

临界点附近流体热力学函数特性的研究

周学华

(中国科学院力学研究所)

提要 作者用限定立方模型参数标度状态方程求出热力学函数, P 、 $\partial P/\partial T$ 、 K_T 、 C_v 和 $(C_p - C_v)$ 的奇异项的表达式; 用回归分析求出他们的基值项的表达式, 并对两种物质 SF_6 、 CO_2 的热力学函数用上述表达式进行了计算. 计算结果与实验值的一致性是很好的. 其总体标准偏差小于 7.4%.

一、引言

临界点附近, 流体热力学函数都是由热力学函数的临界奇异项与其基值项所组成. 从这个基本概念出发, 作者对 SF_6 和 CO_2 的一些热力学量, 压力 P 、等温压缩系数 K_T 、温度压力系数 $(\partial P/\partial T)_p$ 、等容比热 C_v 和比热差 $(C_p - C_v)$, 分别求出它们的奇异项和基值项. 用限定立方模型参数标度状态方程求出它们的奇异项的表达式^[1]; 用回归分析求出它们基值项的表达式, 用 $T > T_c$ 临界等容线上的实验值定出其参数值.

需要指出的是, 由 K_T 、 $\partial P/\partial T$ 的表达式和热力学公式, 很自然地推导出 $(C_p - C_v)$ 的奇异项和基值项的表达式. 由该表达式求出临界等容线上的 $(C_p - C_v)$, 其基值项对 $(C_p - C_v)$ 的贡献为 0.2—10% (对比温度 ε 为 $10^{-4} \leq \varepsilon \leq 3 \cdot 10^{-3}$), 在共存线上基值项的贡献为 10% 左右. 这样, 上述结果与文献[2]所采用的, 假设 C_v 为 C_p 的基值项, 有明显的不同. 首先本文求出的 $(C_p - C_v)_B$ 的表达式具有明确的物理意义, 其二在同样的温度范围内, 本文求得的 $(C_p - C_v)_B$ 的数值是不能忽略的, 否则会造成严重的计算误差. 脚注 B 表示基值项.

应用上述表达式, 计算了 SF_6 、 CO_2 在临界等容线上的 C_v 和 $(C_p - C_v)$, 也计算了共存线上 CO_2 的 P 、 $\partial P/\partial T$ 、 K_T 和 $(C_p - C_v)$. 计算结果与实验值之间的一致性是非常好的. 其总体标准偏差 $X\sigma_n = ((\sum X^2 - (\sum X)^2/n)/n)^{1/2}$ 最大为 7.4%.

另外, 也计算了三条不同等容线上的 $(C_p - C_v)$ 随 ε 的变化曲线. 在无实验数据情况下, 该区域的计算值对工程传热计算仍有实用价值. C_v 值可由文献[3]得到.

二、基本原理

从宏观角度来看, 流体在临界点附近, 其特点是许多热物理性质, 例如 K_T 、 C_v 、 C_p 、 λ (热传导) 和热扩散 \mathcal{D} , 都趋向无穷大. 这种特点又称为临界奇异性. 从微观角度来看, 当物态趋近临界点时, 密度涨落在空间和时间上的相关性巨大地增加. 可以这样说: 密

本文于 1983 年 7 月 28 日收到.

度涨落及其相关性的巨大增加引起上述热物理量的发散。显然, 密度涨落对上述量的贡献是主要的, 即奇异性的贡献是第一位的, 而平均有序量即基值部份的贡献是第二位的。除了这类物理量以外, 还有一类物理量例如 P 、 $\partial P/\partial T$, 粘度等在临界点附近不具有奇异性, 即涨落对这些量的贡献只占第二位, 而平均有序量的贡献却是主要的。需要指出的是, 即使是第一类物理量, 当物态逐渐离开临界点时, 奇异项的贡献较快地减少, 基值项的比例就越来越大。

总之, 热物理量是由它的奇异项与基值项两部份所组成。在计算时, 不能随意忽略其中任一项, 否则会造成很大计算误差。这对工程计算是一个重要的概念。

下面把这种概念公式化。由热力学公式知, 等温压缩系数为

$$K_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{\rho^2} \chi_T \quad (1)$$

