

Redlich-Kwong 实际气体转换温度的研究

赵汝顺, 王开明

(辽宁科技大学理学院, 114044, 鞍山)

摘要: 通过计算和分析得到了 Redlich-Kwong(R-K) 实际气体转换温度与压强的函数关系, 并且应用 Matlab 仿真技术绘制出 R-K 气体反转曲线, 将其与 vdW、Dieterici 以及实验测定的气体反转曲线进行对比分析发现, 曲线非常逼近实验测定的气体反转曲线, 从而说明了由 R-K 物态方程导出的气体转换温度与实际气体转换温度吻合得比较好。

关键词: R-K 物态方程; 转换温度; 反转曲线; 仿真

中图分类号: O414.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)04-0504-03

Study of the Reversal Temperature of Redlich-Kwong's Real Gas

Zhao Rushun, Wang Kaiming

(School of Sciences, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114044, China)

低温技术在现代工程、航空航天、电子学、生物学和医学等众多领域的研究与应用中起着重要作用, 是人类对物质世界加深认识的一条重要和可行的途径。由于节流膨胀制冷设备简单、无运动系统、操作简便, 而且在低温气体被液化时, 不会在汽缸中发生所谓的“水击”现象等诸多优点, 已成为现代制冷流程中广泛使用的一种获取低温的方法^[1-3]。通过节流膨胀使气体降温, 就必须使气体的温度和压强处于致冷区。目前, 理论上由 vdW 和 Dieterici 物态方程得到的气体反转曲线与实验测定的气体反转曲线存在着较大的误差^[1,4], 如图 1 所示。本文通过热力学理论和计算机模拟得到的 Redlich-Kwong(R-K) 气体转换温度和反转曲线与实验测定的结果相比较, 具有较高的准确性, 说明用 R-K 物态方程描述实际气体通过节流手段获取低温时的行为具有较强的使用价值和理论指导意义。

1 R-K 实际气体转换温度与压强函数关系的推导

根据焦汤系数^[5]

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V_m}{C_{P,m}} (T\alpha - 1) \quad (1)$$

式中: $C_{P,m}$ 为定压摩尔热容; H 为焓; V_m 为摩尔体积; 体膨胀系数为

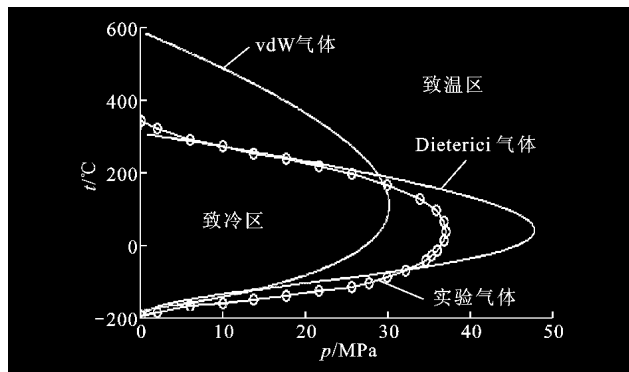


图1 焦-汤效应的反转曲线对比图

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

根据雅可比行列式的性质

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P &= \frac{\partial(V_m, P)}{\partial(T, P)} = - \frac{\partial(V_m, P)/\partial(V_m, T)}{\partial(T, P)/\partial(T, V_m)} = \\ &= - \frac{(\partial P/\partial T)_{V_m}}{(\partial P/\partial V_m)_T} \end{aligned} \quad (3)$$

由 R-K 物态方程可求出在 $\mu=0$ 时, 气体转换温度与压强的函数关系。

R-K 实际气体物态方程^[6]

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{\frac{1}{2}} V_m (V_m + b)} \quad (4)$$

$$a = 0.427 \ 8 \frac{R^2 T_c^{\frac{5}{2}}}{P_c}; \quad b = 0.086 \ 7 \frac{RT_c}{P_c} \quad (5)$$

