

### 3. 摩尔气体常数 $R$

*mole gas constant  $R$*

$R$  是通过实验测定确定出来的

例：测300 K时， $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{CH}_4$   $pV_m \sim p$  关系，作图

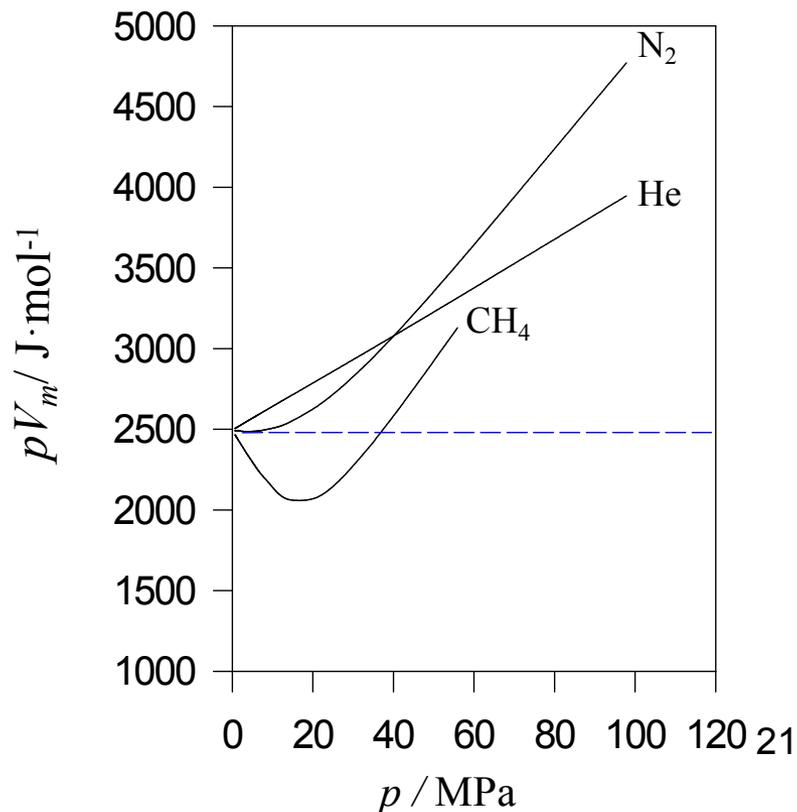
$p \rightarrow 0$ 时：

$$pV_m = 2494.35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$R = pV_m/T = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

在压力趋于0的极限条件下，各种气体的行为均服从  $pV_m = RT$  的定量关系。

$R$  是一个对各种气体都适用的常数



# § 1.2 理想气体混合物

## *Mixtures of ideal gasas*

### 1. 混合物的组成 *components of mixtures*

#### 1) 摩尔分数 $x$ 或 $y$

$$x_B \text{ (或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum n_B \quad (\text{单位为1})$$

显然  $\sum x_B = 1, \quad \sum y_B = 1$

〔 本书中 气体混合物的摩尔分数一般用  $y$  表示  
液体混合物的摩尔分数一般用  $x$  表示 〕

#### 2) 质量分数 $w_B$

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum m_B \quad (\text{单位为1})$$

$$\sum w_B = 1$$

### 3) 体积分数 $\varphi_B$

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} V_B / V = x_B V_{m,B}^* / \sum x_B V_{m,B}^* \quad (\text{单位为1})$$

$$\sum \varphi_B = 1$$

( $V_m^*$ 为混合前纯物质的摩尔体积)

## 2. 理想气体方程对理想气体混合物的应用

因理想气体分子间没有相互作用，分子本身又不占体积，所以理想气体的  $pVT$  性质与气体的种类无关，因而一种理想气体的部分分子被另一种理想气体分子置换，形成的混合理想气体，其  $pVT$  性质并不改变，只是理想气体状态方程中的  $n$  此时为总的物质的量。

