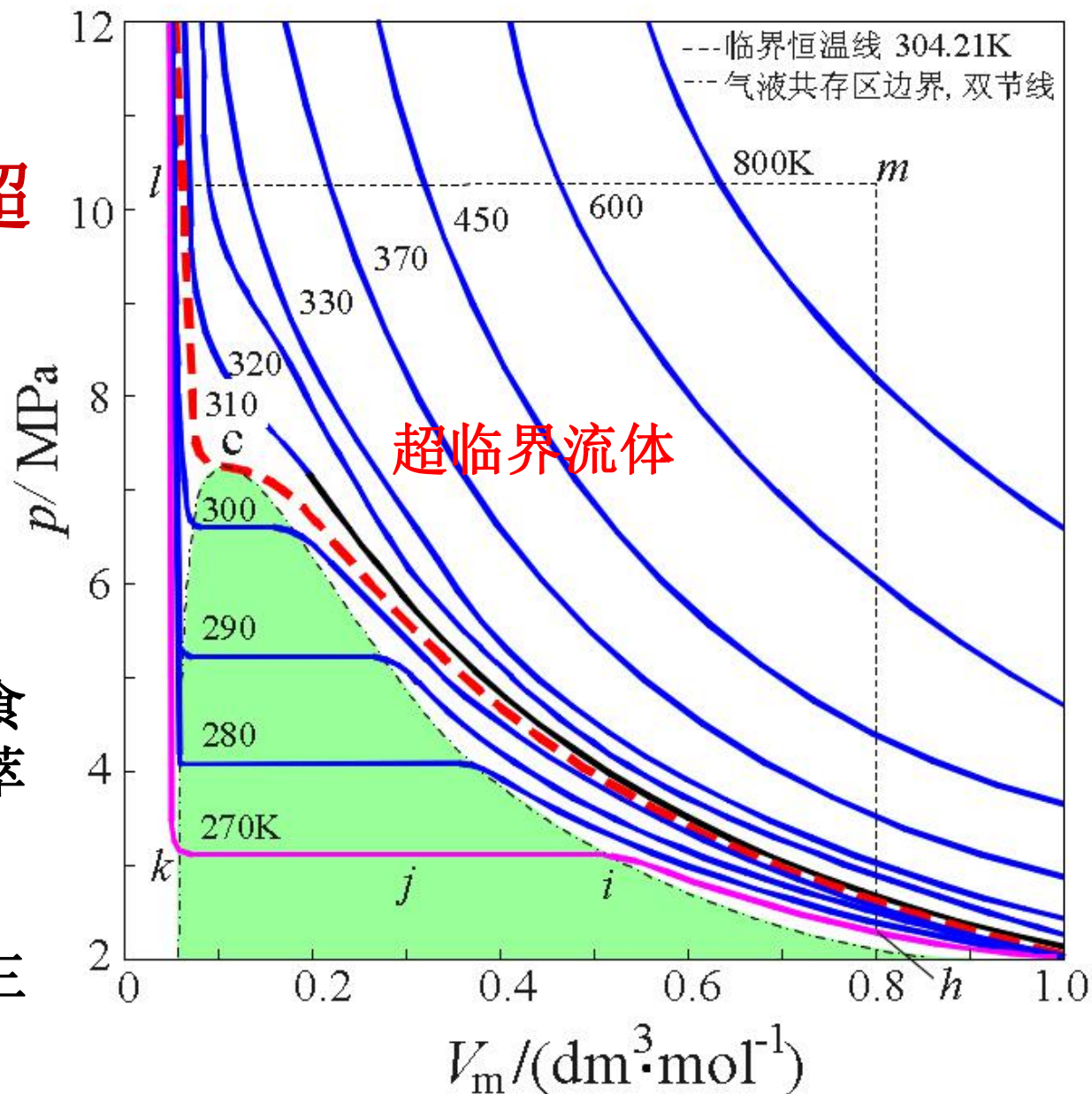


超临界流体及超临界萃取：

- 1、密度大，溶解能力强。
- 2、粘度小，扩散快。
- 3、毒性低，易分离。
- 4、无残留，不改变萃取物的味道。可用于食品、药品、保健品的萃取与提纯。
- 5、操作条件温和，萃取剂可重复使用，无三废。



