

## 第一章 气体的 PVT 性质

主要内容

- 理想气体状态方程及模型
- Dalton 定律与 Amagat 定律
- 实际气体的 PVT 性质
- 范德华方程
- 实际气体的液化与临界性质
- 对应状态原理与压缩因子图

### 1.1 理想气体状态方程

$PV = nRT$  (理想气体状态方程)

$PV_m = RT$  ( $n=1\text{mol}$ )

$PV = (m/M)RT$

$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$

$PV = (m/M_{\text{mix}})RT$

$M_{\text{mix}} = \sum y_B M_B$      $y_B = n_B / \sum n_B$

$m = \sum n_B M_B$

$(PV_m)_{p \rightarrow 0} = RT$

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

$R = \lim (PV_m) / T$

理想气体定义与模型

def.: 在任何温度、压力下均服从  $PV = nRT$  的气体

模型: (1) 分子本身无体积;

(2) 分子间无相互作用力

### 1.2 Dalton 定律和 Amagat 定律

#### 1. Dalton 定律与分压力

混合气体的总压力=各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和 (适用于理想气体)

$P = \sum P_B$

$P_B = y_B P$  (适用于任何气体)

分压力  $P_B$  是它的摩尔分数  $y_B$  与混合气体的总压力  $P$  之积

#### 2. Amagat 定律

混合气体的总体积=各组分单独存在于混合气体的温度、压力条件下产生体积的总和 (适用于理想气体)

$V = \sum V_B$  (适用于理想气体)

混合气体的分体积  $V_B$  : 是 B 物质单独存在于混合气体的温度、压力条件下占有的体积

$V_B = y_B V$  (适用于理想气体)

### 1.3 实际气体的 PVT 性质

$PV_m = RT$

$PV_m = ZRT$

$Z = PV / nRT = PV_m / RT$

$Z < 1$ , 表示实际气体的  $V_m$  小于同样条件下的理想值, 即比理想气体容易压缩;

$Z > 1$ , 表示实际气体的  $V_m$  大于同样条件下的理想值, 即比理想气体难压缩;

$Z=1$ , 理想气体

#### 1.4 范德华方程

$$(P+a/V_m^2)(V_m-b) = RT$$

$$(P+n^2a/V^2)(V-nb) = nRT$$

#### 1.5 实际气体的液化与临界性质

1.  $T > T_c$  任何  $P$  均不液化

同一温度,  $P \uparrow$ , 偏离  $\uparrow$

同一压力,  $T \downarrow$ , 偏离  $\uparrow$

2.  $T < T_c$ ,  $21.5^\circ\text{C}$

3.  $T = T_c$ , 临界点

Def. 临界温度  $T_c$

临界压力  $P_c$

临界摩尔体积  $V_c$

4.  $a = 27R^2T_c^2/64P_c$ ,  $b = RT_c/8P_c$

#### 1.6 对应状态原理与压缩因子图

1. 对应状态原理

$$P_r = P/P_c, \quad T_r = T/T_c, \quad V_r = V/V_c$$

$$f(P_r, V_r, T_r) = 0$$

各气体在相同的  $V_r, T_r$ , 则  $P_r$  也相等

2. 普遍化范德华方程

$$P = (RT/V_m - b) - a/V_m^2$$

$$P_r P_c = (RT_r T_c / V_r V_c - b) - a / V_r^2 V_c^2$$

$$a = 27R^2T_c^2/64P_c$$

$$b = RT_c/8P_c$$

$$P_r = (8T_r/3V_r - 1) - 3/V_r^2$$

$$\text{临界压缩因子 } Z_c = P_c V_c / RT_c = 3/8 \quad (\text{范德华方程})$$

3. 压缩因子图

$$PV = nRT$$

$$PV = ZnRT$$

$$Z = PV_m / RT = P_r \cdot P_c \cdot V_r \cdot V_c / RT_r T_c$$

$$= (P_c \cdot V_c / RT_c) \cdot P_r V_r / T_r$$

$$Z = Z_c \cdot P_r V_r / T_r$$

实验证明: 各气体  $Z_c$  值非常接近

$$Z = f(P_r, T_r)$$

Hougen-Watson, 通过实验  $\rightarrow$  普遍化压缩

1.  $P, T \rightarrow P_r, T_r \rightarrow Z \rightarrow PV = ZnRT$

2.  $T, V \rightarrow P$

3.  $P, V \rightarrow T$