

压缩因子 $Z > 1$ 的定容高压气体 的压力与温度的关系

曹治觉 郭 愚

(湖南教育学院, 长沙 410012)

摘要 改良了文献[1]的近似处理方法, 从求解新的非线性常微分方程中, 导出了 $Z > 1$ 的定容高压气体在 (T_0, p_0) 附近的压力与温度的关系。对照 Redlich-Kwong 方程的计算值表明, 在 $|\Delta T| < 15\text{K}$ 时, 其压力的平均相对误差小于 0.9%。

关键词 位形积分 压缩因子 Redlich-Kwong 方程

中图法分类号 O521.2 O561.4

1 引言

自1873年 Van der Waals 第一次提出非理想气体状态方程以来, 物理学界一直遵循两种不同途径来研究实际气体的状态方程, 其一是从气体的微观机制出发导出 Onnes 方程的各级维里系数。Ursell^[2]、Mayer^[3]、Hoover^[4]和 Kirkwood^[5]等人的工作是经典统计理论成功地应用于非理想气体的精确结果。现在理论上已能用分子集团展开的不可约积分, 来表示任意级维里系数^[6]。但由于气体分子结构的多样性以及由此引起的高压下分子间相互作用的复杂性, 这一方法在具体运用时遇到了几乎是难以逾越的数学上的困难。而工程实际上应用的状态方程, 大多是在高压 PVT 实验台上用定容测试方法进行测试, 然后对所测数据进行回归关联得到。这种测试和对数据的回归关联是相当复杂的工作, 耗时费力, 而所得的状态方程却只适应于特定温度和压力范围的某些特定气体。据不完全统计, 迄今这类经验的或半经验的状态方程已达160多个。目前这些方程的发展趋势是方程所包含的常系数越来越多, 如1972年提出的 Starling 方程的常系数多达11个^[7], 这些常系数必须通过气体组份摩尔百分数、临界参数、偏心因子和许多特定常数计算求出。一般说来, 这些由回归关联得到的常系数的有效数字常在8位以上, 具体计算甚为繁杂。而文献[1]却与传统的统计物理方法不同, 而是设法绕开了对复杂的位形积分的计算, 求出了 $e^{-1} < (\text{压缩因子 } Z) < e$ 的高压混合气体的状态方程。但文献[1]在求解含 $\partial \ln Q / \partial V$ 的可解偏微分方程时, 用理想气体的定容压力系数 $\beta_{\text{理}}$ 代替实际气体的 β 。我们在文献[1]的基础上, 改良了文献[1]的上述近似处理方法, 从求解新的非线性常微分方程中, 导出了 $Z >$

· 湖南省自然科学基金资助。

1997-03-05收到原稿, 1997-05-12收到修改稿。

1 的一定质量定容高压气体在 (T_0, p_0) 附近的压力与温度的关系, 并与工程上广泛应用的 Redlich-Kwong 方程的计算结果进行了比较。结果显示, 本方程与 Redlich-Kwong 方程相比, 在 $|\Delta T| < 15\text{K}$ 的情况下, 误差很小, 而且计算结果简单, 从而能大大减少 PVT 实验台上的测试次数。更主要的是, 由于本方程对 Z 的上限没有限制, 且又适用于任何类型的高压气体 (包括混合气体和非混合气体, 极性分子气体和非极性分子气体), 故可为一些目前无法实验的超高压气体的热物性提供理论预言。

2 $Z > 1$ 的高压气体在 (T_0, p_0) 附近的 $p \sim T$ 关系

对体积 V 中充有的 n mol 的高压气体而言, 文献[1]导出了如下方程:

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) - (T\beta - 1) \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = 0 \quad (1)$$

式中: Q 为体系位形积分, β 为气体压力系数, 可由实验测定, 一般说来, 在一定的温度范围内 β 变化不大^[8], 注意到

$$p = kT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \quad (2)$$

故我们不必求出方程(1)中的位形积分 Q , 而将 $\partial \ln Q / \partial V$ 作为一个未知函数并考虑到 β 为常数的近似, 则方程(1)便是一个关于 T 的可解偏微分方程。从上述泛定方程(1)中容易解得

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = f(V, \beta) \frac{\exp(\beta T)}{T} \quad (3)$$