其中 ρ 为密度, μ 为化学势, $\chi_T = (\partial \rho / \partial \mu)_T$ 称为压缩率。在临界点附近 χ_T 分为临界奇异项与基值项两部份即

$$\chi_T = \chi_T^S + \chi_T^B \quad (2)$$

其中 S 、 B 分别表示奇异项和基值项。由热力学公式知

$$\mu = \int \chi_T^{-1} d\rho = \int_{\rho_c}^{\rho} (\chi_T^{-1})_S d\rho + \int_{\rho_c}^{\rho} (\chi_T^{-1})_B d\rho + \mu(\rho_c, T) = \mu_S + \mu_B \quad (3)$$

$$F = \int \mu d\rho = \int_{\rho_c}^{\rho} \mu_S d\rho + \int_{\rho_c}^{\rho} \mu_B d\rho + F(\rho_c, T) = F_S + F_B \quad (4)$$

其中 $\mu_S = \int_{\rho_c}^{\rho} (\chi_T^{-1})_S d\rho$ $\mu_B = \int_{\rho_c}^{\rho} (\chi_T^{-1})_B d\rho + \mu(\rho_c, T)$

$$F_S = \int_{\rho_c}^{\rho} \mu_S d\rho \quad F_B = \int_{\rho_c}^{\rho} \mu_B d\rho + F(\rho_c, T)$$

F 为 Helmholtz 自由能, 脚注 c 表示临界点参数。同样, 其他热力学函数也可以作同样的处理, 例如

$$P = \rho\mu - F = P_S + P_B \quad (5)$$

其中 $P_S = \rho\mu_S - F_S$ 、 $P_B = \rho\mu_B - F_B$ 。由此可以得出结论, 所有热力学函数, 总是可以分为两部份——临界奇异项与基值项。余下的问题是怎样得到这两部份的具体表达式。原则上借助于状态方程, 热力学和统计力学可以获得奇异项与基值项的表达式。

三、计算公式

奇异项公式 热力学函数的奇异项, 通过热力学公式和奇异状态方程可以求得其表示式^[1]。由于限定立方模型参数标度状态方程有较多的优点^[3], 本文采用它来计算热力学函数的奇异项。限定立方模型参变数定义如下

$$\Delta\mu \equiv \mu(\rho, T) - \mu(\rho_c, T) = a\theta(1 - \theta^2)R^{\beta\delta} \quad (6)$$

$$\varepsilon \equiv (T - T_c)/T_c = (1 - b^2\theta^2)R \quad (7)$$

这样, 限定立方模型参变数标度状态方程为

$$D \equiv (\rho - \rho_c)/\rho_c = k\theta(1 + c\theta^2)R^\beta \quad (8)$$

其中 $c = (2\beta\delta - 3)/(3 - 2\beta)$, $b^2 = 3/(3 - 2\beta)$, β , δ 为临界指数, a , k 为物质特性

常数, R 是表示涨落大小的状态方程参变数, θ 是表示平均有序量的状态方程参变数.

由状态方程 (8) 和热力学公式, 经过 Jacobians 变数变换可以得到热力学函数奇异项的表达式. 例如

$$\begin{aligned} (\chi_T^{-1})_s &= \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial D} \right)_T = \frac{\partial(\Delta \mu, T)}{\partial(R, \theta)} \bigg/ \frac{\partial(D, T)}{\partial(R, \theta)} \\ &= \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta \mu}{\partial R} & \frac{\partial \Delta \mu}{\partial \theta} \\ \frac{\partial T}{\partial R} & \frac{\partial T}{\partial \theta} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial D}{\partial R} & \frac{\partial D}{\partial \theta} \\ \frac{\partial T}{\partial R} & \frac{\partial T}{\partial \theta} \end{vmatrix}} \\ &= \frac{a}{K} R^\tau \frac{1 - [3 + b^2(1 - 2\beta\delta)]\theta^2 - b^2(2\beta\delta - 3)\theta^4}{1 - [b^2(1 - 2\beta) - 3c]\theta^2 - b^2c(3 - 2\beta)\theta^4} \quad (9) \end{aligned}$$

