

第一章 气体的pVT关系

广东工业大学轻化学院

纯理想
气体

气体的PVT关系

混合理
想气体

真实气体

PVT
相图
临界
参数

状态
方程

对应态
原理

纯理想气体

状态方程

摩尔气体常数

理想气体模型

分子运动论

$$pV = \text{常数}$$

$$V/T = \text{常数}$$

$$V/n = \text{常数}$$

$$pV = nRT$$

变形

R

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_T / T$$
$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1. 分子间无相互作用；
2. 分子本身积可忽略

$$pV = \frac{2}{3} nL\bar{\epsilon}_t$$
$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

热力学性质

- 压力、体积、温度、密度、热力学能等。
- 压力、体积、温度是直接测量的基本性质。
- 联系压力、体积、温度之间关系的方程称为状态方程。

理想气体状态方程

- 波义尔定律： $pV = \text{常数}$ （ n, T 一定）
- 盖-吕萨克定律： $V/T = \text{常数}$ （ n, p 一定）
- 阿伏伽德罗定律： $V/n = \text{常数}$ （ T, p 一定）
- 摩尔气体常数： $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 理想气体状态方程 $pV_m = RT$

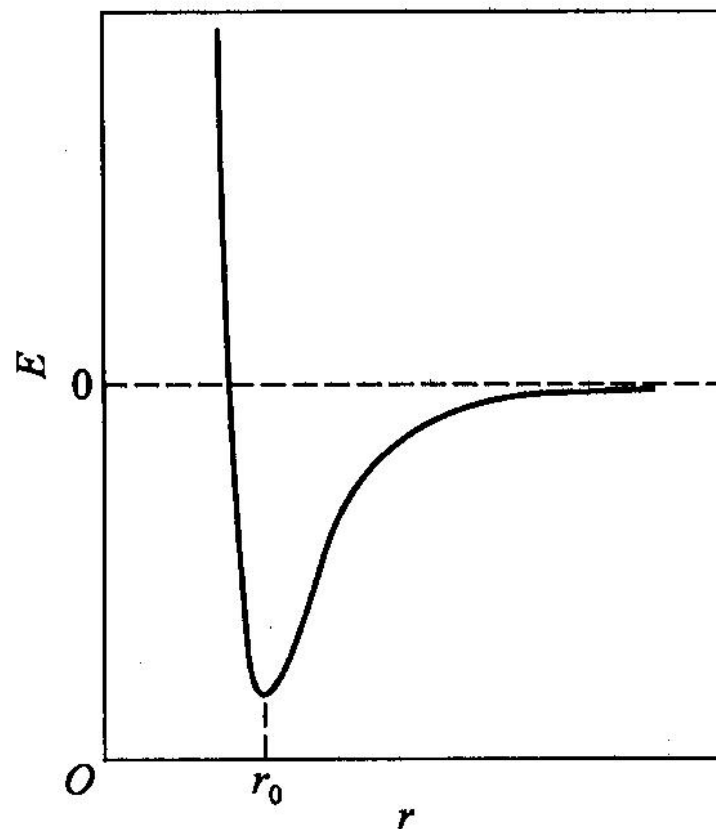
$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p = \frac{\rho \cdot RT}{M}$$

理想气体模型

1. 分子间力:

$$F = -\frac{dE(r)}{dr}$$

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$



理想气体模型

- 分子间无相互作用力；
- 分子本身不占有体积。
- 在任何温度、压力下均符合理想气体模型，或服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。