代入(2)式, 有

$$p = kf(V, \beta) \cdot \exp(\beta T) \quad (4)$$

式中: k 为 Boltzmann 常数。显然(4)式对一切实际气体 (包括高压实际气体和无限接近于理想气体的气体) 均成立。但对理想气体而言, $\beta_{\text{理}} = 1/T$, 故当 $\beta_{\text{实}} \rightarrow \beta_{\text{理}}$ 时, 有 $p_{\text{实}} \rightarrow p_{\text{理}}$ 。但由于我们讨论的是 T 变化范围不大, 以致 β 可视为常数的情形 (这也是(4)式成立的条件), 故由(4)式, 当 $\beta \rightarrow \beta_{\text{理}}$ 时, 有

$$p_{\text{理}} = kf(V, \beta_{\text{理}}) \cdot \exp(T\beta_{\text{理}}) = \frac{Nk}{V\beta_{\text{理}}} \quad (5)$$

从而

$$f(V, \beta_{\text{理}}) = \frac{N}{V e \beta_{\text{理}}} \quad (6)$$

注意到(4)式成立的条件, 那么, 对实际气体而言, 显然类似地应有

$$f(V, \beta) = \frac{N}{V e \beta} \quad (7)$$

代入(4), 有

$$p = \frac{Nk}{V\beta} \cdot \exp(\beta T - 1) \quad (8)$$

显然, 当 $\beta \rightarrow \beta_{\text{理}} = 1/T$ 时, 上式成为理想气体状态方程。但对高压气体而言, 由于我们的目的是要求出 p 随 T 变化的关系式, 故我们可由 $\beta = (1/p) \cdot (\partial p / \partial T)_v$, 将(8)式改写为:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{Nk}{V} \cdot \exp\left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - 1\right] \quad (9)$$

当 $|T\beta - 1| < 1$ 时, 由近似公式

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2!} \quad (10)$$

有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{Nk}{2V} \frac{T^2}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 + \frac{Nk}{2V} \quad (11)$$

方程(11)不含体积 V 的导数, 由于实际上 β 的测定必须保持 V 、 N 不变, 故对方程(11)而言, 在 V 和 N 不变的情况下, 可视为齐次常微分方程, 整理后, 有

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 - \frac{2V}{nR} \frac{p^2}{T^2} \frac{dp}{dT} + \frac{p^2}{T^2} = 0 \quad (12)$$

设初始条件为 $T = T_0$ 时, $p = p_0$, 不难解得

$$\begin{aligned} \ln T = & \ln \frac{\sqrt{pV + nRT} + \sqrt{pV - nRT}}{\sqrt{2pV}} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{pV - nRT}{pV + nRT}} \\ & + \ln \frac{T_0 \sqrt{2p_0V}}{\sqrt{p_0V + nRT_0} + \sqrt{p_0V - nRT_0}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{p_0V - nRT_0}{p_0V + nRT_0}} \end{aligned} \quad (13)$$

如果体积 V 中为 l 组元的混合气体, 同理可得:

$$\begin{aligned} \ln T = & \ln \frac{\sqrt{pV + \sum_{i=1}^l n_i RT} + \sqrt{pV - \sum_{i=1}^l n_i RT}}{\sqrt{2pV}} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{pV - \sum_{i=1}^l n_i RT}{pV + \sum_{i=1}^l n_i RT}} \\ & + \ln \frac{T_0 \sqrt{2p_0V}}{\sqrt{p_0V + \sum_{i=1}^l n_i RT_0} + \sqrt{p_0V - \sum_{i=1}^l n_i RT_0}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{p_0V - \sum_{i=1}^l n_i RT_0}{p_0V + \sum_{i=1}^l n_i RT_0}} \end{aligned} \quad (14)$$

由于在求解泛定方程(1)的过程中, 利用了实际气体在一定温度范围内 β 为常数的近似, 另外在求解方程(9)时利用了(10)式的近似, 加之(13)、(14)两式中的 T_0 和 p_0 又都是需要测量的量, 并考虑到气体压缩因子的定义

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad \text{或} \quad Z = \frac{pV}{\sum_{i=1}^l n_i RT} \quad (15)$$

故(13)、(14)两式应为 $Z > 1$ 时一定质量的定容高压气体在 (T_0, p_0) 附近的某一温度范围内压力与温度的关系。

可以看出, (13)和(14)式均为代数超越方程, 只能求近似解。利用计算机可以很方便地(如逼近法等)从(13)和(14)式中求出 (T_0, p_0) 附近对应于温度 T 时的压力 p 的近似值。

要说明的是, (13)和(14)式中并不含有偏心因子 ω , 这是因为气体的 ω 随气体种类而异, 我们在推导上述公式时所引入的初始条件就已隐含了气体的种类, 因而也就隐含了

ω_0 .

