

实际气体的状态方程—范德华方程

气体由于分子本身的体积和分子间作用力不能忽略,随着压力的升高和温度的降低,其性质与理想气体偏差越来越大。图 1 中,虚线代表理想气体,随着压力 p 的增大,其 pV/nRT 值是不变的;而实际气体如 H_2 、 CH_4 、 N_2 和 CO_2 却发生变化。

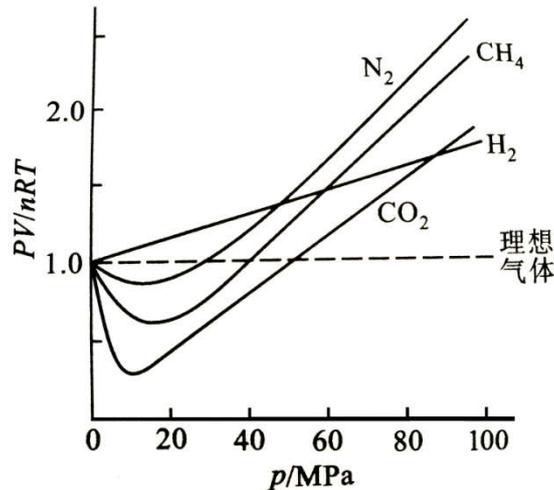


图 1 几种气体的 $pV/nRT-p$ (200 K) 曲线

1873 年,荷兰科学家范德华(Van der Walls)针对引起偏差的主要原因,在引入了分子自身体积和分子间引力因素的影响下推出了实际气体状态方程式,其数学表达式为

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

或

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

式中 p 、 V 为实际气体的压力和体积, V_m 为气体的摩尔体积, n 为气体物质的量。 a 为常量,是考虑了压力效应的校正因子,与气体分子间的引力作用有关,其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 或 $\text{L}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$; b 也为常量,是考虑了分子体积效应的校正因子,与气体分子自身体积大小有关,其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将式 1.16 与理想气体状态方程进行比较得出,

$$V_{\text{理想}} = V - nb$$

$$p_{\text{理想}} = p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

第一项修正是考虑了气体体积的影响。设 1 mol 气体的体积为 b ，其自身占据的空间是不能再被别的分子进入，则 n mol 气体占据的体积 nb 需要被扣除。

第二项修正是考虑了气体分子间力对压力的影响。因分子间的吸引作用会减弱其对器壁的碰撞作用，使实测压力小于按理想气体推测出的压力。由于气体分子对器壁的碰撞是弹性的，碰撞产生的压力与气体的浓度 n/V 成正比；同样，分子间的吸引作用也导致实测压力减小，减小的压力也与气体的浓度 n/V 成正比，所以压力的校正项为 $a(n/V)^2$ 。

表 1 给出了某些气体的范德华常量 a 和 b 值。

表 1 某些气体的范德华 (Van der Waals) 常量

气体	$a \times 10(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^4(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.03457	0.2370
H ₂	0.2476	0.2661
Ar	1.363	0.3219
O ₂	1.378	0.3183
N ₂	1.408	0.3913
CH ₄	2.283	0.4278
CO ₂	3.640	0.4267
HCl	3.716	0.4081
NH ₃	4.225	0.3707
NO ₂	5.354	0.4424
H ₂ O	5.536	0.3049
C ₂ H ₆	5.562	0.6380
SO ₂	6.803	0.5636
C ₂ H ₅ OH	12.18	0.8407

范德华方程一般用来处理与理想气体偏差较大，沸点较高的实际气体，如 Cl₂、SO₂、CO₂ 等。对于沸点较低的气体，如 H₂、O₂ 等，在常温常压下与理想气体偏差不大，一般仅 1% 左右，可以用理想气体状态方程式计算。