



廣東工業大學
GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

高等工程热力学

4. 实际气体状 态方程

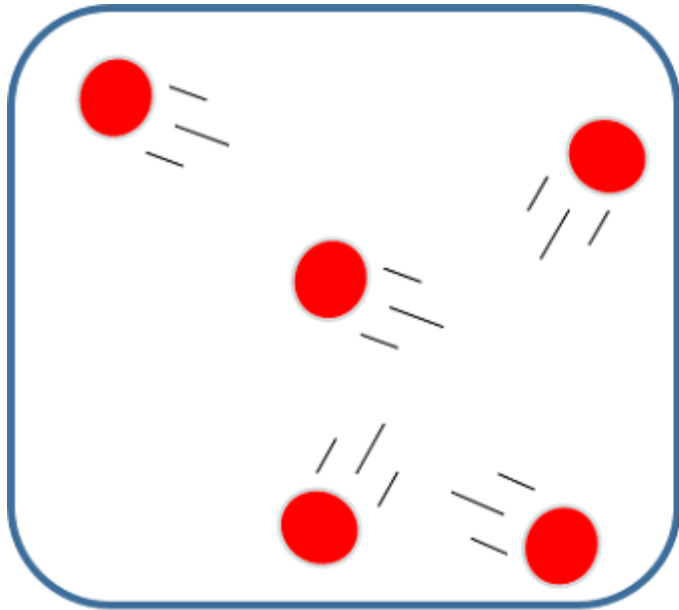
为什么研究状态方程？

$$f(p, v, T) = 0$$

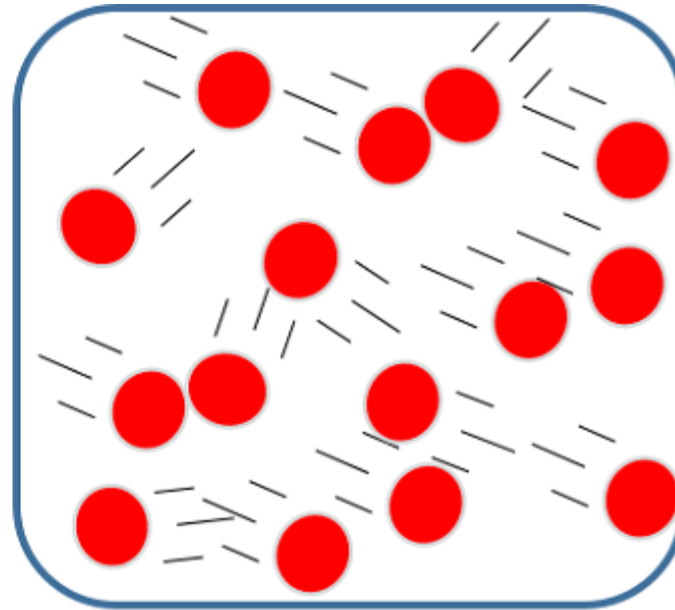
热力学微分关系式，建立了各热力学参数与状态方程的关系，只要已知某物质的状态方程，其它参数均可求出。

问题归结于如何建立物质的状态方程。

Ideal gas



Non-ideal gas



可近似看成理想气体： high T , low P

实际气体对理想气体性质的偏离

理想气体两个假定： $Z = 1$

(1) 分子不占有体积

(2) 分子之间没有作用力

$$pv = RT$$

实际气体 $pv \neq RT$ $Z \neq 1$

为反映实际气体与理想气体的偏离程度
定义压缩因子 **Compressibility factor**

$$Z = \frac{pv}{RT}$$

压缩因子的物理意义

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{\frac{RT}{p}} = \frac{v(T, p)}{v_0(T, p)}$$

相同 T, p 下
理想气体
比容

$Z > 1$ $v > v_0$ 表明实际气体难于压缩

$Z < 1$ $v < v_0$ 表明实际气体易于压缩

Z （压缩因子）反映实际气体压缩性的大小，

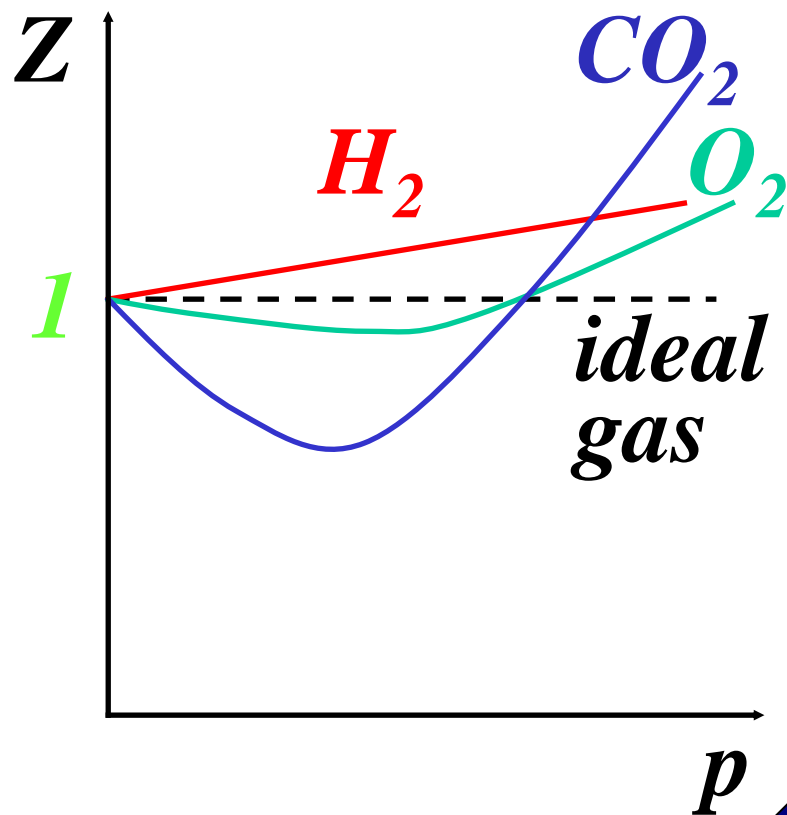
压缩性大小的原因

(1) 分子占有容积
，自由空间减少，
不利于压缩

(2) 分子间有吸引
力，易于压缩

关键看何为主要因素

取决于气体种类和状态



维里 (Virial) 方程

1901年，卡·昂尼斯 (K. Onnes) 提出

$$Z = f(T, p)$$

或 $Z = f(T, v)$

或 $Z = f(T, \rho)$

拉丁文“力”

形式的状态方程

主要思想考虑分子间作用力

维里方程的形式

一切气体 $p \rightarrow 0$ $Z = 1$

第三维里系数

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots$$

第二维里系数

$$= 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

$B, B', C, C', D, D', \dots$ 与温度有关的量

维里系数间的关系

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

$$B = B'RT$$

$$C = B'BR^2T^2 + C'R^2T^2$$

$$\begin{aligned} Z = 1 + & \frac{B'RT}{v} + \frac{B'BR^2T^2 + C'R^2T^2}{v^2} \\ & + \frac{B'CRT + 2BC'R^2T^2 + D'R^3T^3}{v^3} + \dots \end{aligned}$$