式中: a, b 分别为考虑到气体分子间的引力和分子固有体积引进的 R-K 物态方程中的修正参量; T_c 、 P_c 分别为气体的临界温度和临界压强; R 为气体普适恒量, 那么有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} &= \frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{2T^{\frac{3}{2}} V_m (V_m + b)} = \\ &= \frac{2RT^{\frac{3}{2}} V_m (V_m + b) + a(V_m - b)}{2T^{\frac{3}{2}} V_m (V_m^2 - b^2)} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T &= -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{a(2V_m + b)}{T^{\frac{1}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2} = \\ &= -\frac{RT^{\frac{3}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2 - a(2V_m + b)(V_m - b)^2}{T^{\frac{1}{2}} V_m^2 (V_m^2 - b^2)^2} \end{aligned}$$

以上两式代入式(2)可得

$$\alpha = \frac{[2RT^{\frac{3}{2}} V_m (V_m + b) + a(V_m - b)](V_m^2 - b^2)}{2T[RT^{\frac{3}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2 - a(2V_m + b)(V_m - b)^2]} \quad (6)$$

将式(6)代入式(1), 可得

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{V_m}{C_{P,m}} \left\{ \left[2RT^{\frac{3}{2}} V_m (V_m + b) + a(V_m - b) \right] (V_m^2 - b^2) - \right. \\ & \left. 2 \left[RT^{\frac{3}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2 - a(2V_m + b)(V_m - b)^2 \right] \right\} / \\ & 2 \left[RT^{\frac{3}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2 - a(2V_m + b)(V_m - b)^2 \right] \end{aligned}$$

令 $\mu=0$, 可得转换温度与体积的关系

$$\begin{aligned} \left[2RT^{\frac{3}{2}} V_m (V_m + b) + a(V_m - b) \right] (V_m^2 - b^2) = \\ 2 \left[RT^{\frac{3}{2}} V_m^2 (V_m + b)^2 - a(2V_m + b)(V_m - b)^2 \right] \end{aligned}$$

将其整理后可得

$$\begin{aligned} V_m^3 + \frac{4b^2 RT^{\frac{3}{2}} + 7ab}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} V_m^2 + \frac{2b^3 RT^{\frac{3}{2}} + ab^2}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} V_m - \\ \frac{3ab^3}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

令

$$A = \frac{4b^2 RT^{\frac{3}{2}} + 7ab}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} \quad (8a)$$

$$B = \frac{2b^3 RT^{\frac{3}{2}} + ab^2}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} \quad (8b)$$

$$C = \frac{-3ab^3}{2bRT^{\frac{3}{2}} - 5a} \quad (8c)$$

$$\text{所以} \quad V_m^3 + AV_m^2 + BV_m + C = 0 \quad (9)$$

令

$$V_m = x - A/3 \quad (10)$$

代入式(8)可得

$$x^3 + nx + q = 0 \quad (11)$$

其中

$$n = B - \frac{1}{3}A^2; \quad q = C + \frac{2}{27}A^3 - \frac{1}{3}AB \quad (12)$$

根据代数中的卡尔丹公式^[7], 式(11)的解为

$$\begin{aligned} x = & -\left(\frac{q}{2} + \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \\ & \left(-\frac{q}{2} - \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (13)$$

将它代入式(10), 可得

$$\begin{aligned} V_m = & \left(-\frac{q}{2} + \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \\ & \left(-\frac{q}{2} - \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{A}{3} \end{aligned} \quad (14)$$

综上所述, 式(4)、(5)、(8)、(12)、(14)5个式子组合起来就构成了 R-K 实际气体转换温度与压强的函数关系。

氮气的临界温度和临界压强分别为^[8] $T_c = 126$ K, $P_c = 33.937 \times 10^5$ Pa. 气体普适恒量^[9] $R = 8.31$ J $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ K⁻¹, 代入式(5)可得

$$\begin{aligned} a &= 1.552 \ 17 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ b &= 2.675 \ 7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (15)$$

代入式(8)可得

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{0.000 \ 235 T^{\frac{3}{2}} + 2.869 \ 9}{0.004 \ 391 \ 2 T^{\frac{3}{2}} - 76.612 \ 5} \\ B &= \frac{0.000 \ 003 \ 144 T^{\frac{3}{2}} + 0.010 \ 97}{0.004 \ 391 \ 2 T^{\frac{3}{2}} - 76.612 \ 5} \\ C &= \frac{-0.000 \ 880 \ 57}{0.004 \ 391 \ 2 T^{\frac{3}{2}} - 76.612 \ 5} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