把文献 [1] 给出的, 由重整化群理论求出的临界指数值 (见表 2) 以及 $b^2 = 1.2766$, $c = 0.055$, 代入到 (9) 式, 得

$$\chi_T^s = \frac{k}{a} R^{-\tau} \quad (10)$$

由上式可知, 参变数 R 的大小直接度量 χ_T^s 的大小, 而愈接近临界点, χ_T^s 就愈接近于发散, 所以 R 值的大小是度量离临界点远近的一个尺度. 同样, 可以求得其他热力学函数奇异项的表达式. 现把限定立方模型状态方程的某些热力学函数奇异项表达式列如下:

$$\begin{aligned} (\chi_T^*)_s &= \left(\frac{k}{a} \right) R^{-\tau} \\ (\partial P^*/\partial T^*)_\rho^c &= R^{1-\alpha} a k_s(\theta) + (1+D)R^{\beta\delta-1} \cdot a\beta\theta[\delta(1-\theta^2)(1+3c\theta^2) \\ &\quad - (1-3\theta^2)(1+c\theta^2)]/q(\theta) \\ (C_V^*/T^*)_s &= R^{-\alpha} a k[(1-\alpha)(1+3(\theta^2)_s(\theta) - \beta(1+c\theta^2)\theta_s'(\theta)]/q(\theta) \\ P_s^* &= R^{\beta\delta} a \theta(1-\theta^2) + R^{2-\alpha} a k[\theta^2(1-\theta^2)(1+c\theta^2) - f(\theta)] \\ (C_p^* - C_v^*)_s &= \frac{(1+\varepsilon)}{(1+D)^3} \left\{ \frac{k}{a} \left[\left(\frac{dP^*}{dT^*} \right)_\rho^B \right]^2 \cdot R^{-\tau} + \left[\frac{k}{a} R^{-\alpha} + \chi_T^B \right] \right. \\ &\quad \cdot \left[2 \left(\frac{dP^*}{dT^*} \right)_\rho^B \cdot [a k_s(\theta) R^{1-\alpha} + (1+D)w(\theta) R^{\beta\delta-1}] \right. \\ &\quad \left. \left. + (a k_s(\theta) R^{1-\alpha} + (1+D)w(\theta) R^{\beta\delta-1})^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

其中 $f(\theta) = f_0 + f_2\theta^2 + f_4\theta^4 + f_6\theta^6$, $s(\theta) = s_0 + s_2\theta^2 + s_4\theta^4$, $s'(\theta) = 2s_2\theta + 4s_4\theta^3$

$$q(\theta) = 2\beta\delta b^2\theta^2(1-\theta^2) + (1-3\theta^2)(1-b^2\theta^2)$$

$$w(\theta) = a\beta\theta[\delta(1-\theta^2)(1+3c\theta^2) - (1-3\theta^2)(1+c\theta^2)]/q(\theta)$$

$$s_0 = -(2-\alpha)f_0, \quad s_2 = -(2-\alpha)b^2(1-2\beta)f_0 - \gamma f_2, \quad s_4 = -3\gamma c/2b^2(1+\alpha)$$

$$f_0 = \frac{\beta(\delta-3) - b^2\alpha\gamma}{2b^4(2-\alpha)(1-\alpha)\alpha} + \frac{c[b^2(1+\alpha)(3\gamma+2\beta) - 6\gamma]}{2b^4(2-\alpha)(1-\alpha)\alpha(1+\alpha)}$$

$$f_2 = \frac{\beta(\delta-3) - b^2\alpha(1-2\beta)}{2b^2(1-\alpha)\alpha} - \frac{c[b^2(1+\alpha)(3\gamma+2\beta) - 6\gamma]}{2b^4(1-\alpha)\alpha(1+\alpha)}$$

$$f_4 = -\frac{1-2\beta}{2\alpha} + \frac{c[b^2(1+\alpha)(3-2\beta) - 3\gamma]}{2b^2\alpha(1+\alpha)}, \quad f_6 = -(3-2\beta)c/2(1+\alpha)$$

其中*表示无因次量, $T^* = T/T_c$, $\rho^* = \rho/\rho_c$, $P^* = P/P_c$, $F^* = F/P_c \cdot V_c$, $\mu^* = \mu\rho_c/P_c$, $\chi_T^* = \chi_T P_c/\rho_c^2$, $C_v^* = C_v T_c/P_c V_c$, $C_p^* = C_p T_c/P_c \cdot V_c$.