$$pV = nRT = (\sum n_B)RT$$

及  $pV = (m/M_{mix})RT$

式中： $m$ —混合物的总质量

$M_{mix}$ —混合物的摩尔质量

$$M_{mix} \stackrel{def}{=} \sum y_B M_B$$

式中： $M_B$ —组分 B 的摩尔质量

$$\text{又} \because m = \sum m_B = \sum n_B M_B = n \sum y_B M_B = n M_{mix}$$

$$\therefore M_{mix} = m/n = \sum m_B / \sum n_B$$

即混合物的摩尔质量又等于混合物的总质量除以混合物的总的物质的量

### 3. 道尔顿定律 *Dalton's Law*

混合气体（包括理想的和非理想的）的分压定义：

$$p_B = y_B p$$

式中：  $p_B$  — B气体的分压

$p$  — 混合气体的总压

$$\sum p_B = \sum y_B p$$

$$\therefore \sum y_B = 1$$

$$\therefore p = \sum p_B$$

混合理想气体:

$$\therefore \sum_B p_B = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{V} = \sum_B n_B \frac{RT}{V}$$

$$\therefore p_B = n_B \frac{RT}{V}$$

即理想混合气体的总压等于各组分单独存在于混合气体的 $T$ 、 $V$ 时产生的压力总和

——道尔顿分压定律

## 4. 阿马加定律 *Amagat's Law*

理想气体混合物的总体积  $V$  为各组分分体积  $V_B^*$  之和：

$$V = \sum V_B^*$$

$$\therefore V = \frac{nRT}{p} = \frac{\sum_B n_B RT}{p} = \sum_B \frac{n_B RT}{p} = \sum_B V_B^*$$

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

即：理想气体混合物中物质 **B** 的分体积  $V_B^*$ ，等于纯气体 **B** 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。

阿马加定律表明理想气体混合物的体积具有加和性，在相同温度、压力下，混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。

由二定律有：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

例1-5 在两个由细管连接的容器中，分别放有氧气和氮气，其温度、压力和体积如图所示。现将连通细管上的阀门打开，试求出两种气体混合后各自的分压及混合气体的总压。混合过程温度保持不变。

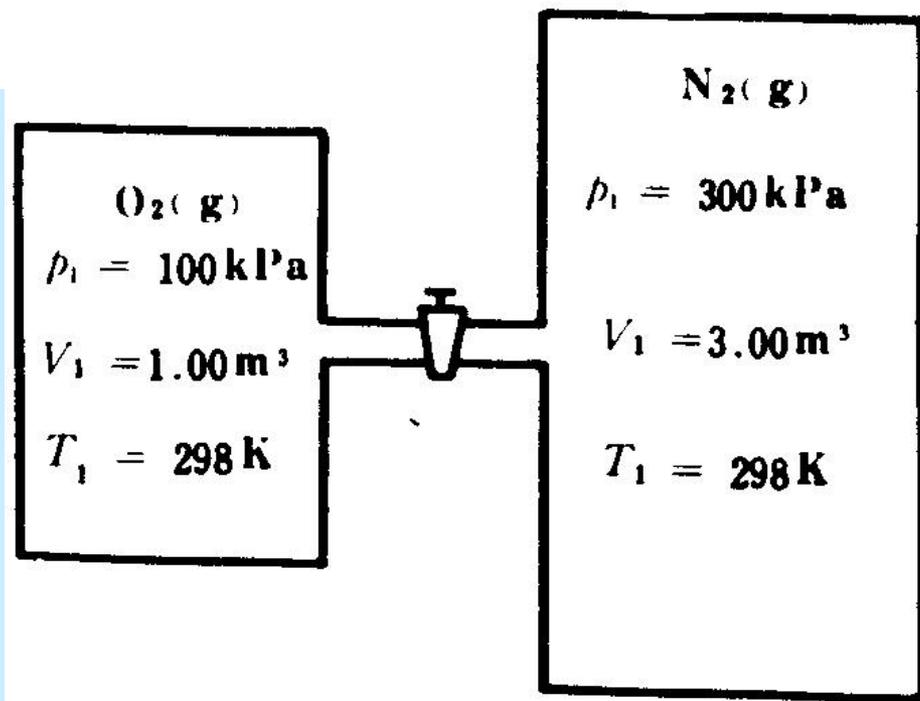
**解：**

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow p_2 = \frac{V_1}{V_2} p_1$$

$$p_2(O_2) = \frac{V_1(O_2)p_1(O_2)}{V_2}$$

$$= \frac{1.00m^3 \times 100kPa}{3.00m^3 + 1.00m^3}$$

$$= 25.0kPa$$



$$p_2(N_2) = 225kPa \quad p = p_2(O_2) + p_2(N_2) = 250kPa$$

# 上节课主要内容

1. 绪论

2. 理想气体

$$pV = nRT$$

3. 理想气体混合物

道尔顿定律

$$p = \sum_B p_B = \sum_B n_B \frac{RT}{V}$$

阿马加定律

$$V = \sum_B V_B = \sum_B \frac{n_B RT}{p}$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