3 本方程的初步验证

由于 $Z > 1$ 的高压气体的 PVT 实验数据一般很少公布,我们利用工程上广泛应用的 Redlich-Kwong 方程的计算结果与(13)式的计算值进行了对照。众所周知,R-K 方程为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (16)$$

式中: $a=0.4278R^2T_c^{2.5}/p_c$, $b=0.0867RT_c/p_c$, T_c 和 p_c 分别为气体的临界温度和临界压力。

现设 1000mol 的甲烷被压缩为 200K 时体积为 0.042m^3 ,对甲烷而言, $T_c=190.6\text{K}$, $p_c=4.5\text{MPa}$,R-K 方程与(13)式的压力计算值列于表 1。

表 1 R-K 方程与(13)式的压力计算值

Table 1 The comparison of calculated pressures from R-K equation and Eq. 13

T /(K)	R-K equation p /(MPa)	Eq. (13) p /(MPa)	Relative error (%)
200	61.57	61.57	0
202	63.31	63.30	0.0158
205	65.92	66.00	0.121
207	67.65	67.91	0.384
210	70.24	70.94	0.997
212	71.96	73.07	1.54
215	74.53	76.31	2.39
220	78.79	82.63	4.87
225	83.02	89.72	8.07

另外,我们从文献[9]中有关甲苯的 PVT 实验的 320 组实验数据中找到 $Z > 1$ 的两组数据如表 2。

表 2 (Table 2)

T /(K)	p /(MPa)	Density/(mol/dm ³)
458.10	33.3214	8.217
463.11	36.2038	8.214

将 $T_0=458.10\text{K}$ 和 $p_0=33.3214\text{MPa}$ 代入(13)式,结果算出当 $T=463.11\text{K}$ 时,相应的 $p=36.2143\text{MPa}$ 。

要说明的是:由于上述实验的摩尔密度有了微小改变($\Delta n=-0.003\text{mol/dm}^3$),因而(13)式计算结果稍有偏大,这是引用文献[9]的实验数据时不可避免的系统误差,但亦足供参考。

比较(13)式(T_0, p_0)附近相应温度的压力计算值与 R-K 方程的计算值可以看出(13)

式的计算结果稍大于 R-K 方程的计算值,但众所周知,R-K 方程对烃类物质的压力计算值一般略低于气体的实际压力。从表中可见,当 $|\Delta T| < 15\text{K}$ 的范围内,(13)式的计算结果是比较准确的,与 R-K 方程相比,其平均相对误差不大于 0.908%;当 $|\Delta T| > 15\text{K}$ 时,显然由于这时 β 已不能视为常数,故误差较大。

国防科技大学肖星同志作了不少数值计算和处理工作,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 1 曹治觉. 高压物理学报,1995,9(3):163
- 2 Ursell H D. Proc Cambridge Phil Soc,1927, 23:685
- 3 Mayer J E, Mayer M G. Statistical Mechanics. New York: John Wiley & Sons Inc,1941
- 4 Ree F H, Hoover W G. J Chem Phys,1964,40:939
- 5 Kirkwood J G. Theory of Liquids. New York: Gordon and Breach Science Publishers,1968
- 6 Huang K. Statistical Mechanics. New York: John Wiley & Sons Inc,1963
- 7 Starling K E. Thermo Data Refined for LPG,1972,51(6):107~115
- 8 印永嘉. 物理化学简明手册. 北京: 高等教育出版社,1988
- 9 Siraty G C, Ball M J, Bruno T J. J Chemical and Engineering Data,1988,33(2):177

THE PRESSURE-TEMPERATURE RELATION FOR HIGH PRESSURE GASES WITH COMPRESSIBILITY FACTOR $Z > 1$

Cao Zhijue, Guo Yu

(Physics Department, Hunan Educational Institute, Changsha 410012, P. R. China)

ABSTRACT Using equation of state and other fundamental formulae in canonical ensemble, we derive a partial differential equation satisfied by high-pressure gases. With this equation it is possible to obtain a new nonlinear differential equation, which gives the pressure-temperature relation for a gas with high pressure in the vicinity of (T_0, p_0) . Following this way, we can avoid computing configuration integrals and improve the previous approach given in Ref. 1. The mean error of our results is found to be less than 0.9% for $|\Delta T| < 15\text{K}$ in comparison with those calculated with Redlich-Kwong equation.

KEY WORDS configuration integral, compressibility factor, Redlich-Kwong equation.