当 $\theta = 0$ 时, 以上公式变为临界等容线上的公式; 当 $\theta = \pm 1$ 时, 为共存线上公式; 当 $\theta = 1/b$ 时, 为等温线上公式. 计算时所用到的参数值列于表 1.

表 1 参数表

物 质	参 数	P_c dyne/cm ²	ρ_c g/cm ³	T_c K	k	a	α	β	r	δ
CO ₂		73.75	0.467	304.12	1.00	21.7	0.11	0.375	1.24	4.815
SF ₆		37.61	0.730	318.64	1.01	22				

基值项公式 热力学函数的基值项是不能用标度状态方程求出的. 较好的方法, 应该包含一个从标度状态方程向解析状态方程转换的转换函数. 例如 P 可以表示为 $P = f(R)P_B + [1 - f(R)]P_c$. 其中 $f(R)$ 为转换函数, R 是标度状态方程参变数. 当物态趋向临界点时, $R \rightarrow 0$, $f(R) \rightarrow 0$, 这时式中第二项是主要的. 当物态远离临界点时 $R \rightarrow 1$, $f(R) \rightarrow 1$, 这时第一项是主要的. 总之 $f(R)$ 是 0—1 之间的某个数. 如果有了满意的转换函数, 就可以用某个解析状态方程求出 P_B . 可惜至今尚未找到适当的转换函数^[4]. 本文采用类似于文献[3]的方法, 求出热力学函数基值项的表示式.

设 f 为某个热力学函数, 则 $f^B = f^c - f^s$ 其中 f^c 为临界等容线上的实验值, f^s 是由临界等容线上的奇异项公式计算得到的. 这样 f^B 就是所要求临界等容线上的基值项公式. 对 $(f^c - f^s)$ 的差值进行回归分析, 就能求出其具体表达式. 该表达式也就是其他区域的基值项表达式. 这一点将在下面计算中加以验证. 对 SF₆ 和 CO₂ 进行了回归分析. 现把所求得的 f^B 的表达式列于表 2.

表 2 基值项表达式

函 数	物 质	CO ₂	SF ₆
P_B^*		$1.001618 + 6.82729\varepsilon$	/
$(\partial P^*/\partial T^*)_B^*$		$6.9953 - 44.4320\varepsilon$	$6.6885 - 5.89948\varepsilon$
$(\chi_T^*)_B$		$P_c(4.7837 \cdot 10^{-10} \cdot \varepsilon^{-0.8971})$	$P_c(1.0615 \cdot 10^{-14} \varepsilon^{-2.0828})$
$(C_p^*)_B$ ($D=0$)		$-19.5(1 + \varepsilon)$	$0.543(1 + \varepsilon)$
$(C_p^* - C_v^*)_B$		$\frac{(1 + \varepsilon)}{(1 + D)^3} \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*} \right)_B^2 (\chi_T^*)_B$	

表 2 中的 P_B^* 、 $(\partial P^*/\partial T^*)_B$ 和 $(\chi_T^*)_B$ 是由回归分析直接得到的. 需要指出的是 $(C_p - C_v)_B^*$ 不是由回归分析得到的, 而是在热力学公式 $C_p - C_v = T(\partial P/\partial T)_p \cdot K_T/\rho$ 运算中, 把所有含有参变数 R 的项合并在一起组成 $(C_p - C_v)_s$, 把不含 R 的项组成 $(C_p - C_v)_B$. 由此可见, $(C_p - C_v)_B^*$ 是公式推导中很自然得到的. 文献[2]在谈到 C_p