摩尔气体常数-R

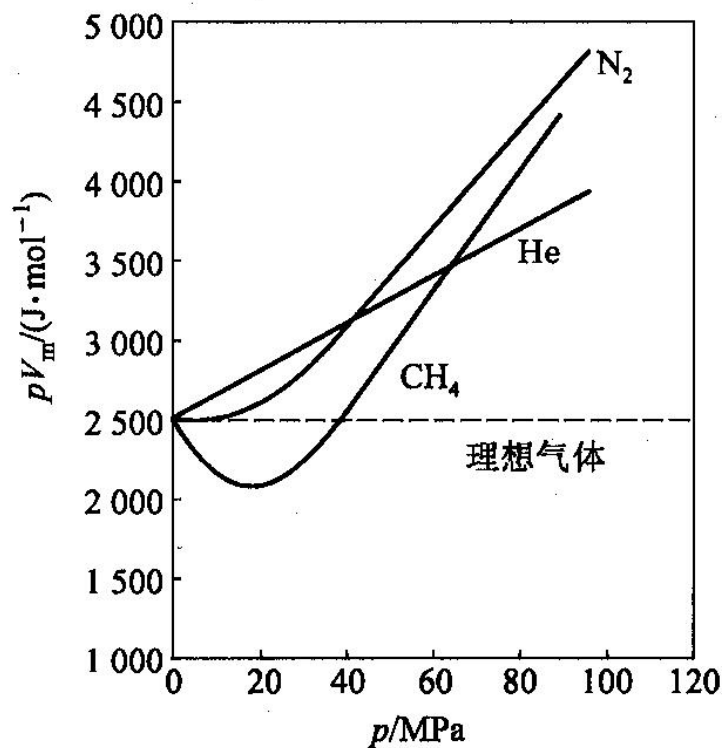
R的确定采用外推法进行，

恒温下

首先，测量不同压力对应的摩尔体积；

其次，将 pV_m 对 p 作图，外推到 $p \rightarrow 0$ 处，求出对应的 pV_m 值；

最后，按理想气体状态方程计算R值。



理想气体混合物

混合物组成

摩尔分数

质量分数

体积分数

混合物的摩尔质量

$$\bar{M}_{mix} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_B m_B}{\sum_B n_B}$$
$$\bar{M}_{mix} = \sum_B y_B M_B$$

混合物状态方程

$$pV = \left(\sum_B n_B \right) RT$$
$$pV = \frac{m}{\bar{M}_{mix}} RT$$

分压力和分体积

道尔顿定律

阿马加定律

分压力

任意气体

$$p_B = y_B p$$

理想气体

道尔顿定律

$$p_B = n_B RT / V$$

分体积

阿马加

$$V_B^* = n_B RT / p$$
$$V = \sum_B V_B^*$$

理想气体混合物的组成

(1) 摩尔分数 x 或 y

$$x_B (\text{或 } y_B) \xrightarrow{\text{def}} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

(2) 质量分数 w_B

$$w_B \xrightarrow{\text{def}} \frac{m_B}{\sum_A m_A}$$

(3) 体积分数 ϕ_B

$$\phi_B \xrightarrow{\text{def}} \frac{x_B V_{m,B}^*}{\sum_A x_A V_{m,A}^*} = \frac{V_B^*}{\sum_A V_A^*}$$

理想气体混合物的平均摩尔质量

混合物的平均摩尔质量定义为

$$\bar{M}_{mix} \xrightarrow{\text{def}} \frac{\sum m_B}{\sum n_B} = \frac{m}{n}$$

$$\bar{M}_{mix} = \frac{\sum m_B}{\sum n_B} = \frac{\sum n_B M_B}{n} = \sum_B y_B M_B$$

道尔顿定律

混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生压力的总和，即道尔顿定律。

$$p_B \xrightarrow{\text{def}} y_B p$$

$$p = \sum_B p_B$$

阿马加定律

低压下气体混合物的总体积等于各组分B在相同温度T及总压p条件下占有的体积之和。

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\sum_B n_B RT}{p} = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p} \right) = \sum_B V_B^*$$