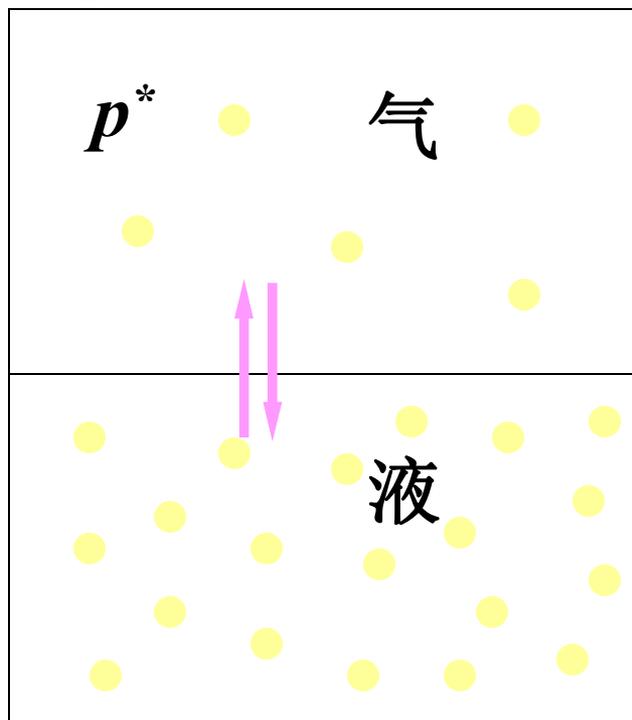
## § 1.3 气体的液化及临界参数

### *Gases liquidation and Critical paracters*

#### 1. 液体的饱和蒸气压 *the Saturated Vapour Pressure*

理想气体不液化（因分子间没有相互作用力）

实际气体：在一定  $T$ 、 $p$  时，气—液可共存达到平衡



气液平衡时：

气体称为饱和蒸气；

液体称为饱和液体；

压力称为饱和蒸气压。

## 饱和蒸气压是温度的函数

表1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t / ^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$	$t / ^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$	$t / ^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$
20	2.338	20	5.671	20	9.9712
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

饱和蒸气压 = 外压时的温度称为**沸点**

饱和蒸气压 = 1个大气压时的温度称为**正常沸点**

**$T$ 一定时:**

如  $p_B < p_B^*$ , **B**液体蒸发为气体至  $p_B = p_B^*$

$p_B > p_B^*$ , **B**气体凝结为液体至  $p_B = p_B^*$

(此规律不受其它气体存在的影响)

相对湿度的概念: 相对湿度 =  $\frac{\text{空气中 } p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \times 100\%$

## 2. 临界参数 *Critical parameters*

由表1.3.1可知:  $p^*=f(T)$

$T \uparrow, p^* \uparrow$

当  $T \uparrow = T_c$  时, 液相消失, 加压不再可使气体液化。

**$T_c$ —临界温度:** 使气体能够液化所允许的最高温度

∴ 临界温度以上不再有液体存在,

∴  $p^*=f(T)$  曲线终止于临界温度;

临界温度  $T_c$  时的饱和蒸气压称为临界压力

临界压力  $p_c$ :