的基值项时说: C_p^B 的取法是较任意的, 或者采用 $C_p^S = C_p - C_v$ 或者 $C_p^S = \lim_{T \rightarrow T_c} (C_p) = (P_c C_1^2 / \rho_c T_c) \Gamma_T \varepsilon^{-\gamma}$. 其中 C_1, Γ_T 为两个常数. 这种取法意味着 C_v 是 C_p 的基值项; C_p^B 是可以忽略的. (文献[2], 采用上式进行了计算, 在 $1.6 \cdot 10^{-4} \leq \varepsilon \leq 3 \cdot 10^{-3}$ 范围内, C_p^B 最大只占 C_p 的 1.7%.) 与上述情况相比较, 由本文导出的 C_p^B 表达式有两个明显的特点: 其一具有明确的物理意义, C_p^B 不是任意取的, 是固有的, 其二在上述的温度范围内, C_p^B 不能被忽略, 在临界等容线上 C_p^B 占 C_p 的比例为 1—10%, 在共存线上 C_p^B 约占 10% 左右. 由此可以看到, 在计算中忽略基值项, 会给计算带来很大误差.

表 3 中列出了回归分析的精度. 精度是很高的(是百分误差). \bar{X} 是算术平均误差.

表 3 回归分析精度
($D = 0, 10^{-4} \leq \varepsilon \leq 8 \cdot 10^{-3}$)

函 数	CO ₂			SF ₆		
	$X\sigma_n$	\bar{X}	实验值文献	$X\sigma_n$	\bar{X}	实验值文献
P	0.04	-0.02	[2]	/	/	/
$(\partial P / \partial T)_{\varepsilon_c}$	0.04	0.01	[2]	0.07	-0.03	[7]
K_T	0.75	0.26	[2]	0.32	0.29	[6]

四、计算结果及其比较

为了说明上面求得的热力学函数表达式适用于其他区域的计算. 对 CO₂, 在其他区域, 特别在共存线上, 进行了详细的热力学函数计算. 所以选择共存线这个区域, 主要是因为在该区域中 CO₂ 具有较多较正确的实验结果, 便于对计算值与实验值进行比较. 另外对 SF₆ 和 CO₂ 也计算了临界等容线上的 $(C_p - C_v)$; 对 CO₂ 还计算了 $D = 0.05, 0.1, 0.15$ 三条等容线上的 $(C_p - C_v)$. 计算结果及其与实验结果的比较示于图 1—4 中.

由图 1 可见, $(\partial P / \partial T)_{\varepsilon_c}$ 曲线从头到尾大约只变化了 12%. 而 K_T 曲线却变化约 100 倍. 由图 2 可见, 共存线气相边的 $(C_p - C_v)$ 大于其液相边的 $(C_p - C_v)$. 由图 3

