

利用微扰理论推算实际气体的 定容比热和定压比热*

宋小明** 赵冠春

(西安交通大学热工教研室, 西安 710049)

摘 要 将统计热力学中的微扰理论应用于推算实际气体的定容比热和定压比热, 并通过改进, 提高了计算精度。从对部分普通气体和低碳烃类气体的定容比热和定压比热的计算来看, 其计算结果与文献值符合良好。应用本文所提出的方法只需知道实际气体的几个参数, 就能推算出其在给定状态下的定容比热和定压比热, 因而具有较强的通用性和较好的实用价值。

关键词 微扰理论 定容比热 定压比热

1 引 言

对于实际流体比热的计算, 过去大都是根据状态方程, 利用热力学基本关系式 $(\partial c_v / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ 和 $(\partial c_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 v / \partial T^2)_p$ 推得, 但由于状态方程本身的局限性, 而且在数学处理上引入了二次导数, 会造成较大的计算误差。文献[1]给出的一个实际气体定压比热计算式仅适用于普通气体和低碳烃类气体, 且误差较大, 应用的温度和压力范围都比较窄。因而, 流体比热的数据极端缺乏。作者将统计热力学中的微扰理论应用于实际气体定容比热和定压比热的推算, 并结合经典热力学的方法进行改进, 提高了计算精度。

2 数学模型的建立

由统计热力学可知, 若已知流体分子的势能函数 $\phi(r)$ 和径向分布函数 $g(r)$, 则流体的其它热力学性质均可求得, 然而实际流体的 $g(r)$ 是很难求得的。通过大量的研究^[2,3]发现, 刚体球流体的分布函数与实际流体的分布函数较为一致。这表明: 实际流体的构造(分子的空间排布)主要受分子间斥力所支配, 引力对它的影响不大。因此, 可以以刚体球流体为基准, 将引力项作为偏离刚体球流体的微扰项来推算实际流体的物性数据, 这就是微扰理论的基本思想。

2.1 实际流体的Helmholtz自由能函数

为求比热, 本文首先利用微扰理论所建立的实际流体的Helmholtz自由能函数, Barker-Henderson对任意势能函数 $\phi(r)$, 提出了如下含有两个微扰参数 α 和 γ 的变形势能^[2,4]

$$\begin{aligned} v(d, \sigma, \alpha, \gamma, r) &= \phi\left(d + \frac{r-d}{\alpha}\right) & \left(d + \frac{r-d}{\alpha} < \sigma\right) \\ v(d, \sigma, \alpha, \gamma, r) &= 0 & \left(\sigma < d + \frac{r-d}{\alpha} \leq d + \frac{\sigma-d}{\alpha}\right) \\ v(d, \sigma, \alpha, \gamma, r) &= \gamma\phi(r) & (\sigma < r) \end{aligned} \quad (1)$$

1991-06-16收到初稿, 1991-10-10收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。现在中国核动力院, 成都。

式中, a 称为斥力陡度参数, 是表示斥力部分柔软性的参数, γ 为表示势能深度的参数, 是改变引力部分深度的参数。

当 $a=\gamma=0$ 时, Barker-Henderson 势能函数相当于直径为 d 的刚体球势能函数, 当 $a=\gamma=1$ 时, 则为实际流体势能函数, 用上述变形势能, 可得构形配分函数

$$Q_N = \int \cdots \int \exp \left[-\beta \sum_{i>j} \sum_j v(r_{ij}) \right] dr_1 \cdots dr_N \quad (2)$$

将 $\ln Q_N$ 在 $a=\gamma=0$ (刚体球) 的周围作 Taylor 展开

$$\ln Q_N = \ln Q_N \Big|_{a=\gamma=0} + \frac{\partial \ln Q_N}{\partial a} \Big|_{a=\gamma=0} a + \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \gamma} \Big|_{a=\gamma=0} \gamma + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \ln Q_N}{\partial \gamma^2} \Big|_{a=\gamma=0} \gamma^2 + \cdots \quad (3)$$