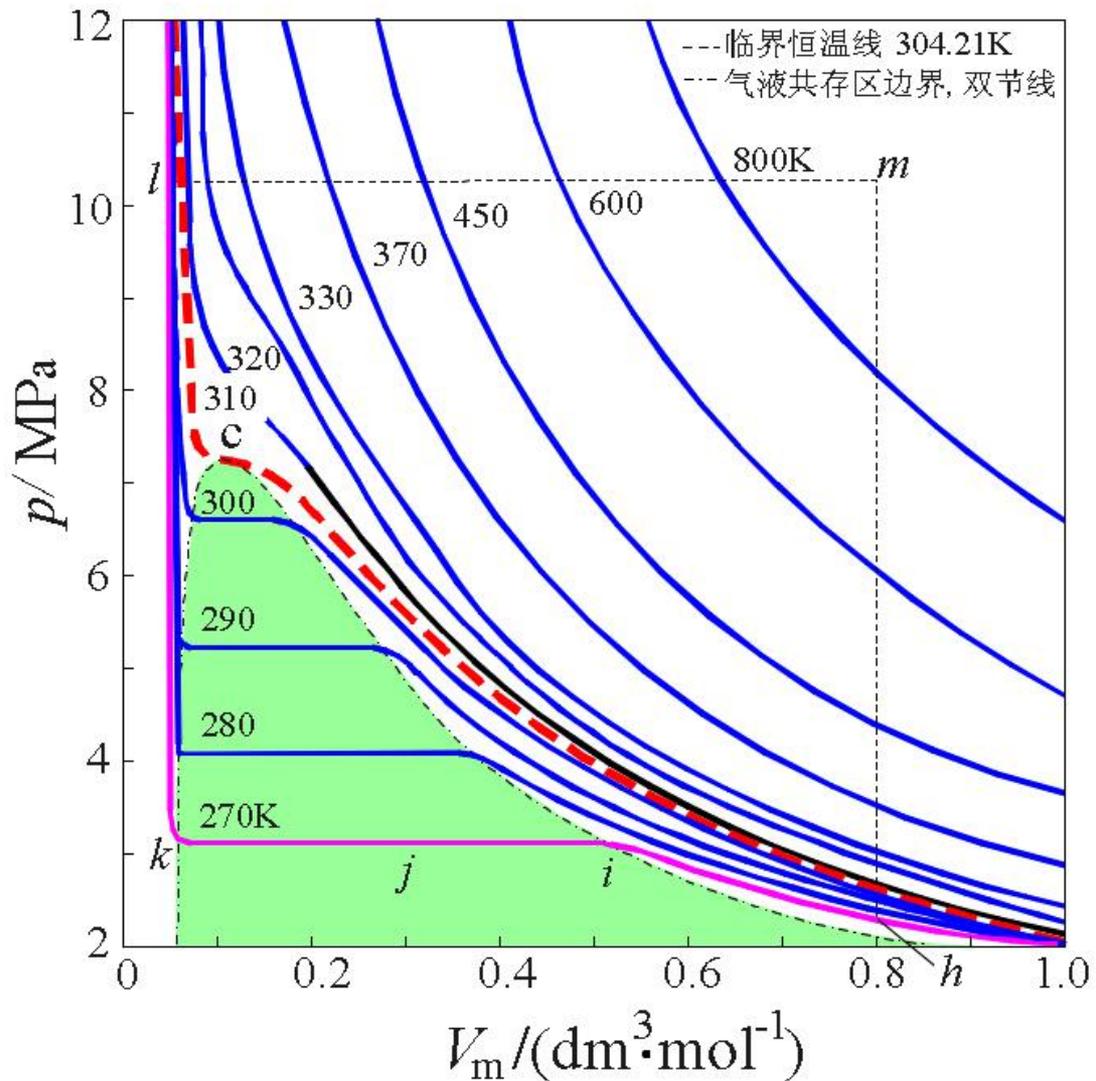
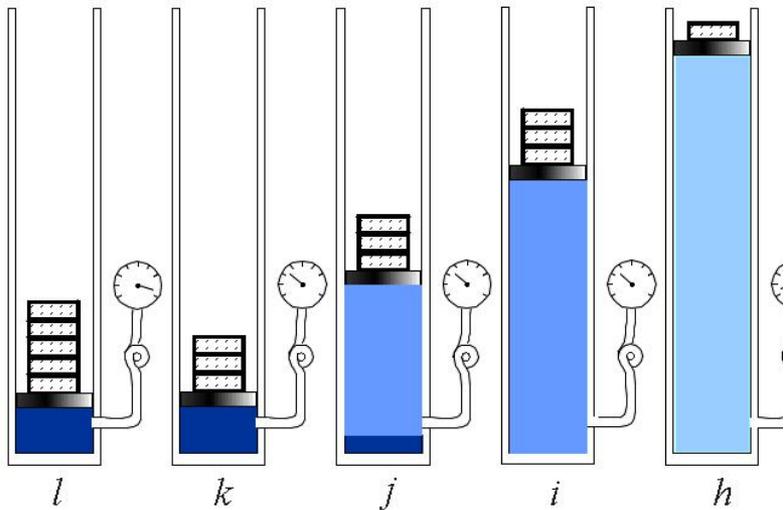
在临界温度下使气体液化所需的最低压力