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p}$$

$$V = \sum_B V_B^*$$

真实气体

液体的饱和蒸气压

沸点

临界参数与pV相图

状态方程

范德华方程

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

维里方程

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

对应态原理

压缩因子

对应原理

普遍化压缩因子图

液体的饱和蒸气压

密闭容器中，一定温度下，液体与其蒸气达到一种动态平衡，即液体蒸发速度与气体凝结速度相同。

将处于气-液平衡时的气体称为**饱和蒸气**，液体称为**饱和液体**，饱和蒸气所具有的压力称为**饱和蒸气压**。

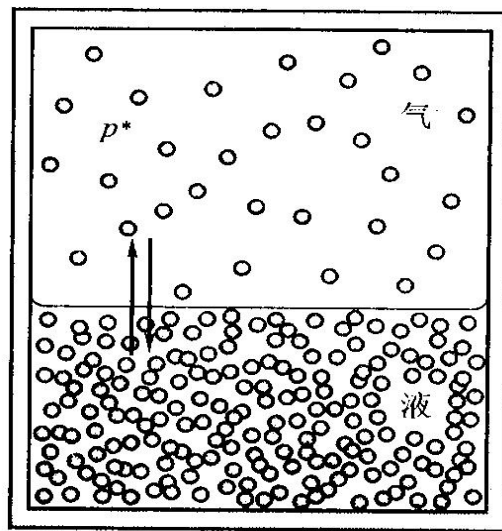


图 1.3.1 气 - 液平衡示意图

液体的饱和蒸气压、相对湿度

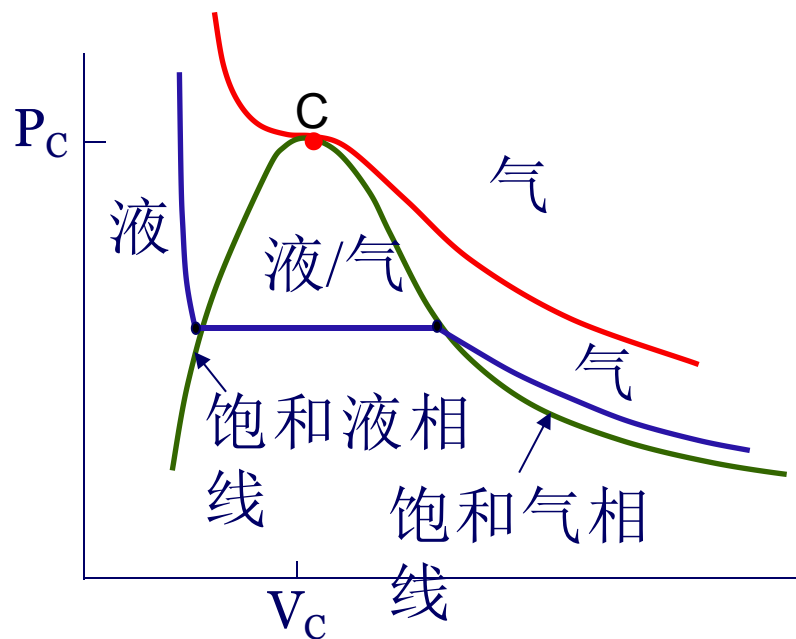
一般情况下，当外压不是很高时，纯物质的饱和不受其他气体存在的影响，只要这些气体不溶于该液体。例如，水在大气中的饱和蒸气压与它的单独存在于容器中时基本是一样的。

人们将大气中水蒸气的分压与同温度下水的饱和蒸气压之比称为**相对湿度**。

$$\text{相对湿度} = \frac{\text{空气中水蒸气分压}}{\text{同温度水的饱和蒸气压}} \%$$

临界参数

饱和液相线与饱和汽相线的交点即**临界点**。临界点处的热力学性质，如压力、温度、体积等称为**临界参数**，分别称为**临界压力**、**临界温度**、**临界体积**等。



德国科学家最近在对大西洋底一处高温热液喷口进行考察时发现，这个喷口附近的水温最高竟然达到 464°C ，这不仅是迄今为止人们在自然界发现温度最高的液体，也是第一次观察到自然状态下处于超临界状态的水。这是人类第一次在自然状态下观察到超临界状态水的存在，以前人们只能在实验室通过技术来达到水的超临界状态。