维里系数的物理意义

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

理论上维里方程适合于任何工质，级数越多，精度越高，系数由实验数据拟合。

→ 作用递减

需要多少精度，就从某处截断。

三个分子间作用力

四个分子间作用力

截断型维里方程

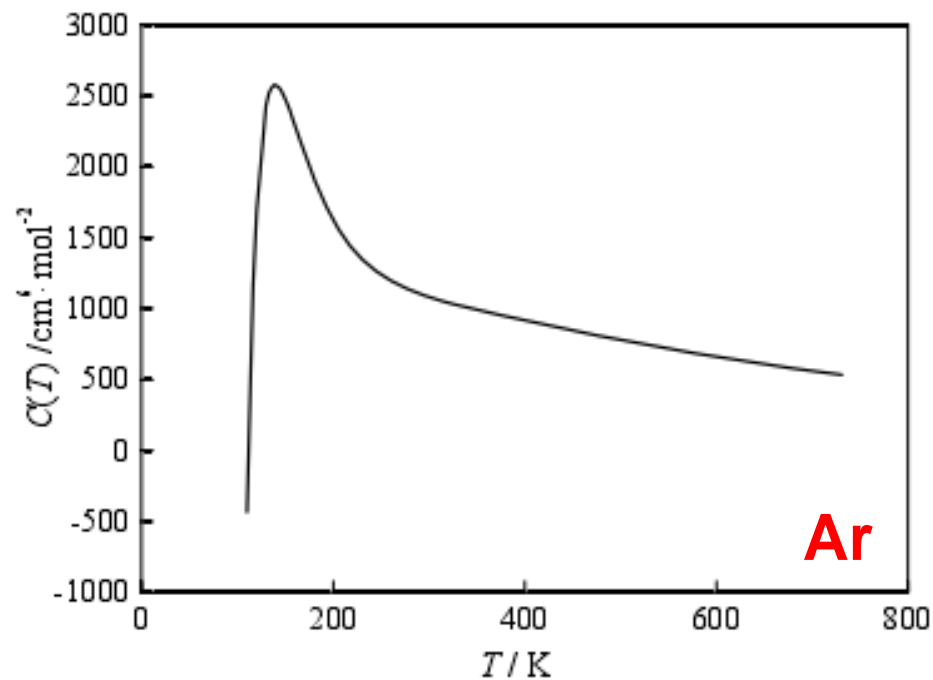
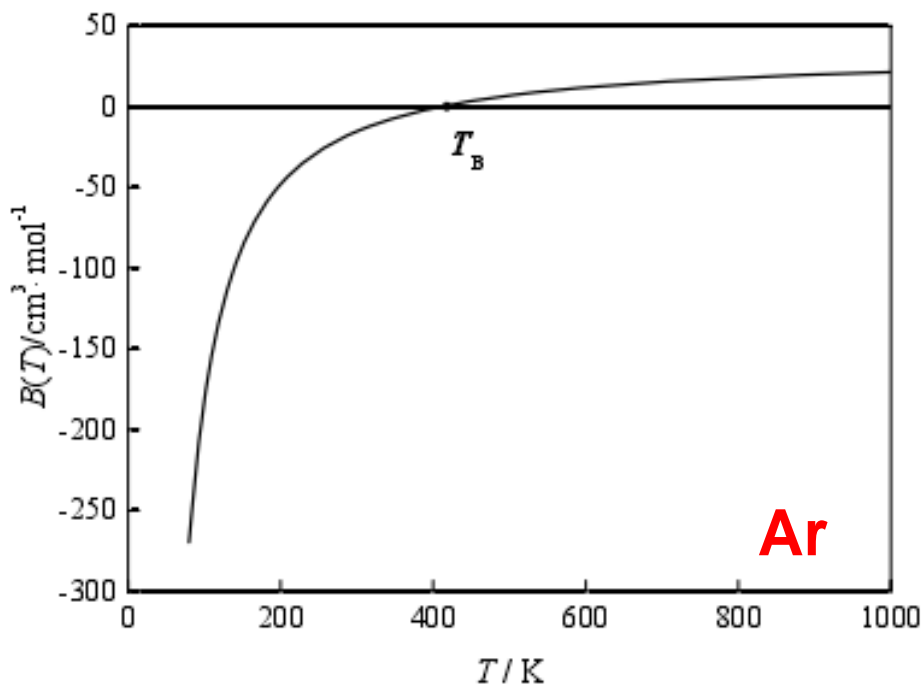
一般情况

当 $\rho < \frac{1}{2} \rho_c$ $\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 + B' p \\ Z = 1 + \frac{B}{v} \end{array} \right.$

当 $\frac{1}{2} \rho_c < \rho < \rho_c$ $\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 + B' p + C' p^2 \\ Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \end{array} \right.$

维里方程的**优点**：(1)物理意义明确，
(2)实验曲线拟合容易。

临界温度： -122.4°C (150.7 K)； 临界压力： 4864 kPa
临界密度： 530.7 kg/m^3



第二维里系数在低温区具有很大的负值，但在高温区为很小的正值，若无限高温时流体接近理想气体性质从而 $B(T)$ 趋近于零；

第三维里系数在临界点附近具有一个正的峰值，随着温度降低， $C(T)$ 迅速减小，在低温区变为负值，而随着温度升高， $C(T)$ 一直为正并平缓趋近于零。

经验性状态方程

几百种状态方程

范围广，精度差

范围窄，精度高

提出最早，影响最大：范德瓦尔斯方程

Van der Waals equation

1873年提出，从理想气体假设的修正出发

二常数半经验方程

- 范德瓦尔斯方程
- RK方程 (1949年瑞里奇-广)
- RKS方程
- RKS的其他形式
- PR方程

范德瓦尔斯状态方程

理想气体

$$p = \frac{RT}{v}$$

(1) 分子本身有**体积**，自由空间减小，同温下增加碰撞壁面的机会，压力上升

$$p = \frac{RT}{v - b}$$

(2) 分子间有**吸引力**，减少对壁面的压力

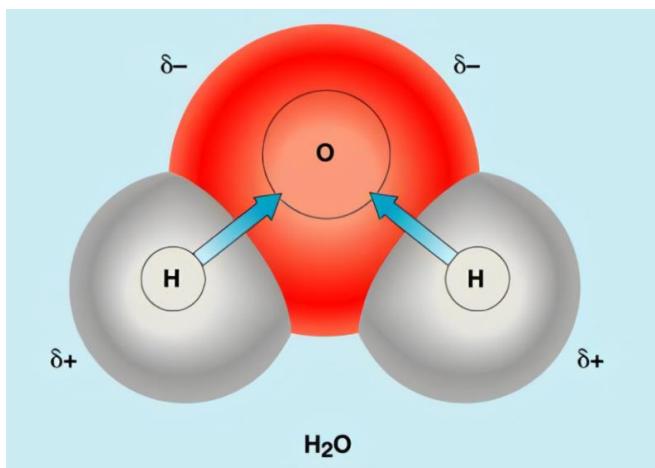
$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