临界摩尔体积  $V_{m,c}$ :

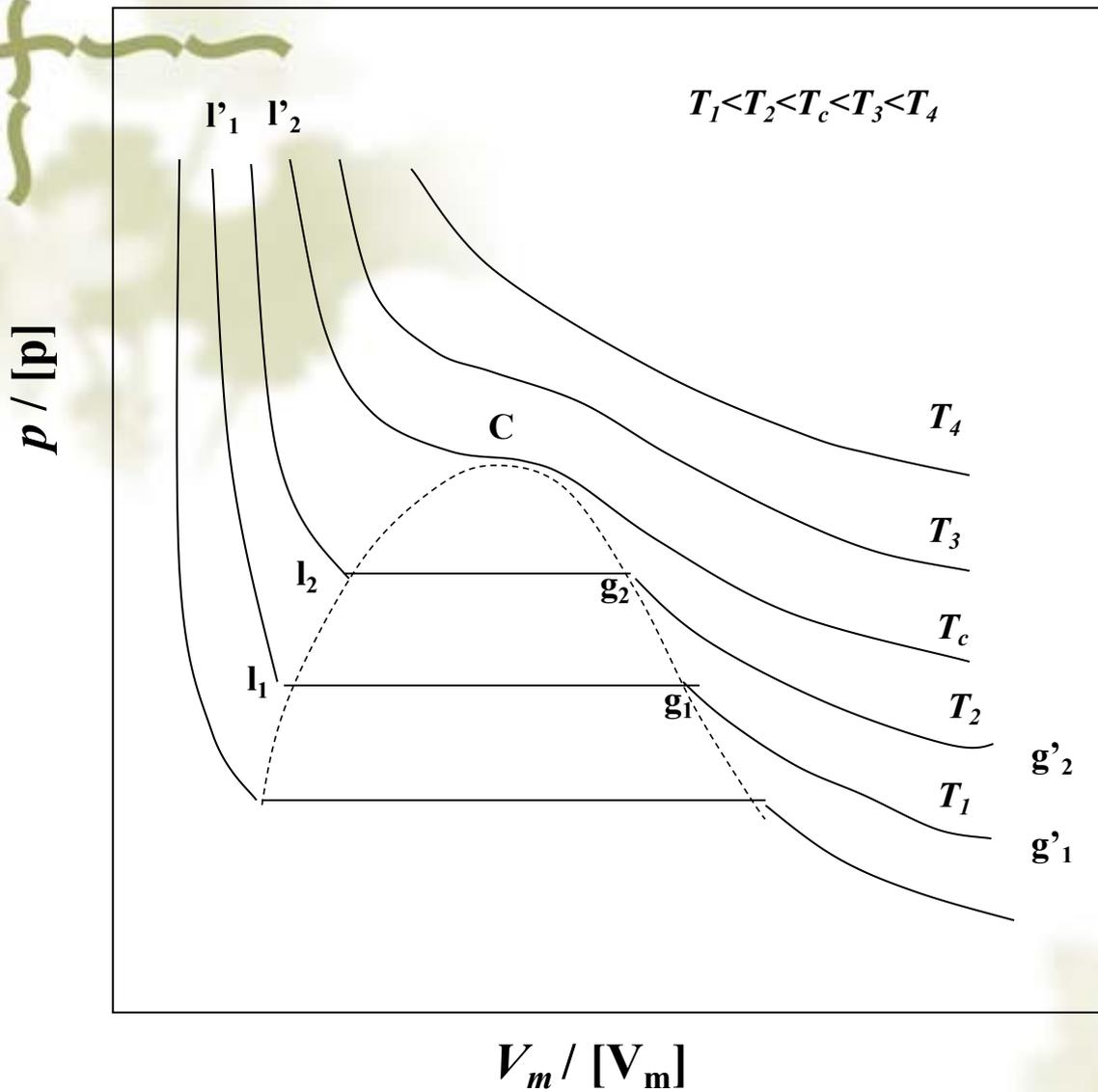
在  $T_c$ 、 $p_c$  下物质的摩尔体积

$T_c$ 、 $p_c$ 、 $V_c$  统称为物质的临界参数

# 3. 真实气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化



$\text{CO}_2$ 的PV图



三个区域:

$$T > T_c$$

$$T < T_c$$

$$T = T_c$$

图1.3.1真实气体 $p-V_m$ 等温线示意图

1)  $T < T_c$

气相线  $g_1g'_1$ :  $p \uparrow, V_m \downarrow$   
 气-液平衡线  $g_1l_1$ :