所谓超临界水，是指当气压和温度达到一定值时，因高温而膨胀的水的密度和因高压而被压缩的水蒸气的密度正好相同时的水。此时，水的液体和气体便没有区别，完全交融在一起，成为一种新的呈现高压高温状态的液体。安德里亚指出，超临界水具有两个显著的特性。一是具有极强的氧化能力，将需要处理的物质放入超临界水中，充入氧和过氧化氢，这种物质就会被氧化和水解。有的还能够发生自燃，在水中冒出火焰。另一个特性是可以与油等物质混合，具有较广泛的融合能力。这些特点使超临界水能够产生奇异功能。对于超临界状态水的研究非常有意义。目前世界上有许多国家都在进行超临界水的研究和开发利用，其中以德国和日本最为突出。德国开发出一种技术，可以利用超临界水对污染物进行处理。

波义尔温度

任何气体都有一个特殊的温度 T_B ，称为波义尔温度。在波义尔温度下 pV_m-p 等温线的斜率在压力趋于零时为零，故波义尔温度的定义为。

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

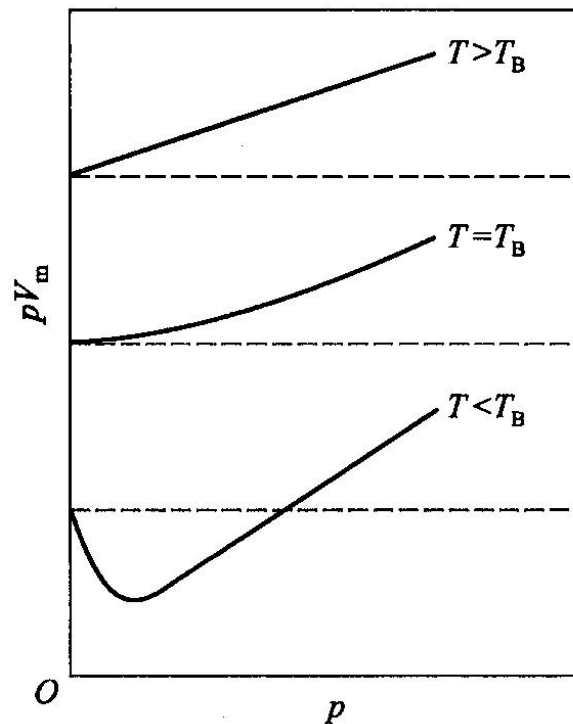


图 1.4.1 气体在不同温度下的 $pV_m - p$ 示意图

空气弹性问题

在1662年科学协会的会议上，罗伯特·胡克（Robert Hooke）宣读了一篇论文，论文描述法国关于“空气弹性”的实验。17世纪，科学家对空气特征产生了浓厚兴趣。法国科学家制造了一个黄铜气缸，中间装有活塞，安装得很紧。几个人用力按下活塞，压缩缸里的空气。然后，他们松开活塞，活塞弹回来，但是没有全部弹回来。不论他们隔多长时间做一次实验，活塞总是不能全部弹回来。

通过这项实验，法国科学家声称空气根本不存在弹性，经过压缩，空气会保持轻微的压缩状态。

波义耳宣称法国科学家的实验不能说明任何问题。他指出，活塞之所以不能全部弹回来，是因为他们使用的活塞太紧。有人反驳道，如果活塞稍松，四周就会漏气，影响实验。罗伯特·波义耳许诺要制造一个松紧适中的绝好活塞，证明上述实验是错误的。

范德华方程

范德华认为同样的温度和摩尔体积条件下，理想气体的压力是分子间无相互作用力时的压力，摩尔体积是分子自由活动的空间；而真实气体压力因分子间相互吸引，故小于理想气体压力；自由活动的体积亦要减去分子本身所占得体积。