代入式(4)可得

$$P = \frac{0.082 \ 056 \ 8 T}{V_m - 0.026 \ 757} - \frac{15.322 \ 5}{T^{\frac{1}{2}} V_m (V_m + 0.026 \ 757)} \quad (17)$$

将式(14)代入式(17), 得到 R-K 物态方程中氮气的转换温度与压强的关系

$$\begin{aligned} p = & 0.082 \ 056 \ 8 T / \left(\left(-\frac{q}{2} + \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \right. \\ & \left. \left(-\frac{q}{2} - \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{A}{3} - 0.026 \ 757 \right) - \end{aligned}$$

$$15.3225/T^{1/2} \left(\left(-\frac{q}{2} + \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \left(-\frac{q}{2} - \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{A}{3} \right) \left(\left(-\frac{q}{2} + \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \left(-\frac{q}{2} - \left(\frac{q^2}{4} + \frac{n^3}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} - \frac{A}{3} + 0.026757 \right) \quad (18)$$

式中: q, n, A, B, C 的值由式(12)、(16)给出。

由 vdW 物态方程^[10] $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = NRT$, 亦可得到转换温度与压强的关系^[1]

$$P = \frac{a}{b^2} \left(1 - \left(\frac{bRT}{2a} \right)^{1/2} \right) \left(3 \frac{bRT}{2a} - 1 \right)^{1/2} \quad (19)$$

实验测定 vdW 物态方程中氮气的修正参数 a, b 的值分别为^[10]

$$a = 1.408 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入式(19), 可得 vdW 实际的反转曲线方程

$$P = 907.81(1 - 0.034T^{1/2})(0.102T^{1/2} - 1) \quad (20)$$

2 R-K 气体、vdW 气体和实验气体的反转曲线

以氮气为例, 分别根据式(18)和式(20), 应用 Matlab 仿真技术绘制 R-K 实际气体、vdW 实际气体的反转曲线, 并与实验测定的氮气的反转曲线进行对比, 如图2所示。

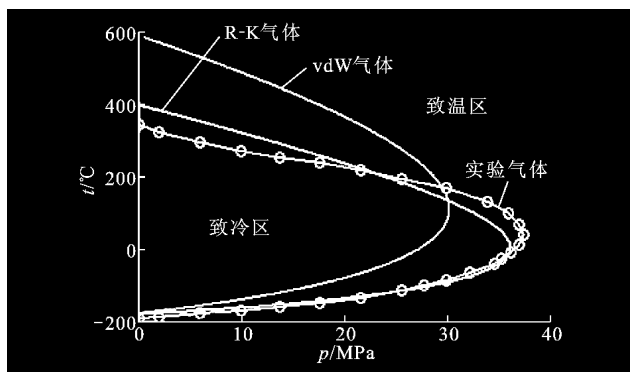


图2 氮气焦-汤效应的转换温度对比图

3 结论

由图2可以看出, vdW 气体反转曲线和实测气体反转曲线的误差比较大, 而 R-K 气体反转曲线与实测气体反转曲线吻合得比较好。通过图1和图2对比还可以看出, R-K 气体反转曲线比 Dieterici 气体反转曲线^[5]更贴近实测气体反转曲线。由此可见, R-K 物态方程在描述实际气体通过节流制冷时具有较强的精确性、可靠性和实用性, 主要原因在于 R-K 物态方程在计及内压强项的形式上更贴近于实际气体的行为。

参考文献:

- [1] 王竹溪. 热力学简程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979: 98-101.
- [2] 王勤, 陈光明. 有限大低温热源混合工质节流制冷循环特性分析[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(2): 181-185.
Wang Qin, Chen Guangming. The analyses of characteristics of J-T refrigeration cycles using mixed refrigerants with finite low temperature heat reservoir[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(2): 181-185.
- [3] 徐龙道. 物理学词典[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 64-65.
- [4] 赵汝顺. Dieterici 实际气体转换温度的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2006, 28(2): 236-238.
Zhao Rushun. Investigation on conversion of the temperature of Dieterici real gas[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2006, 28(2): 236-238.
- [5] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 78-79.
- [6] 朱文涛. 物理化学: 上册[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995: 10-14.
- [7] 《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 88-89.
- [8] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 308-309.
- [9] 李椿, 章立源, 钱尚武. 热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 29-30.
- [10] 苏汝铿. 统计物理学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 223-224.

(编辑 杜秀杰)