吸引力 $\propto \rho^2$

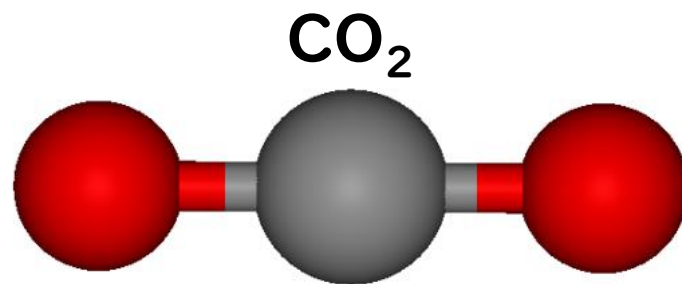
范德瓦尔斯方程

范德瓦尔斯引力

极性分子/非极性分子：电荷分布的均匀性、对称性



正负电荷中心不重合



正负电荷中心重合

分子**极性大小**：两个带电荷 $-\delta$ 和 $+\delta$ 的电荷相距 l 时，**偶极矩** μ

$$\mu = q \times l$$

范德瓦尔斯引力

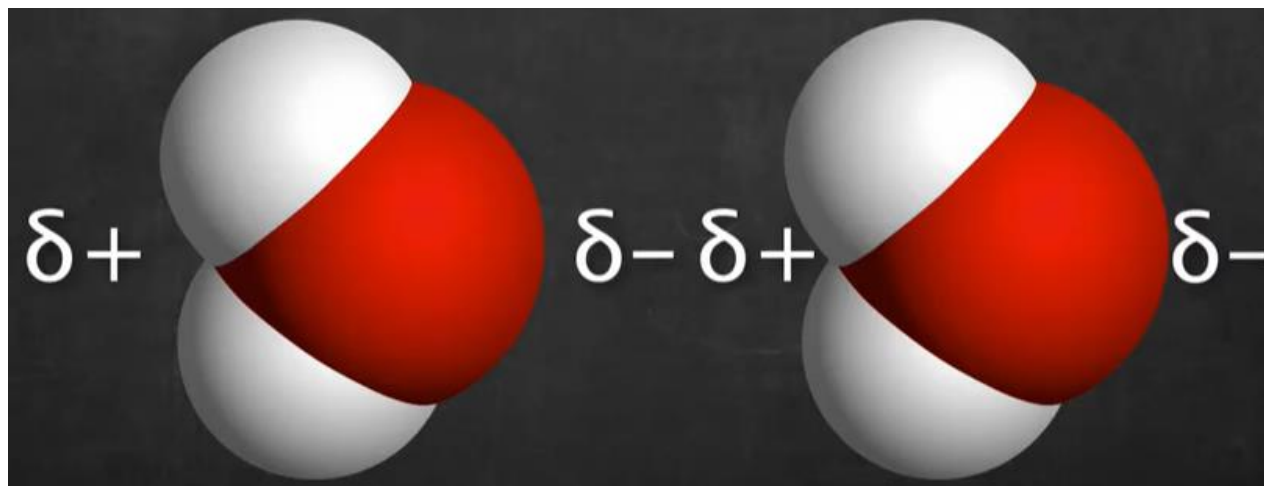
Dipole Moments of Molecules (in Debye Units: 1 D = 3.336×10^{-30} C·m)

Molecules

Alkanes	0^b	H ₂ O	1.85 ^c
C ₆ H ₆ (benzene)	0^d	C _n H _{2n+1} OH (alcohols)	1.7
CCl ₄	0	C ₆ H ₁₁ OH (cyclohexanol)	1.7
CO ₂	0^e	OMCTS ^f	0.42
CO	0.11	CH ₃ COOH (acetic acid)	1.7
CHCl ₃ (chloroform)	1.06	C ₂ H ₄ O (ethylene oxide)	1.9
HCl	1.08	CH ₃ COCH ₃ (acetone)	2.9
HF	1.91 ^c	HCONH ₂ (formamide)	3.7 ^c
NH ₃	1.47	C ₆ H ₅ OH (phenol)	1.5
CH ₃ Cl	1.87	C ₆ H ₅ NH ₂ (aniline)	1.5
NaCl	8.5	C ₆ H ₅ Cl (chlorobenzene)	1.8
CsCl	10.4	C ₆ H ₅ NO ₂ (nitrobenzene)	4.2

Reference: Intermolecular and Surface Forces (Third Edition), Jacob N. Israelachvili

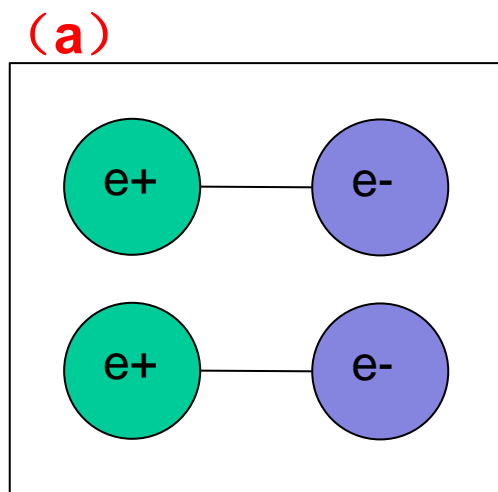
范德瓦尔斯引力



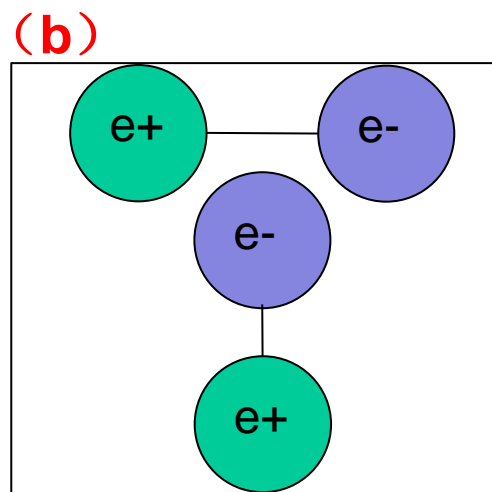
- (1) 取向力 (Keesom力, dipole-dipole force)
- (2) 诱导力 (Debye力, dipole-induced dipole force)
- (3) 色散力 (London力, dispersion force)

(1) 取向力 (Keesom力)

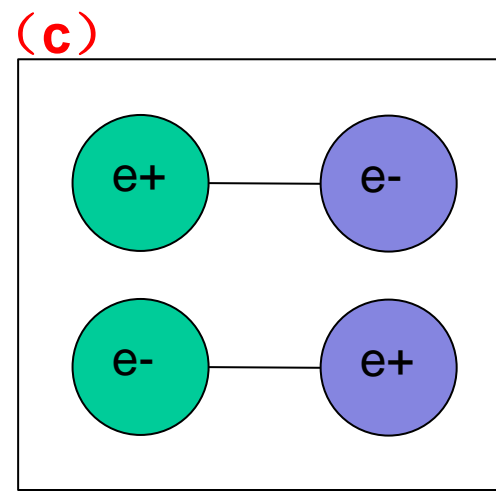
偶极-偶极相互作用 (dipole-dipole force)



相互排斥



无相互作用



强相互吸引

(1) 取向力 (Keesom力)

- 当两个偶极矩**方向相同**时，相互作用势能为负，并达到**最小值**；
- 当两个偶极矩**方向相反**时，势能为正，并达到**最大值**。
- 如果 μ_1 , μ_2 在各种相对方向出现的几率相同，则相互作用平均势能 $E_k = 0$ 。
- 按波尔茨曼分布定律，温度越低， μ_1 和 μ_2 在低势能的相对方向出现的可能性越大，因此对各种方向加和后，平均静电势能 $E_k \neq 0$ ，而是：