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

压缩因子

描述真实气体pVT关系的状态方程中，最简单最广泛的是将理想气体状态方程用压缩因子修正。

$$pV = ZnRT$$

$$pV_m = ZRT$$

压缩因子的定义

$$Z = \frac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})}$$

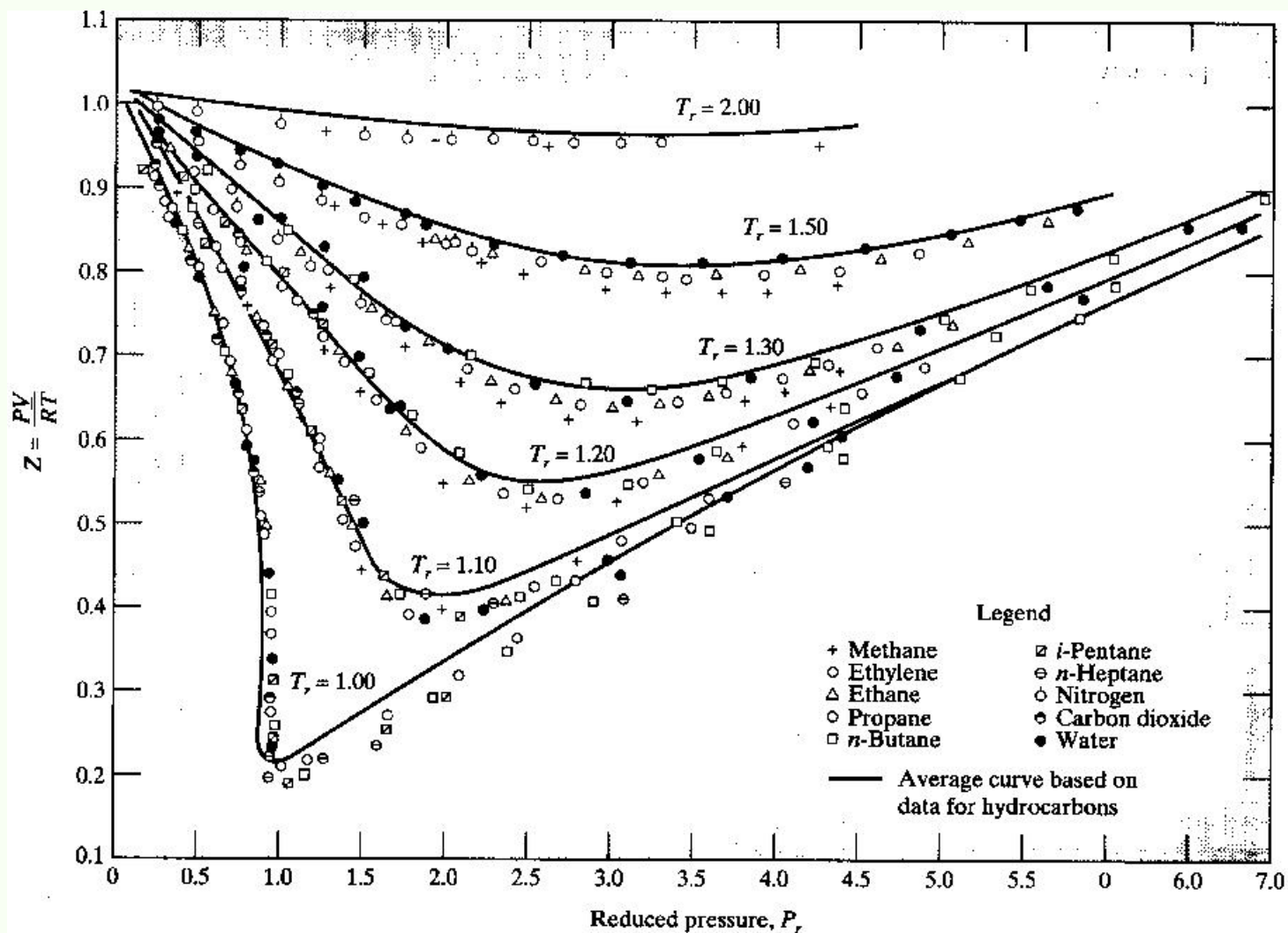
对比参数

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

普遍化压缩因子图



作业

- 1.2, 1.3, 1.4, 1.7, 1.9。



谢谢!