加压,  $p^*$  不变,  $g \rightarrow l, V_m \downarrow \downarrow$

$g_1$ : 饱和蒸气摩尔体积  $V_m(g)$

$l_1$ : 饱和液体摩尔体积  $V_m(l)$

$g_1l_1$  线上, 气液共存

$$n = n(g) + n(l)$$

$$V_m = \frac{n(g)V_m(g)}{n} + \frac{n(l)V_m(l)}{n}$$

液相线  $l_1l'_1$ :  $p \uparrow \uparrow, V_m \downarrow$  很少, 反映出液体的不可压缩性

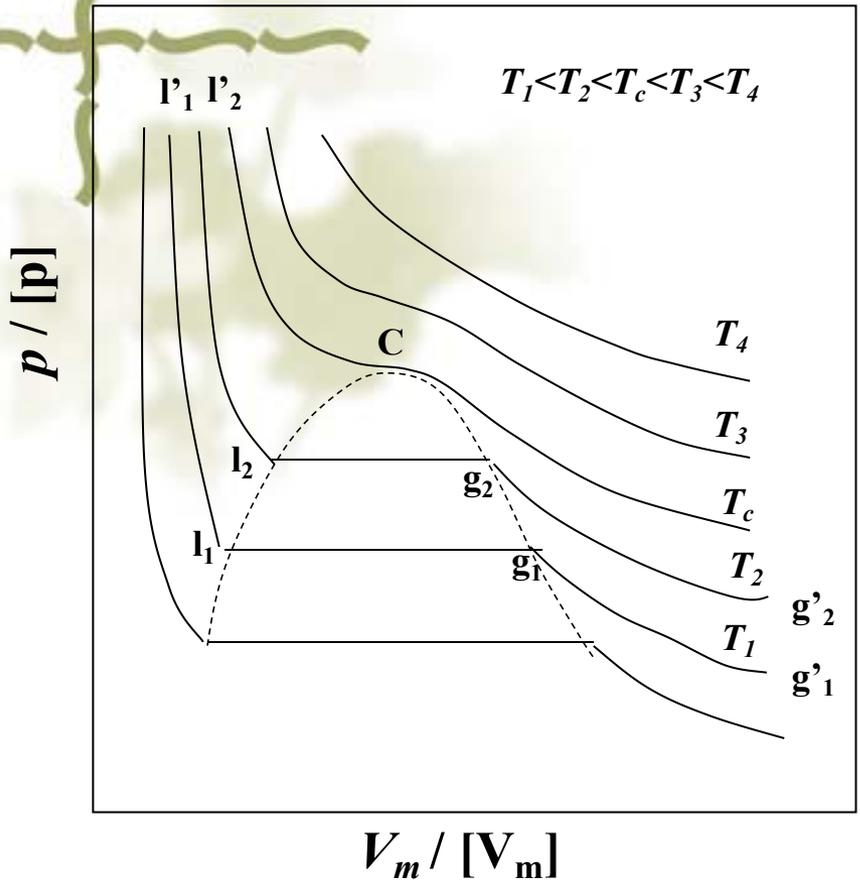


图1.3.1真实气体 $p-V_m$ 等温线示意图

## 2) $T=T_c$

$T \uparrow$ , l-g线缩短, 说明  $V_m(g)$

与  $V_m(l)$  之差减小

$T=T_c$  时, l-g线变为拐点 C

C: 临界点

$T_c$  — 临界温度

$p_c$  — 临界压力

$V_{m,c}$  — 临界体积

临界点处气、液两相摩尔体积及其它性质完全相同, 气态、液态无法区分, 此时:

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

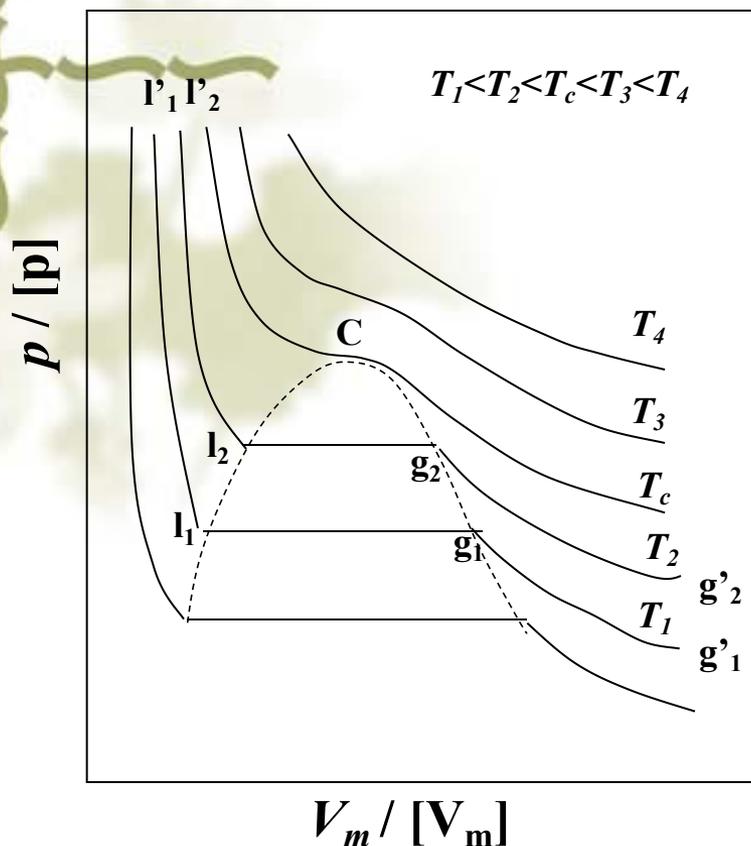


图1.3.1真实气体  $p-V_m$  等温线示意图

### 3) $T > T_c$

无论加多大压力，  
气态不再变为液体，等  
温线为一光滑曲线

lcg虚线内：气—液两相共存区

lcg虚线外：单相区

左侧：液相区

右侧：气相区

中间：气、液态连续

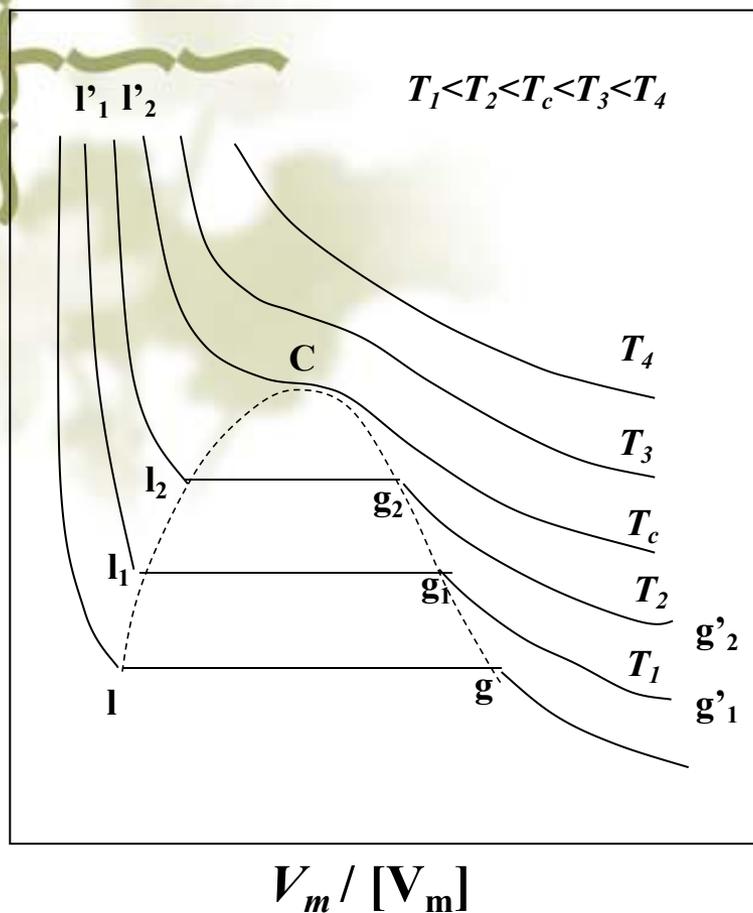


图1.3.1真实气体 $p-V_m$ 等温线示意图