取 $a=\gamma=1$ (实际流体), 经简化后, 作者推得实际流体的 Helmholtz 自由能函数^[2]为

$$\frac{A - A^{hs}}{NKT} = \frac{2\pi\rho}{KT} \int_0^\infty \phi(r) g^{hs}(r) r^2 dr - \frac{\pi\rho}{KT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{hs} \int_0^\infty \phi^2(r) g^{hs}(r) r^2 dr \quad (4)$$

式中, 上角标 hs 为刚体球流体。

2.2 势能函数与势能参数

势能函数的选取对计算结果有很大影响, 但是, 用适当的函数形式来表示分子间的力是很困难的, 通常认为硬球势能是比较好的, 其形式如下

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty & r \leq 2a \\ \phi(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] & r > 2a \end{aligned} \quad (5)$$

式中, ϵ 、 σ 、 a 为势能参数, 文献[2]给出了根据实际流体在相等的压力和温度范围 ($0.8 < T_c < 4.0$, $0.2 < p_r < 8.0$) 的 p 、 V 、 T 数据关联所得的势能参数的关系式

$$\epsilon/(KT_c) = 1.03 + 1.61\omega \quad (6a)$$

$$\sigma/(10V_c)^{1/3} = 0.676 + 0.0798\omega \quad (6b)$$

$$2a/(\sigma - 2a) = 0.24 + 2.2\omega \quad (6c)$$

式中, T_c 为临界温度 (K), V_c 是用 nm 为单位的每个分子在临界状态下所占的体积, ω 为偏心因子。

2.3 数学模型的近似简化

采用 Frisch 方法^[2,5], 对实际流体的 Helmholtz 自由能函数[即式(1)], 简化成

$$\begin{aligned} \frac{A - A^{hs}}{NKT} &= \frac{2\pi\rho}{KT} \left[\int_0^\infty G(S) U^{(1)}(S) dS - \frac{1}{2} (\sigma - d) \phi(d) g^{hs}(d) d^2 \right] \\ &\quad - \frac{\pi\rho}{KT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{hs} \left[\int_0^\infty G(S) U^{(2)}(S) dS - \frac{1}{2} (\sigma - d) \phi^2(d) g^{hs}(d) d^2 \right] \end{aligned} \quad (7)$$

式中, $G(S)$ 、 $U^{(1)}(S)$ 、 $U^{(2)}(S)$ 的推导过程参见文献[2], d 为刚体球流体的有效直径,

它是一个与温度有关的函数

$$d = \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{KT} \phi(r) \right] \right\} dr \quad (8)$$

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{hs}$ 为刚体球流体的压缩系数方程, 该式存在分析解^[6]

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{hs} = \frac{1}{KT} \left(\frac{1}{1-\xi_3} a'd + b'd^2 + \frac{c'}{3} d^3 \right)^{-1} \quad (9)$$

式中 $a' = 3\xi_2/(1-\xi_3)^2$

$$b' = 3(\xi_1/(1-\xi_3)^2 + 3\xi_1^2/(1-\xi_3)^3)$$

$$c' = 3(\xi_0/(1-\xi_3)^2 + 6\xi_1\xi_2/(1-\xi_3)^3 + 9\xi_1^2/(1-\xi_3)^4)$$

$$\xi_n = \frac{1}{6} \rho \pi d^n$$

$g^{hs}(d)$ 为刚体球流体的径向分布函数, 可按对应于 Percus-Yevick^[7] 近似的 Lebowitz^[8] 解求得

$$g^{hs}(d) = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_3}{2(1-\xi_3)^2} \quad (10)$$

刚体球流体的 Helmholtz 自由能函数可由刚体球流体的状态方程式^[2]求得

$$\frac{A^{hs} - A^{id}}{NKT} = \frac{6}{\rho\pi} \left[\xi_0 \ln(1-\xi_3) - \frac{3\xi_1\xi_2}{1-\xi_3} - \frac{3\xi_1^2}{2(1-\xi_3)^2} \right] \quad (11)$$