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6}$$

式中， r 为中心距， k 为波尔茨曼常数， ϵ_0 为真空介电常数。

(2)诱导力 (Debye力)

分子的电荷分布受到其他分子电场的影响，产生诱导极矩，**诱导偶极矩** μ 的平均值与分子所在位置的有效电场 F 成正比。

$$\mu = \alpha F \quad (7-2)$$

式中 α 为极化率，其值与温度无关。

- 永久偶极矩与被其诱导的偶极矩之间的相互作用，称为诱导作用。
- 诱导作用可发生在非极性分子和极性分子之间，也发生在极性分子之间。

不同分子间的诱导相互作用势能 E_D 为：

$$E_D = - \frac{(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)}{r^6}$$

(3) 色散力 (London力)

- 惰性气体分子间依然存在作用力；
- 极性分子考虑静电力和诱导力后，实验值仍然大

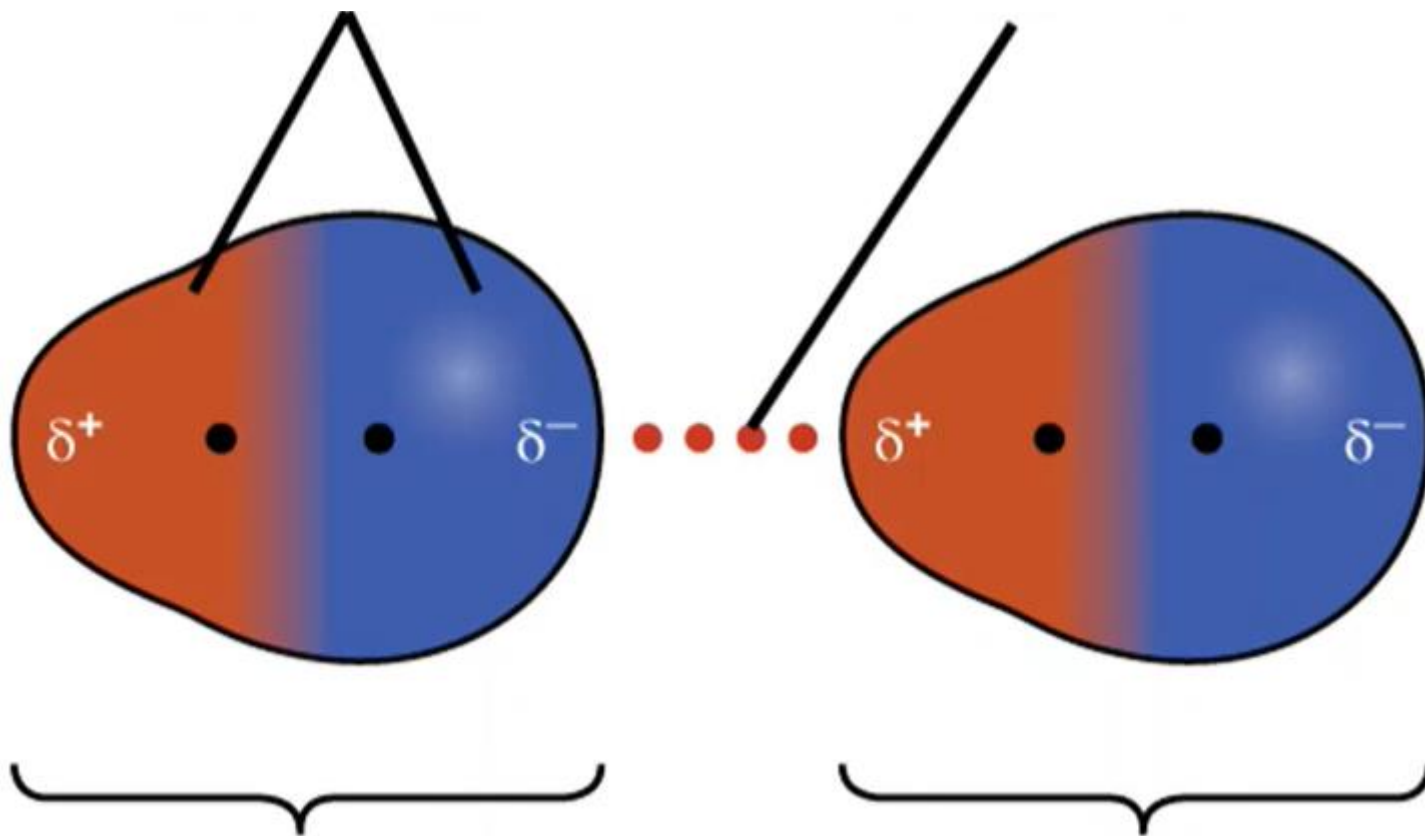
直观理解：对非极性分子（He、CO₂），时均偶极矩为零，但在任意一个瞬间，电子与原子核内质子不重合，即正负电荷中心不重合，原子内产生了一个瞬时偶极矩，该偶极矩的电场极化了周围的中性分子，使它内部产生一个诱导偶极矩，由此产生的偶极间相互作用称为色散作用

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

(3) 色散力 (London力)

任意瞬间分子内正
负电荷中心不重合

相互吸引



瞬间偶极

范德瓦尔斯引力

- 对于具有偶极矩和极化率的同类分子，三种相互作用势能之和为

$$E = E_K + E_D + E_L$$

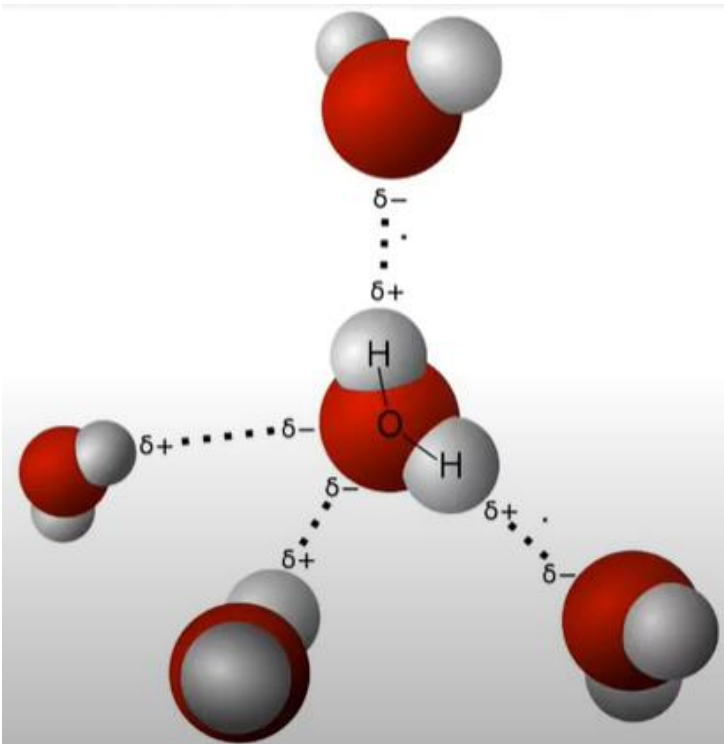
范得瓦尔斯引力的特征：

- 存在于分子和原子间的一种作用力；
- 它是引力，作用势能的数量级 $0.41868 \sim 4.1868 \text{ J/mol}$
- 范得瓦尔斯引力的作用范围是 $3 \sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}$
- 主要作用力是色散力，但对极性极强的分子，取向力占主导。