§ 1.4 真实气体状态方程

the State Equation of Real Gases

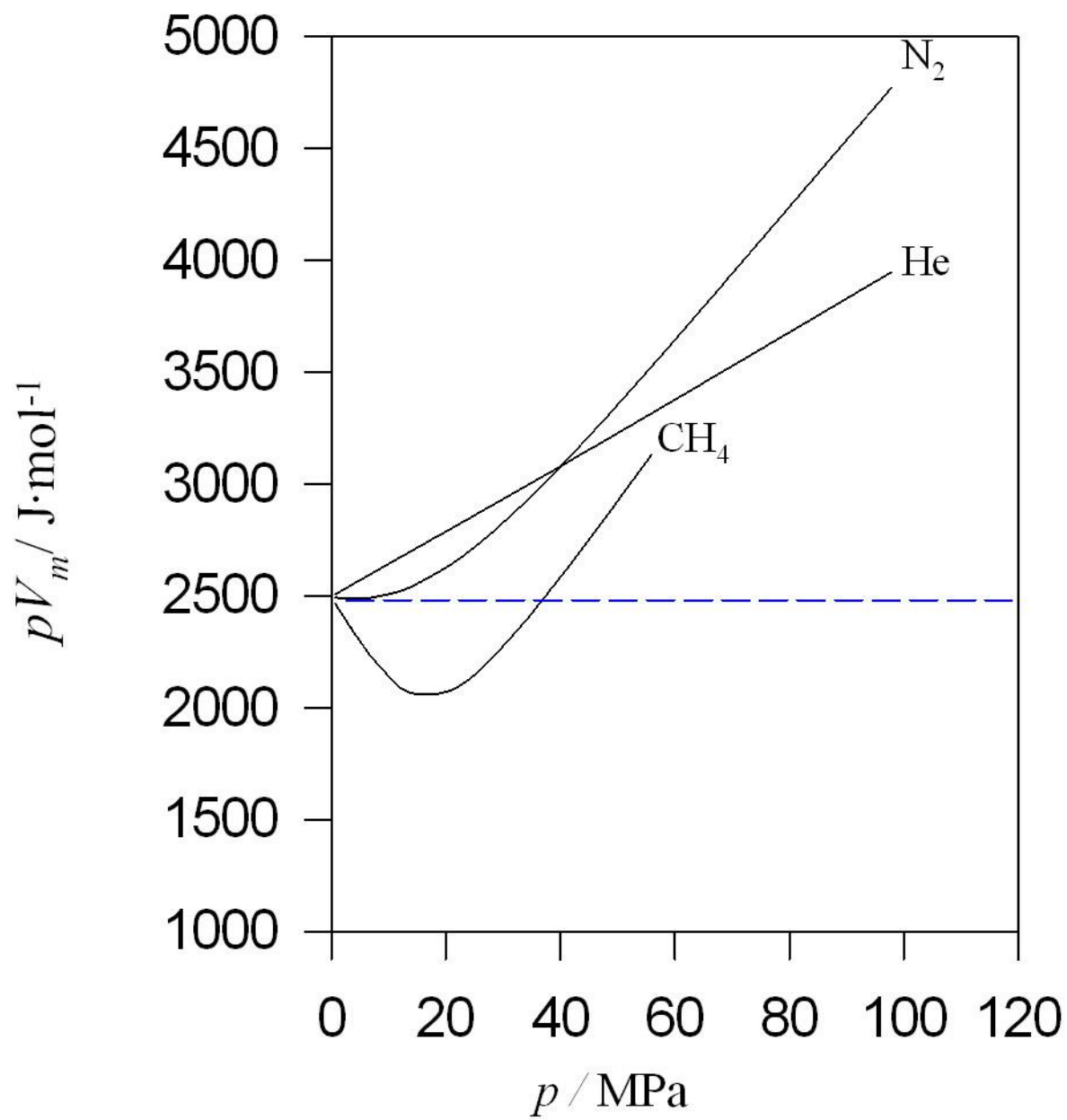
描述真实气体的 pVT 关系的方法:

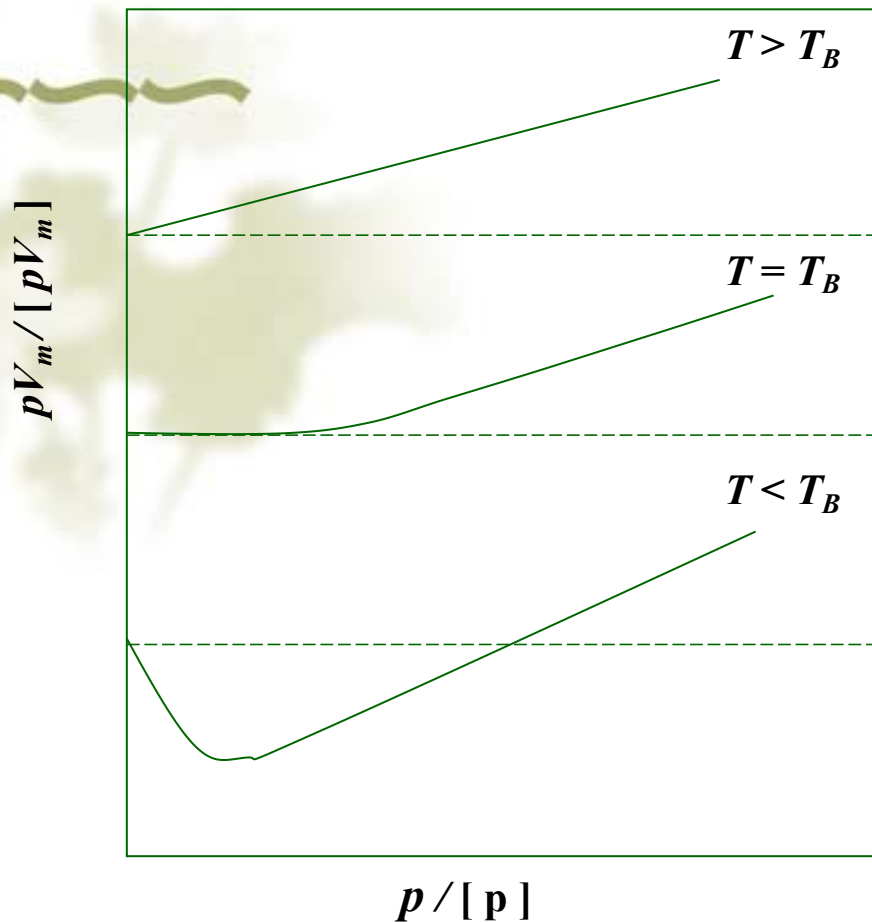
- 1) 引入压缩因子 Z , 修正理想气体状态方程
- 2) 引入 p 、 V 修正项, 修正理想气体状态方程
- 3) 使用经验公式, 如维里方程

1. 真实气体的 pV_m-p 图及波义尔温度

T 一定时, 不同气体的 pV_m-p 曲线有三种类型,

而同一种气体在不同温度的 pV_m-p 曲线亦有三种类型





$T > T_B$: $p \uparrow$, $pV_m \uparrow$

$T = T_B$: $p \uparrow$, pV_m 开始
不变, 然后增加

$T = T_B$: $p \uparrow$, pV_m 先下
降, 后增加

图1.4.1 气体在不同温度下的 pV_m-p 图

T_B : 波义尔温度, 定义为:

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

每种气体有自己的波义尔温度；

T_B 一般为 T_c 的 2 ~ 2.5 倍；

$T = T_B$ 时，气体在几百 kPa 的压力范围内
符合理想气体状态方程

2. 范德华 (J.D.Vander Waals) 方程

(1) 范德华方程

理想气体状态方程 $pV_m = RT$

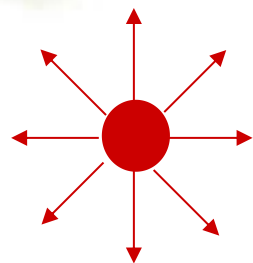
实质为：

(分子间无相互作用力时气体的压力) ×

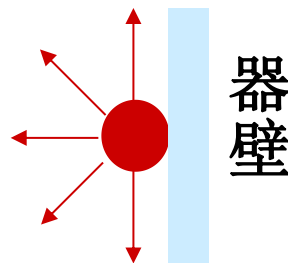
(1 mol 气体分子的自由活动空间) = RT

实际气体:

1) 分子间有相互作用力



内部分子



靠近器壁分子

分子间相互作用减弱了分子对器壁的碰撞,

所以: $p = p_{\text{理}} - p_{\text{内}}$

$$p_{\text{内}} = a / V_m^2$$

$$\therefore \underline{p_{\text{理}} = p + p_{\text{内}} = p + a / V_m^2}$$

2) 分子本身占有体积

$\therefore 1 \text{ mol}$ 真实气体所占空间 $= (V_m - b)$

b : 1 mol 分子自身所占体积

将修正后的压力和体积项引入理想气体状态方程:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \text{——范德华方程}$$

式中: a, b — 范德华常数, 见附表

$p \rightarrow 0, V_m \rightarrow \infty,$

范德华方程 $\Rightarrow$ 理想气体状态方程

(2) 范德华常数与临界常数的关系

临界点时有：

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

将 T_c 温度时的 p - V_m 关系以范德华方程表示：

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

对其进行一阶、二阶求导，并令其导数为0，有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

联立求解，可得：

$$V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

一般以 T_c 、 p_c 求算 a 、 b

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8 p_c}$$

(3) 范德华方程的应用

临界温度以上：范德华方程与实验 p - V_m 等温线符合较好

临界温度以下：气—液共存区，范德华方程计算出

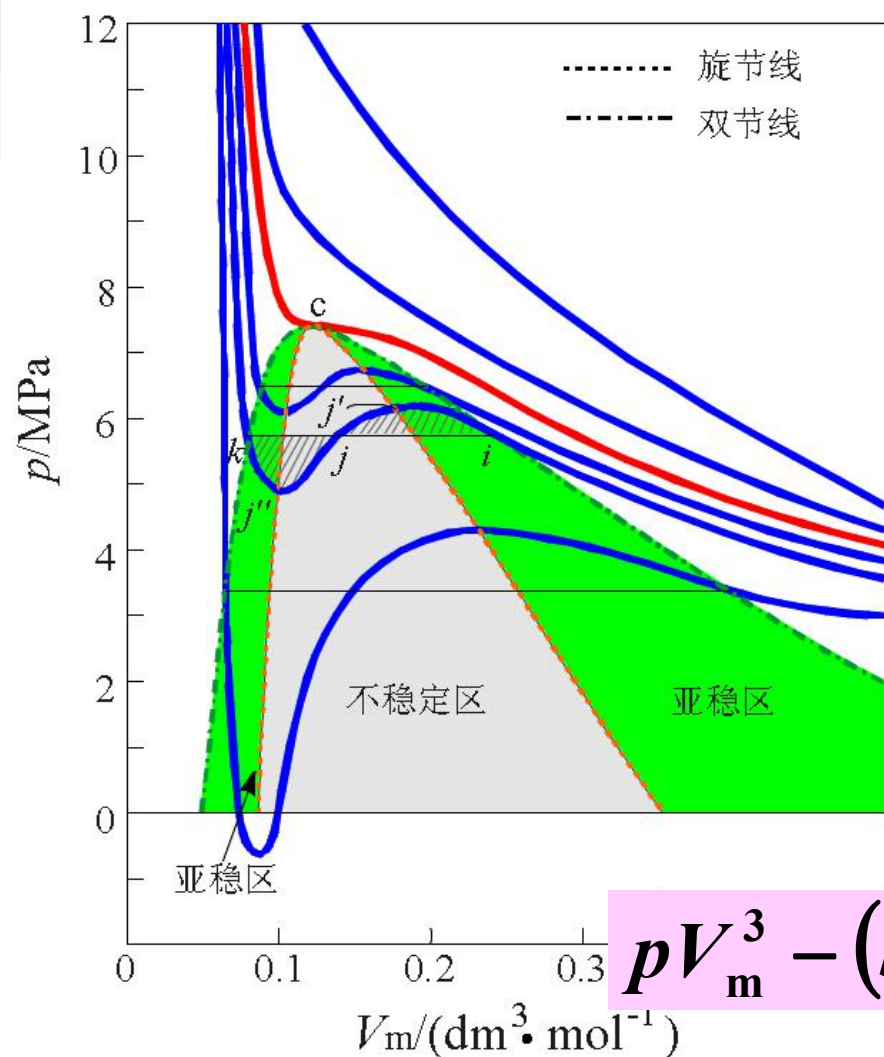
现一极大，一极小；

$T \uparrow$ ，极大，极小逐渐靠拢；

$T \rightarrow T_c$ ，极大，极小合并成

拐点C；

S 型曲线两端有过饱和蒸气和过热液体的含义。



$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

2. 维里方程

Virial: 拉丁文“力”的意思

Kammerling-Onnes于二十世纪初提出的经验式

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

或 $pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$

式中: $B, C, D \dots$

$B', C', D' \dots$

分别为第二、第三、第四…维里系数