式中, 上角标 id 为理想气体。

为了进一步简化数学模型, 作者对 10 种刚体球流体的有效直径 d 在 $T \leq 5000\text{K}$ 的温度范围内进行了计算, 结果发现 d 是温度 T 的弱函数^[9], 其对 T 的一次导数小于 10^{-4} , 二次导数则更小, 因此, 作者在后面进行的比热计算中, 不再考虑 d 随 T 的变化关系, 而近似地将

$\frac{\partial d}{\partial T}$ 、 $\frac{\partial^2 d}{\partial T^2}$ 当作零处理, 这样将会使计算公式大大简化。通常工程上所能达到的温度都在

2000K 以内, 因而这种简化是合理的。

3 利用微扰理论推算实际气体定容比热

3.1 定容比热的推算

由热力学一般关系式可以导出

$$c_v = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_v \quad (12)$$

$$\begin{aligned} c_v - c_v^{id} &= (c_v - c_v^{hs}) + (c_v^{hs} - c_v^{id}) \\ &= -T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (A - A^{hs}) + \frac{\partial^2}{\partial T^2} (A^{hs} - A^{id}) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

将前面的数学模型代入式 (13), 即可推得定容比热的计算公式 (推导过程从略)。选取 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等气体在饱和蒸汽线上的 58 个点进行计算, 其结果列于表 1。从表 1 可知, 直接利用微扰理论计算所得的结果偏差较大, 平均偏差为 6.367%, 不能满足工程应用的要求。

3.2 定容比热计算的改进

通过对上述计算结果进行反复分析, 作者认为偏差较大的原因是多方面的, 其中最主要的原因是式(7)中的二阶微扰项与实际流体的行为有些差别, 为此对式(7)中的二阶微扰项提出如下形式的修正

$$\frac{A - A^{\text{hs}}}{NKT} = \frac{2\pi\rho}{KT} \left[\int_0^\infty G(S) U^{(1)}(S) dS - \frac{1}{2} (\sigma - d) \phi(d) g^{\text{hs}}(d) d^2 \right] \\ - \varphi(\omega, T) \frac{\pi\rho}{KT} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)^{\text{hs}} \left[\int_0^\infty G(S) U^{(2)}(S) dS - \frac{1}{2} (\sigma - d) \phi^2(d) g^{\text{hs}}(d) d^2 \right] \quad (14)$$

式中, $\varphi(\omega, T)$ 为二阶微扰修正因子, 其值与偏心因子 ω 和温度 T 有关。

结合一些普通气体和低碳烃类气体(如 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_3H_8 等)的比热数据, 对二阶微扰修正因子 $\varphi(\omega, T)$ 作了如下关联

$$\varphi(\omega, T) = (8.9320 + 37.2540\omega + 38.6605\omega^2) T_r^{-1/3} \quad (15)$$

式中, T_r 为对比温度。

经过上述修正后, 重新对上述气体进行计算, 同时以此二阶微扰修正因子对 CO_2 气体在饱和蒸汽线上的18个点的定容比热进行了预测, 其结果列于表1。

表1 实际气体定容比热计算偏差比较(饱和蒸汽线上)

气体种类	点 数	T_r	未改进方法		本文方法		L-K 方程	
			$\bar{\sigma}/\%$	$\sigma_{\text{max}}/\%$	$\bar{\sigma}/\%$	$\sigma_{\text{max}}/\%$	$\bar{\sigma}/\%$	$\sigma_{\text{max}}/\%$
N_2	15	0.515~1.000	9.649	21.010	0.890	5.220	2.160	8.964
CO_2	18	0.624~1.000			1.310	6.273	13.540	20.430
H_2	10	0.425~0.911	3.565	13.610	0.648	2.320	10.260	18.260
CH_4	10	0.525~0.944	9.562	40.901	1.480	5.690	2.021	9.033
C_3H_8	23	0.406~0.974	4.054	17.790	0.422	1.770	1.402	10.189
总平均	76		6.367		0.893		5.673	