Induction, Orientation, and Dispersion Free Energy Contributions to the Total Van der Waals Energy in a Vacuum for Various Pairs of Molecules at 293K

Similar Molecules		Van der Waals Energy Coefficients C (10^{-79} J m ⁶)							Total VDW Energy C_{VDW}		Dispersion Energy Contribution to Total (Theoretical) (%)
		Electronic Polarizability $\frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0}$ (10^{-30} m ³)	Permanent Dipole Moment u (D) ^a	Ionization Potential $I = h\nu_1$ (eV) ^b	$\frac{C_{ind}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{C_{orient}}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{C_{disp}}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$	Theoretical Eq. (6.17)			
Interacting Molecules											
Ne–Ne	0.39	0	21.6	0	0	4	4	4	4	100	
CH ₄ –CH ₄	2.60	0	12.6	0	0	102	102	101	100	100	
HCl–HCl	2.63	1.08	12.7	6	11	106	123	157	86	86	
HBr–HBr	3.61	0.78	11.6	4	3	182	189	207	96	96	
HI–HI	5.44	0.38	10.4	2	0.2	370	372	350	99	99	
CH ₃ Cl–CH ₃ Cl	4.56	1.87	11.3	32	101	282	415	509	68	68	
NH ₃ –NH ₃	2.26	1.47	10.2	10	38	63	111	162	57	57	
H ₂ O–H ₂ O	1.48	1.85	12.6	10	96	33	139	175	24	24	
Dissimilar Molecules				$\frac{u_1^2\alpha_{02} + u_2^2\alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{u_1^2u_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2(\nu_1 + \nu_2)}$					
Ne–CH ₄				0	0	19	19 ^c	—	100	100	
HCl–HI				7	1	197	205	—	96	96	
H ₂ O–Ne				1	0	11	12	—	92	92	
H ₂ O–CH ₄				9	0	58	67	—	87	87	

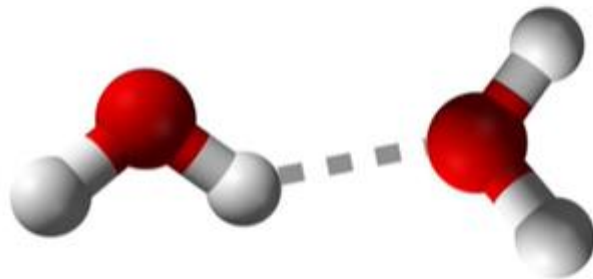
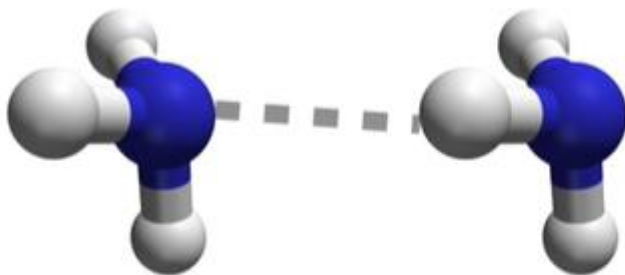
2. 氢键



水的四面体结构

氢原子可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子相结合。对 H-X 的分子，与 Y 的氢键强弱，与 X 及 Y 的电负性有关，电负性大，氢键越强，还与 Y 的半径有关。半径越小越能接近，氢键越强。

一些典型氢键



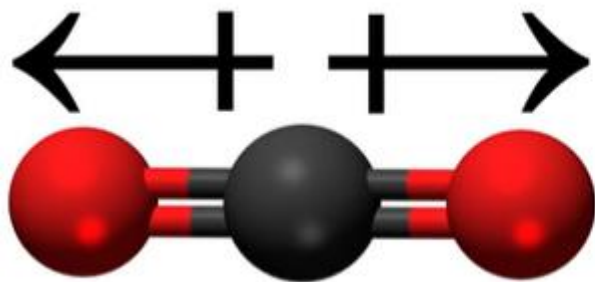
3. 相斥力

分子距离很小时产生相斥作用，当电子云相互渗透时，电子总电荷有相斥作用，核荷间也有相斥作用。

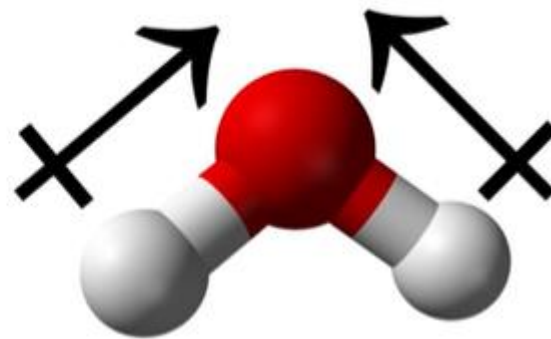
二、实际气体的区分

实际气体的种类：

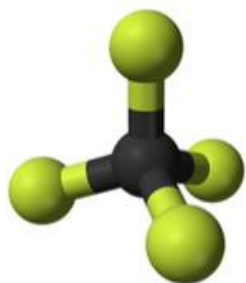
- 极性气体：极性分子组成的气体，如：水蒸气、氨、部分氟里昂气体等，静电力较大。
- 非极性气体：非极性分子组成的气体，如：重的惰性气体等，主要是色散力。
- 量子气体：分子量很小的轻气体，如：氢、轻的惰性气体等，由于气体分子占据的能级数很少，能量变化是离散型而不是连续型。