当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$

维里方程 $\Rightarrow$ 理想气体状态方程

维里方程后来用统计的方法得到了证明，成为具有一定理论意义的方程。

第二维里系数：反映了二分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响

第三维里系数：反映了三分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响

§ 1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图

*the Law of Corresponding States and
the Popular Compressibility Factor Chart*

1. 压缩因子

引入压缩因子来修正理想气体状态方程，
描述实际气体的 pVT 性质：

$$pV = ZnRT \quad \text{或}$$

$$pV_m = ZRT$$

∴ 压缩因子的定义为：

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Z 的单位为1

Z 的大小反映了真实气体对理想气体的偏差程度

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{V_m}{V_m(\text{理想})}$$

理想气体 $Z=1$

真实气体 $\left\{ \begin{array}{l} Z < 1 : \text{比理想气体易压缩} \\ Z > 1 : \text{比理想气体难压缩} \end{array} \right.$

维里方程实质是将压缩因子表示成 V_m 或 p 的级数关系。

$Z \Leftarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{查压缩因子图, 或由维里方程等公式计算} \\ \text{由 } pVT \text{ 数据拟合得到 } Z \sim p \text{ 关系} \end{array} \right.$

临界点时的 Z_c :

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$$

多数物质的 Z_c : **0.26 ~ 0.29**

用临界参数与范德华常数的关系计算得:

$$Z_c = 3/8 = 0.375$$

区别说明范德华方程只是一个近似的模型，与真实情况有一定的差别

2. 对应状态原理 *Law of Corresponding States*

定义:
$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

p_r —对比压力

V_r —对比体积

T_r —对比温度

对比参数，单位为1

对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的倍数

对应状态原理:

实际气体在两个对比参数相同时，它们的第三个对比参数几乎具有相同的值。这时称这些气体处于相同的对应状态

3. 普遍化压缩因子图

Popular Compressibility Factor Chart

将对比参数引入压缩因子，有：

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \frac{p_r V_r}{T_r}$$

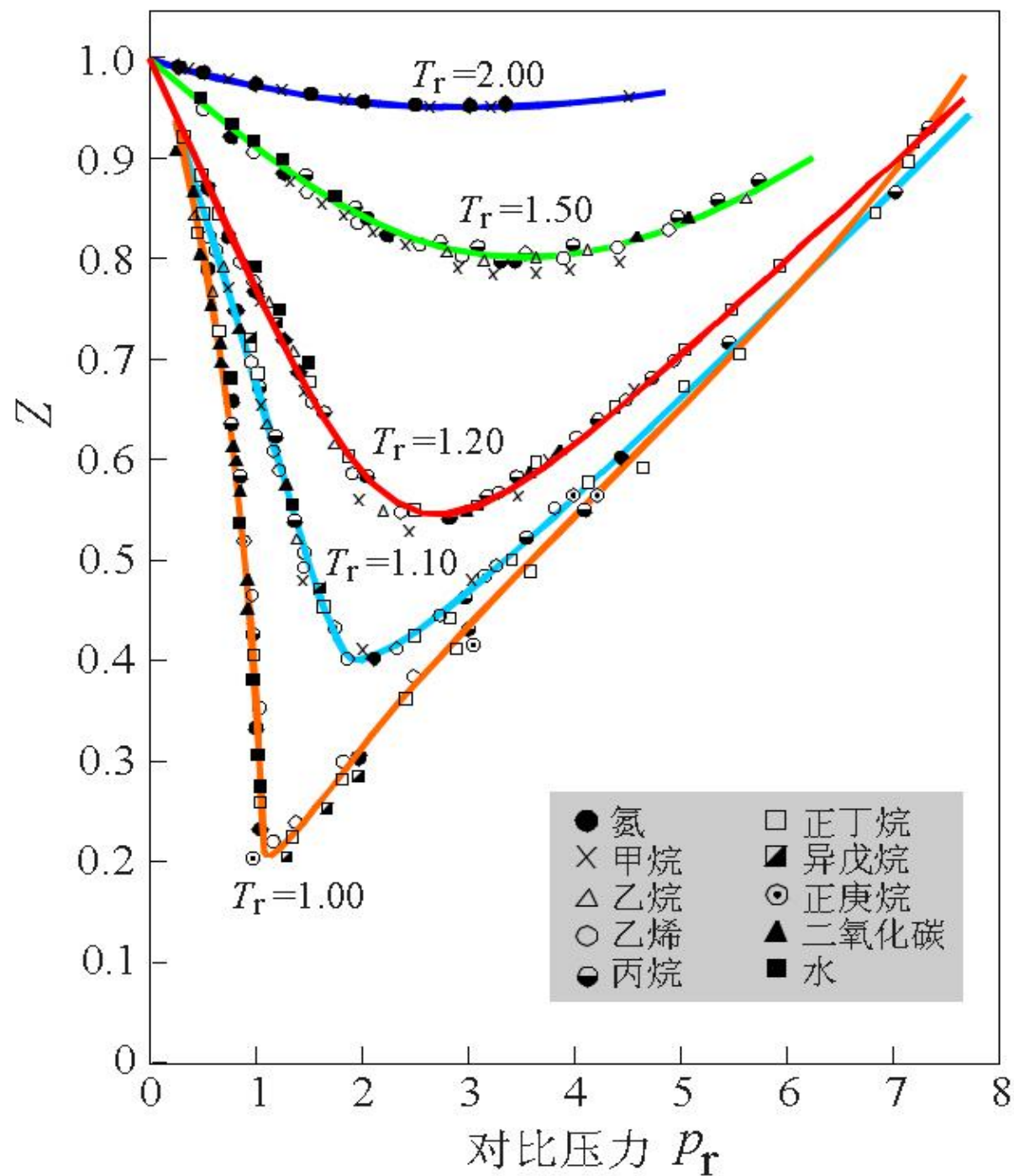
∴ Z_c 近似为常数 ($Z_c \approx 0.27 \sim 0.29$)