注: $\sigma = (c_V, \text{文献值} - c_V, \text{计算值}) / c_V, \text{文献值} \times 100\%$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\sigma_i|$$

从表1可见, 本文方法计算结果与文献[10]值相比, 平均偏差为0.893%, 而直接利用微扰理论推算的平均偏差为6.367%, 按L-K方程计算的平均偏差为5.673%, 精度明显提高。

4 利用微扰理论推算实际气体定压比热

4.1 定压比热的计算公式

作者已经推导了定容比热的计算公式, 在此基础上进一步推导出实际流体定压比热的计算公式, 由热力学一般关系式可以导出

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right)^2 / \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T \quad (16)$$

$$(c_p - c_v) - (c_p - c_v)^{\text{id}} = [(c_p - c_v) - (c_p - c_v)^{\text{hs}}] + [(c_p - c_v)^{\text{hs}} - (c_p - c_v)^{\text{id}}]$$

$$= T \left\{ \left[\frac{\partial^2}{\partial T \partial V} (A - A^{hs}) \right]^2 / \left[\frac{\partial^2}{\partial V^2} (A - A^{hs})_T \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial T \partial V} (A^{hs} - A^{id}) \right]^2 / \left[\frac{\partial^2}{\partial V^2} (A^{hs} - A^{id})_T \right] \right\} \quad (17)$$

将前面所推导的数学模型代入上式,并结合定容比热计算公式,即可得到实际流体定压比热的计算公式。

4.2 定压比热的计算

由于对实际气体定压比热的计算中包含有定容比热的计算,因此,对于定压比热的计算,作者仍采用与推算定容比热时相同的改进方法,即在数学模型中的二阶微扰项前乘以一个二阶微扰修正因子 $\varphi(\omega, T)$, $\varphi(\omega, T)$ 的形式仍然采用式(15),具体步骤如下

(1) 根据实际流体的临界参数 $T_c(K)$ 、 $V_c(nm)$ 和偏心因子 ω ,由式(6)计算出实际流体的势能参数 ε 、 σ 、 a_3

(2) 根据已知的状态参数 T 、 ρ (ρ 为气体分子数密度)及势能参数,由式(13)推算出实际气体的定容比热 c_V ;

(3) 根据已知的状态参数及势能参数,由式(17)推算出实际气体的定压比热与定容比热的差值($c_p - c_V$),进而求得实际气体在给定状态下的定压比热值。

根据以上步骤及前面所推导的数学模型,编制计算程序,并对 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等实际气体在饱和蒸汽线上及其过热区的大量数值点进行计算,其结果列于表2,由表2可见,对上述气体881个点的计算结果与文献值^[10,11]的平均偏差为1.135%,而按L-K方程和文献[1]公式计算的平均偏差分别为3.82%和2.92%。

表2 实际气体定压比热计算偏差比较

气体种类	点数	T_c	P_c	本文方法		L-K方程		文献[1]公式	
				$\bar{\sigma}/\%$	σ_{max}	$\bar{\sigma}/\%$	σ_{max}	$\bar{\sigma}/\%$	σ_{max}
CO_2	253	0.920~5.917	0~8.197	0.619	2.301	3.882	6.172	0.533	5.921
N_2	117	0.515~5.962	0~8.955	1.292	6.121	3.713	9.396	7.398	58.920
O_2	78	1.292~8.340	0~9.823	1.136	-1.716	3.264	5.853	0.737	2.124
SO_2	20	0.634~2.956	0~0.013	0.997	-2.374	1.788	8.772	0.657	0.864
CH_4	56	0.524~5.246	0~10.770	1.852	9.330	4.327	17.840	6.427	93.750
CO	68	2.804~5.061	0~17.150	1.028	1.924	3.164	12.700	0.128	-0.524
C_2H_6	65	0.818~1.637	0~10.610	1.512	8.750	4.586	21.040	2.392	4.020
C_3H_8	127	0.406~1.623	0~0.520	1.014	10.580	3.045	21.150	6.135	69.345
C_2H_2	47	0.648~1.037	0~1.603	2.114	17.030	5.516	25.060	2.862	19.480
C_2H_4	50	1.055~1.498	0~0.988	1.673	8.017	5.135	11.770	1.280	-1.912
总平均	881			1.135		3.820		2.920	