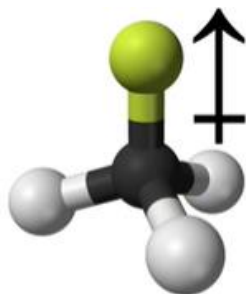
CO₂
nonpolar



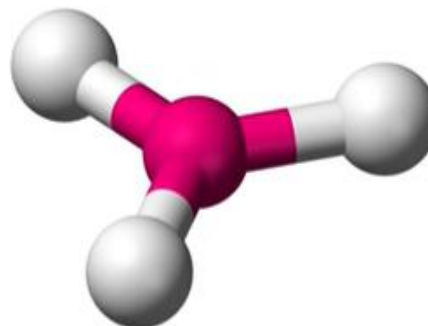
H₂O
polar



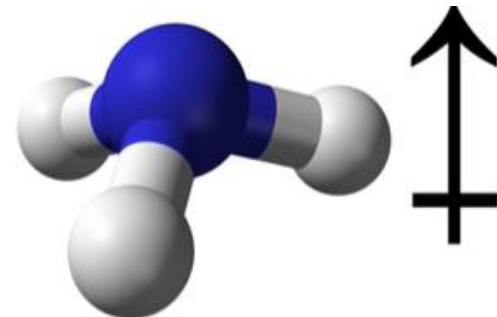
nonpolar



polar



nonpolar



polar

流体极性判别式（匹察（Pitzer）提出）

$$\mu_r = \frac{\mu^4 p_c^2}{T_c^4} \quad (7-3)$$

μ 为偶极矩； p_c , T_c 分别为临界压力和临界温度

非极性流体： $\mu_r = 0$

微极性流体： $\mu_r \leq 0.5 \times 10^{-6}$

强极性流体： $\mu_r > 0.5 \times 10^{-6}$

标准流体：非极性流体和微极性流体

举例

非极性流体: $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$

微极性流体: $NO, NO_2, CO, N_2, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$

强极性流体: $H_2O, NH_3, C_2H_5OH, SO_2, R_{142}$

范德瓦尔斯状态方程定性分析

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

范德瓦尔斯方程

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

在 (p, T) 下, v 有三个根

- 一个实根, 两个虚根
- 三个不等实根
- 三个相等实根

范德瓦尔斯状态方程定性分析

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

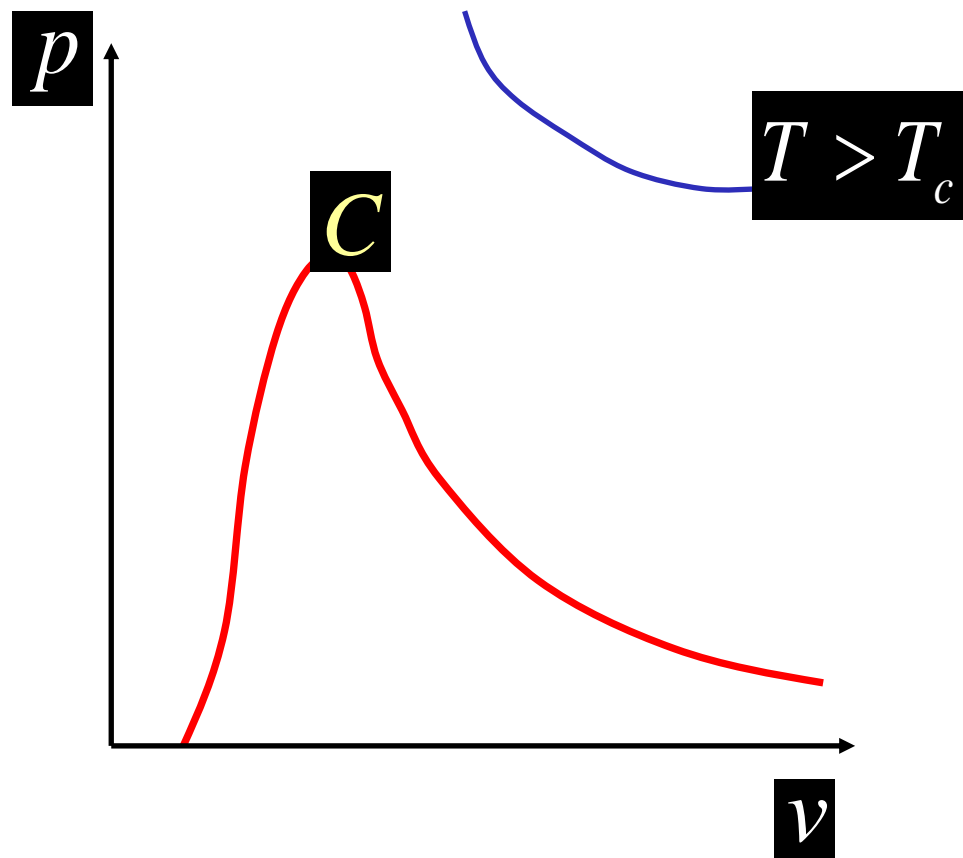
范德瓦尔斯方程

1、高温时 $T > T_C$ $\frac{a}{v^2}$ 项可忽略

$p(v-b) = RT$ pv 图上 T 是双曲线

一个实根，两个虚根

实际气体的 $p-v$ 图



范德瓦尔斯状态方程定性分析

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

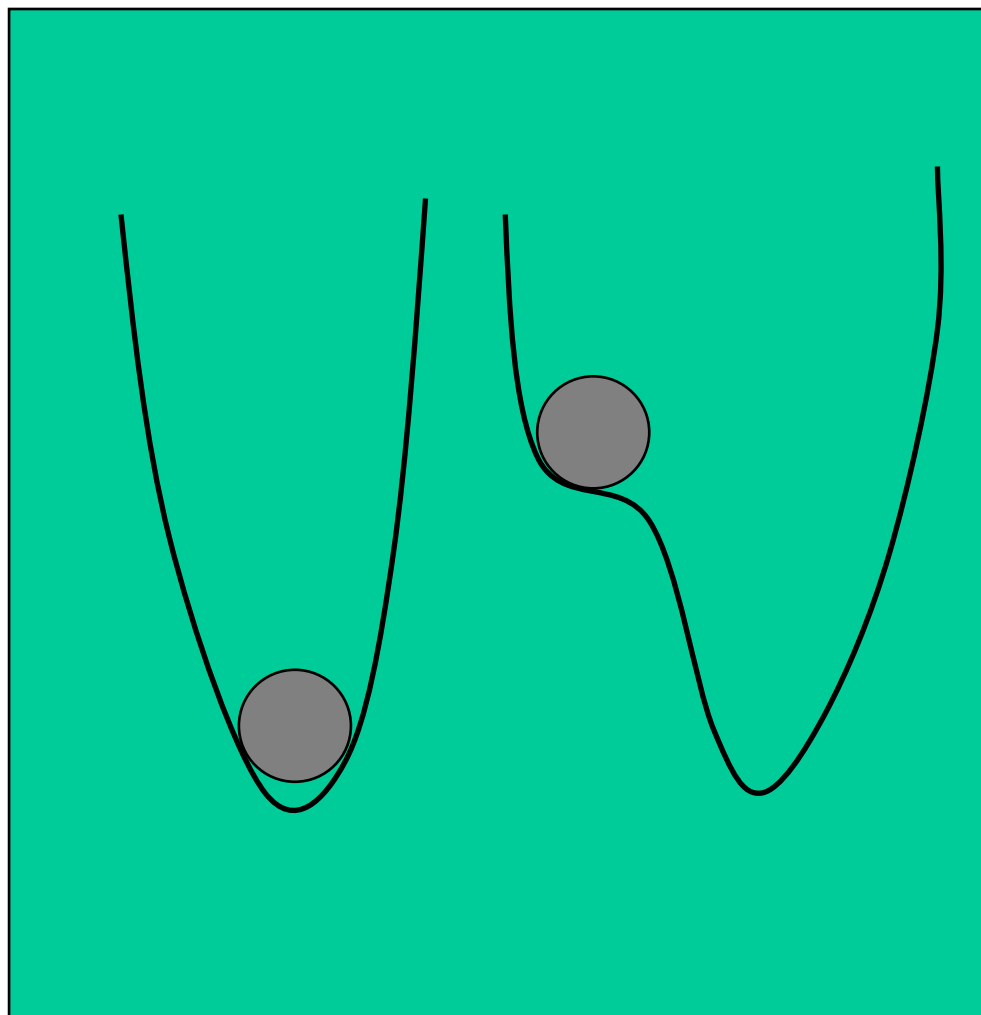
范德瓦尔斯方程

2、低温时

低温低压 $\frac{a}{v^2}$ ↓ T 是双曲线

低温高压 $\frac{a}{v^2}$ ↑ T 很陡

实际气体的 p - v 图



范方程的缺陷

AM: 亚稳定状态
过冷蒸气

$$T < T_s(p)$$

BN: 亚稳定状态
过热液体

$$T > T_s(p)$$

NM: 不存在

p ↑ v ↑

范德瓦尔斯状态方程定性分析

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

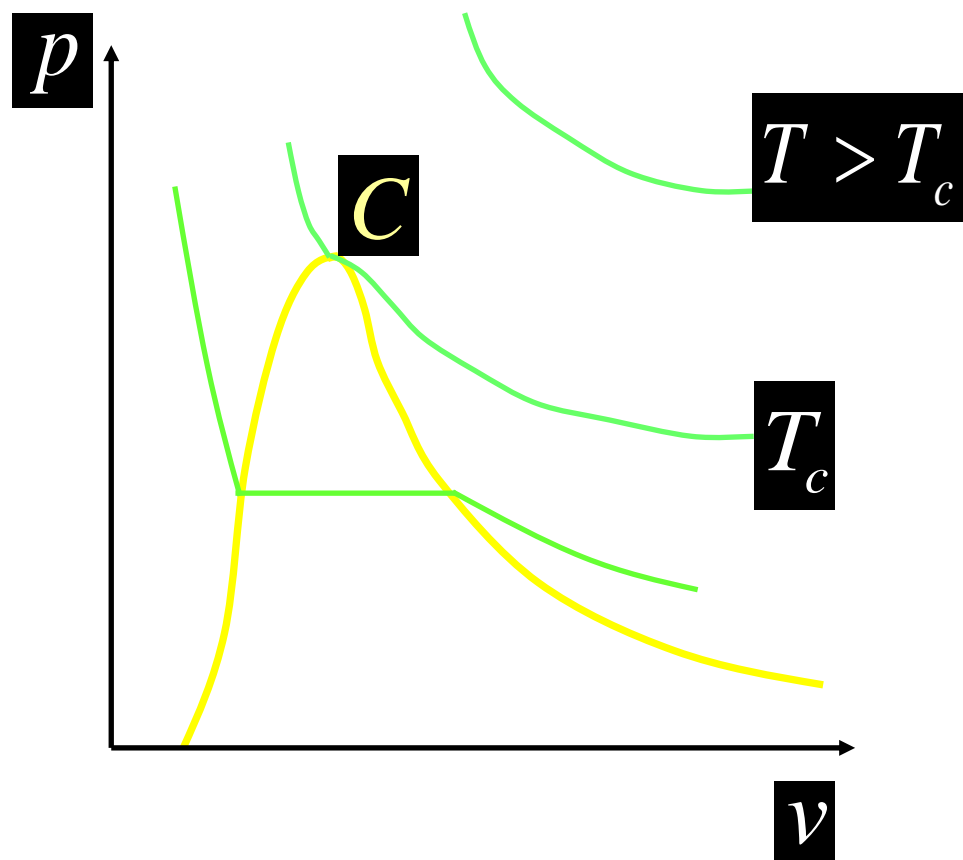
范德瓦尔斯方程

3、临界点C

① T 一个交点

三个相等实根

实际气体的 p - v 图



拐点

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0$$

范·德瓦尔斯方程 定量计算不准确

$$p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad \text{多数物质} \quad Z_c = 0.23$$

□ 0.29

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad v_c = 3b$$

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 p_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c}$$

不准确
实验确定
表10-1

C点压缩因子 $Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$

一些气体的临界参数与范德瓦尔斯常数

物质	T_c, K	$p_c, \times 10^5 Pa$	$V_{m,c}$ $m^3/kmol$	$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{R_M T_c}$	范德瓦尔斯常数	
