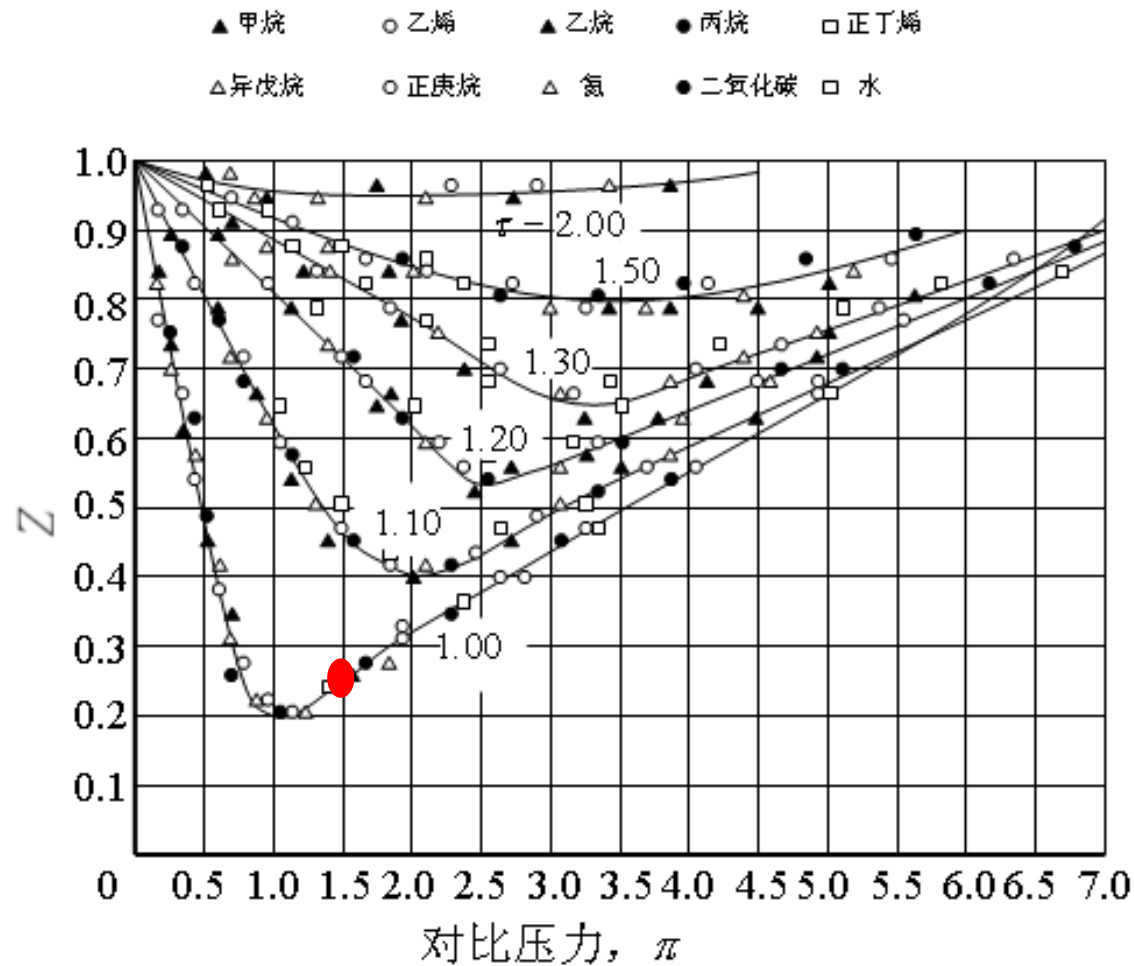


图1.20 不同对比温度下的压缩因子图

【例2】 计算 CO_2 (304K, 11.09MPa), $V_m = ?$ 已知 $T_c = 304\text{K}$, $p_c = 7.397\text{ MPa}$



Chap01 气体

作业： P60-61 习题4, 12, 13, 18

物化学习交流**QQ**群:

782550788



群名称:Sun18级物化学习交流

群 号:782550788

微课学习群 (3298923) :



请还未入群的尽快加入!