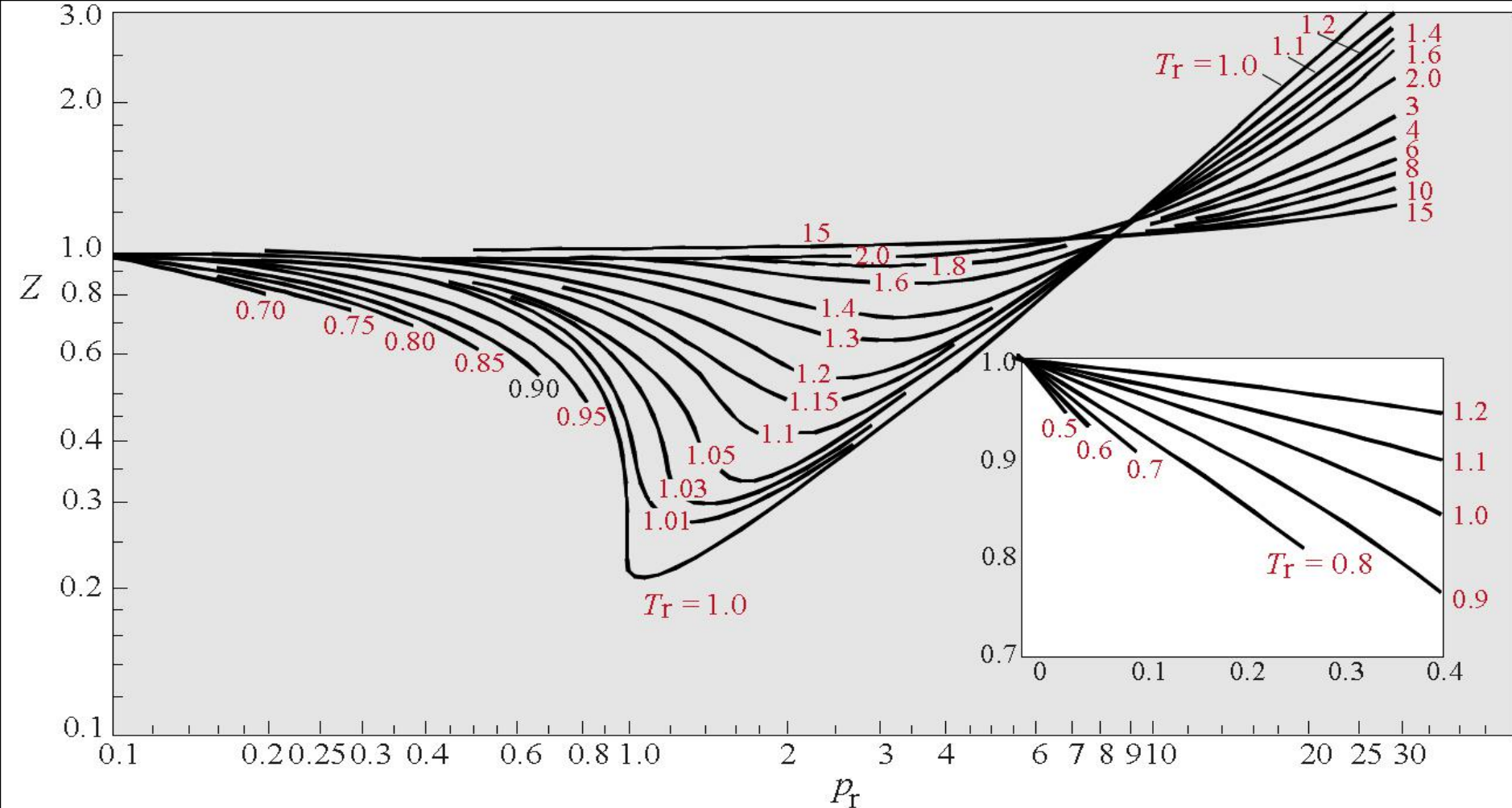
∴ 当 p_r, V_r, T_r 相同时， Z 大致相同，

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

——适用于所有真实气体，

用图来表示⇒压缩因子图





任何 T_r , $p_r \rightarrow 0$, $Z \rightarrow 1$ (理想气体) ;

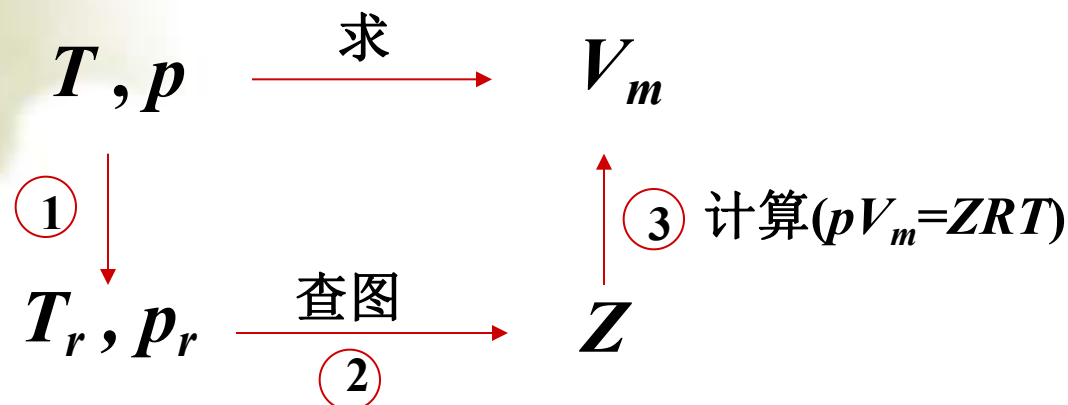
T_r 较小时, $p_r \uparrow$, Z 先 $\downarrow$, 后 $\uparrow$,

反映出气体低压易压缩, 高压难压缩

T_r 较大时, $Z \approx 1$

压缩因子图的应用

(1) 已知 T 、 p ，求 Z 和 V_m



(2) 已知 T 、 V_m ，求 Z 和 p_r

需在压缩因子图上作辅助线

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_m}{RT} \cdot p_r$$

式中 $p_c V_m / RT$ 为常数， $Z \sim p_r$ 为直线关系，

该直线与所求 T_r 线交点对应的 Z 和 p_r ，为所求值