					$a, 10^5 Pa \cdot \left(\frac{m^3}{kmol}\right)^2$	$b, m^3/kmol$
空气	133	37.7	0.0829	0.284	1.358	0.0364
一氧化碳	133	35.0	0.0928	0.294	1.463	0.0394
正丁烷	425.2	38.0	0.257	0.274	13.80	0.1196
氟里昂12	385	40.1	0.214	0.270	10.78	0.0998
甲烷	190.7	46.4	0.0991	0.290	2.285	0.0427
氮	126.2	33.9	0.0897	0.291	1.361	0.0385
乙烷	305.4	48.8	0.221	0.273	5.575	0.0650
丙烷	370	42.7	0.195	0.276	9.315	0.0900
二氧化硫	431	78.7	0.124	0.268	6.837	0.0568

测量值: 70.91E+05 Pa

例

已知: 体积为0.03m²容器中装有3.7kg、215K的CO

试用 (1) 理想气体状态方程; (2) 范德瓦尔斯状态方程计算气体压力

比容 $v = 0.03/3.7 = 0.00811 \text{ m}^3 / \text{kg}$; CO摩尔质量 28kg/kmol, 摩尔体积 0.227 m³/kmol。摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$

(1) 理想气体状态方程

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \times 215 \text{ K}}{0.227 \text{ m}^3 / \text{kmol}} = 78.7 \text{ E}+05 \text{ Pa}$$

(2) 范德瓦尔斯状态方程

$$a = 1.463 \text{ E}+05 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{kmol}^2$$

$$b = 0.0394 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P = 66.9 \text{ E}+05 \text{ Pa}$$

其它经验性状态方程

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$$

R-K方程

$$Z_c = 0.333$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

P-R方程

$$p = \sum_{i=1}^5 \left[A_i + B_i + C_i e^{(K,T/T_c)} \right] (v-b)^{-i}$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

影响最大

马丁-侯方程
浙大侯虞君

普遍化状态方程和对比态方程

上述经验性状态方程，不同物质的 a 和 b 不同，没有通用性。

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 p_c}$$

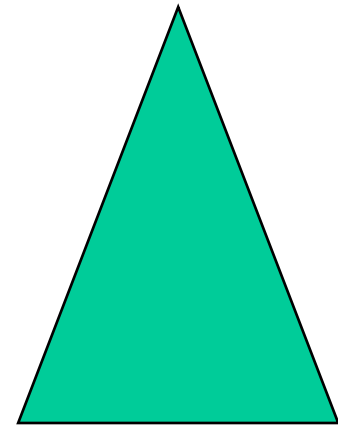
$$b = \frac{RT_c}{8 p_c}$$

a 和 b 的拟合需要足够的实验数据。

能不能找到一个普遍化的通用的状态方程，虽不太准，但能估算。

相似原理

角相似，形状相似



普遍化范德瓦尔斯状态方程

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$c p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \frac{c}{v_c}$$

$$\left(p + \frac{3p_c v_c^2}{v^2} \right) \left(v - \frac{1}{3} \right) = RT$$

与物质种类无关

$$p_c v_c \left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) \left(v_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \frac{a}{3v_c^2}$$

普遍化状态方程

发现各物质物性曲线相似

临界点C, 均有 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_C} = 0$ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0$