注: $\sigma = (c_p \text{文献值} - c_p \text{计算值}) / c_p \text{文献值} \times 100\%$;

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\sigma_i|$$

5 结 论

1. 本文所开发的利用微扰理论推算实际流体定容比热和定压比热的方法, 在进行具体计算时, 只要知道实际流体的临界参数(T_c , V_c)和偏心因子 ω , 就可求出实际流体在给定状态下的定容比热和定压比热, 因而具有较强的通用性。

2. 从对 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_3H_8 、 CO_2 等实际气体在饱和蒸汽线上($0.406 \leq T_r \leq 1.00$) 76个点的定容比热计算来看, 其结果与文献[10]值的平均偏差为0.893%, 比L-K方程精度提高6倍以上。从对 N_2 、 O_2 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_4H_{10} 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等实际气体在饱和蒸汽线上及其过热区($P_r \leq 17.15$)的881个点的定压比热计算来看, 其结果与文献[10, 11]值的平均偏差为1.135%, 比通用的L-K方程(平均偏差为3.82%)精度提高约3.5倍, 比文献[1]公式(平均偏差为2.92%)精度提高2.5倍以上。

3. 本文方法虽然计算公式复杂, 不便于直接应用, 但如果以软件的形式在计算机上应用, 则仍是一种简单易行的有效方法, 因而具有一定的实用价值。这种把统计热力学与经典热力学相结合的研究方法, 既有很强的理论基础, 又有较好的可靠性, 从而为物性的研究开辟了新的途径。

参 考 文 献

- 1 Katinas T G, Lyman T J, Passut C A. Technical Data Book-Petroleum Refining Vol. 2, Chapter 7. Washington: API, INC, 1976. 703
- 2 斋藤正三郎. 平衡物性推算, 上海: 上海科技出版社, 1985
- 3 胡英. 流体的分子热力学. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 4 Barker J A, Henderson D. J Chem Phys, 1967, 47: 4714
- 5 Frisch H L, Katz J L, Praestgaard E, et al. J Phys Chem, 1966, 70: 2016
- 6 Hiroike K. J Phys Soc Japan, 1969, 27: 1415
- 7 Percus J K, Yevick G J. Phys Rev, 1958, 110: 1
- 8 Lebowitz J L. Phys Rev, 1964, 133: A895
- 9 宋小明. 流体比热的理论与实验研究: (学位论文). 西安: 西安交通大学, 1991
- 10 John R Schreiner, Willard R Zahn. ASHRAE Handbook, Fundamentals, ASHRAE, INC, 1985. 16
- 11 Nargaftik N B. Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. John Wiley & Sons INC, 1975

CALCULATION OF VOLUMETRIC SPECIFIC HEAT CAPACITY AND ISOBARIC SPECIFIC HEAT CAPACITY OF REAL GASES USING PERTURBATION THEORY

Song Xiaoming

Zhao Guanchun

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The volumetric specific heat capacity and isobaric heat capacity of real gases were calculated using perturbation theory in statistical thermodynamics and the accuracy was improved by using an improved method in

this paper. The calculation of numerous points of the saturated and superheated vapor of real fluids such as N_2 , O_2 , SO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , etc., showed that the results were in good agreement with the values reported in literature and improved accuracy was achieved in comparison with the general L-K equation of state and the equation of specific heat capacity in literature. The specific heat capacity at constant volume and the specific heat capacity at constant pressure of real gases at a given state can then be calculated only when the critical parameters T_c , V_c and acentric factor are known. Although this method is not fit for direct calculation for its complexity, it is efficient, simple and practical in computerized calculation.

Keywords perturbation theory, volumetric specific heat capacity, isobaric specific heat capacity