取 $p_r = \frac{p}{p_C}$ $v_r = \frac{v}{v_C}$ $T_r = \frac{T}{T_C}$

对比参数

用 p_r, v_r, T_r 建立方程, 有可能得到普遍化方程

对比态原理

Principle of Corresponding States

不同物质， p, T 相同， v 不同

可以满足同一个

$$f(p_r, v_r, T_r) = 0$$

若两个对比参数相等，另一个必相等

——→ 对比态原理

对比态方程

满足同一个对比态方程，称为热力学相似的物质。

对比态原理

$$f(p_r, v_r, T_r) = 0$$

$$v_r = f(p_r, T_r)$$

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{p_c V_c}{RT_c} \frac{p_r v_r}{T_r} = Z_c \frac{p_r v_r}{T_r}$$

$$\frac{Z}{Z_c} = f_1(p_r, T_r)$$

$$Z = f_2(p_r, T_r, Z_c)$$

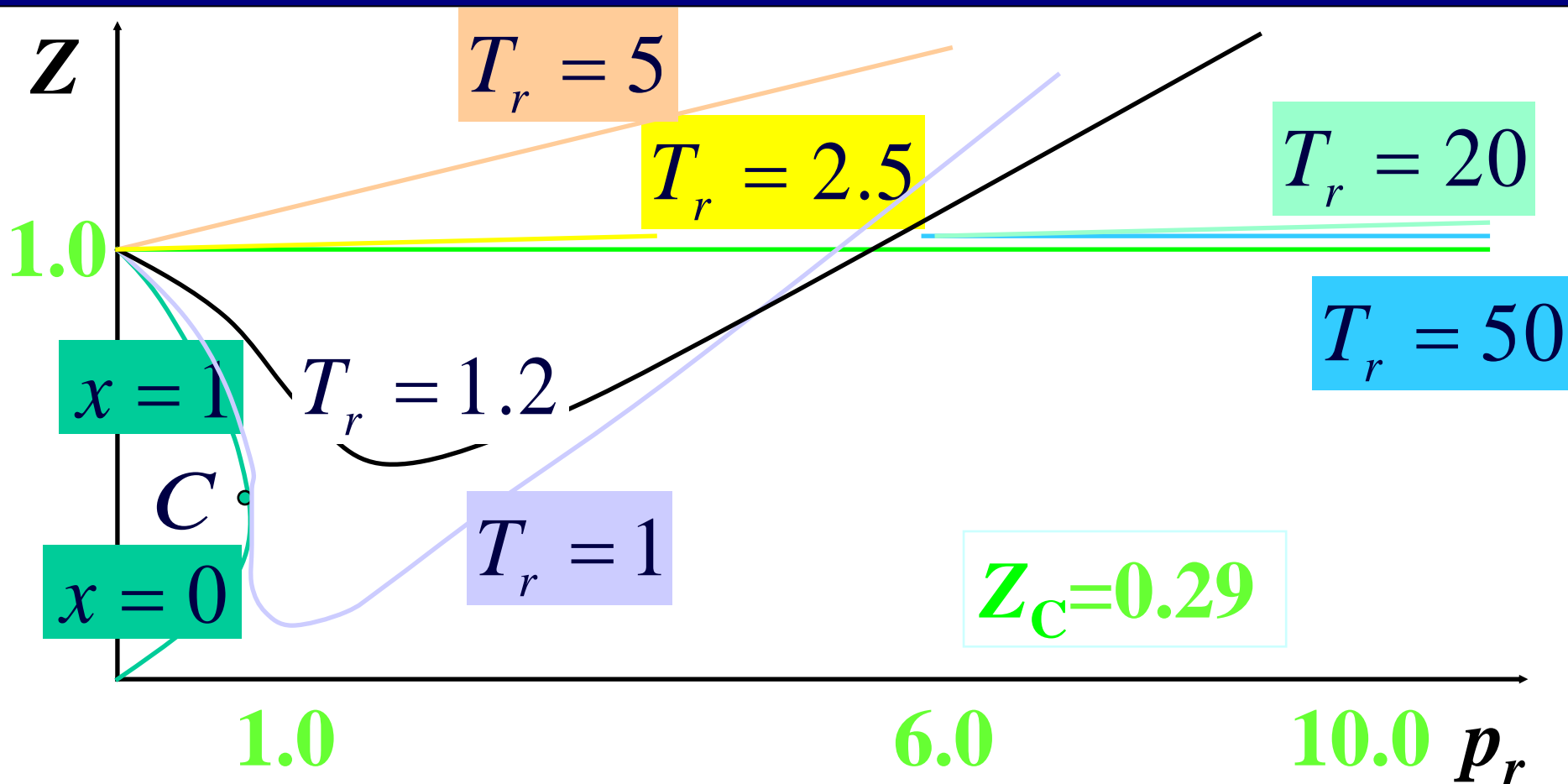
另一形式的对比态方程

大多数物质 $Z_c = 0.23 \sim 0.29$

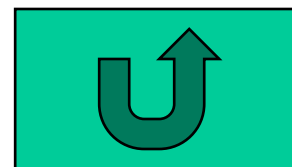
取 Z_c 为某常数

$$Z = f_3(p_r, T_r)$$

通用压缩因子图



由实验确定



通用压缩因子图的使用

已知某未知物质的 T_C, p_C, R

已知 $p, T \Rightarrow p_r, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow v$

已知 $v, T \Rightarrow$ 设 $p_1 \Rightarrow p_{r1}, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow p_1'$
再设 $p_2 \Rightarrow p_{r2}, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow p_2'$

已知 $v, p \Rightarrow$ 设 $T_1 \Rightarrow p_r, T_{r1} \Rightarrow Z \Rightarrow T_1'$
再设 $T_2 \Rightarrow p_r, T_{r2} \Rightarrow Z \Rightarrow T_2'$

多常数半经验方程

以上方程都不适用于
量子气体及强极性气体

- BWR方程
- L-K方程
- 马丁—侯方程

一、BWR方程

$$P = \frac{RT}{v} + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) \frac{1}{v^2} \\ + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c(1 + \gamma/v^2)}{T^2} \frac{1}{v^3} \ell^{-\gamma/v^2}$$

适用范围：烃类气体，非极性和轻微极性气体。
且 $\rho < 1.8\rho_c$ ，液相区及气液相平衡。

二、马丁—侯方程

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{A_2 + B_2T + C_2 \exp\left(-\frac{KT}{T_c}\right)}{(v-b)^2} + \frac{A_3 + B_3T + C_3 \exp\left(-\frac{KT}{TC}\right)}{(v-b)^3} + \frac{A_4}{(v-b)^4} + \frac{A_5 + B_5T + C_5 \exp\left(-\frac{KT}{TC}\right)}{(v-b)^5}$$

式中：K=5.475，共 $A_2, A_3, A_4, A_5, B_2, B_3, B_5, C_2, C_3, C_5, b$ 11个常数。

适用范围： H_2O ， NH_3 ，烃类，氟里昂气体。

总结

- L-K方程和BWR方程用于非极性和轻微极性气体容积计算，对于烃类，误差在以内，对于非烃气体，误差在2~3%以内。
- L-K方程和BWR方程用于在临界区附近及强极性流体、氢键流体气体容积计算，偏差增大。
- L-K方程和BWR方程还可用于液相性质及汽液相平衡性质。
- RKS, PR方程也可用于汽相、液相及相平衡，
- 对极性气体，可用马丁—侯方程。