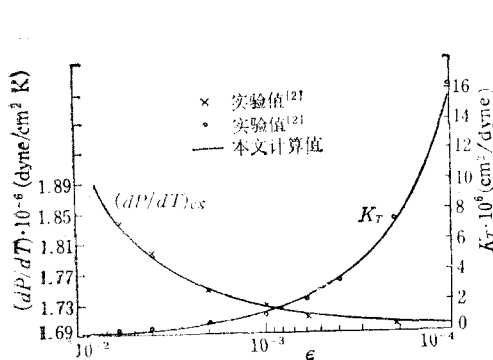


图 1 CO₂ 在共存线上的 $(\partial P / \partial T)_{\varepsilon_c}$ 、 K_T 随 ε 的变化曲线

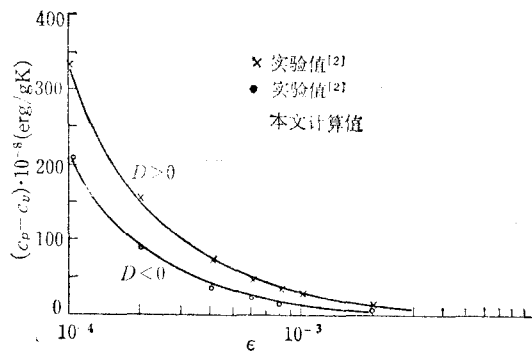


图 2 CO₂ 在共存线上的 $(C_p - C_v)_{\varepsilon_c}$ 随 ε 的变化曲线

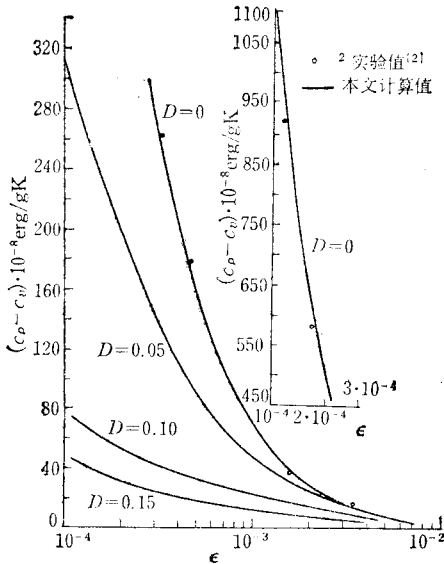


图 3 CO₂ 等容线上 $(C_p - C_v)$ 随 ϵ 的变化曲线

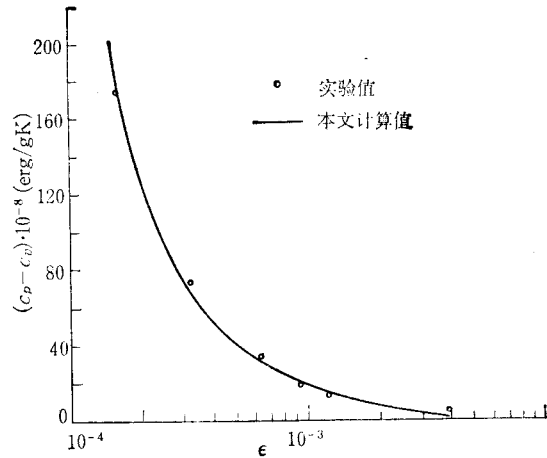


图 4 临界等容线上, SF₆ 的 $(C_p - C_v)$ 随 ϵ 的变化曲线.

可见, D 愈小 $(C_p - C_v)$ 随 ϵ 的变化愈剧烈, 当 $D = 0$ 时变化最剧烈, 例如 $D = 0$ 时, ϵ 为 10^{-4} 量级处的比热差要比 $D = 0.15$ 处的比热差大近百倍或百倍以上.

计算结果与实验值的偏差列于表 4. 由表 4 可见, 在共存线气相边, P 、 $\partial P/\partial T$ 、 K_T 的计算结果与实验值间的总体标准偏差 $X\sigma_n \leq 2\%$, $(C_p - C_v)$ 的偏差小于 5%, 可见偏差是较小的, 但在液相边, 其偏差大于气相边偏差, 偏差增至 7.4% C_p 的实验误差约为 5—10%^[8]. 所以本文的计算偏差在其实验误差范围之内. 这样的计算结果是令人满意

表 4 计算值偏差

区 域	热力学函数	对比密度	对比温度	算术平均偏差	标准偏差 $X\sigma_n$	实验值来源	
CO ₂ 共存线	P	$D < 0$ $D > 0$	$-8 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	0.38%	0.63%	[2][5]	
CO ₂ 共存线	$\partial P/\partial T$	$D < 0$ $D > 0$	$-8 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	1.4%	1.7%	[2][5]	
CO ₂ 共存线	K_T	$D < 0$	$-8 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	-2.3%	2%	[2]	
		$D > 0$	$-10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	7.4%	6.7%		
CO ₂ 共存线	$C_p - C_v$	$D < 0$	$-8 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	-0.33%	4.8%	[2]	
		$D > 0$	$-10^{-3} \leq \epsilon \leq -10^{-4}$	7.3%	6.9%		
临界等容线	CO ₂	$C_p - C_v$	$D = 0$	$10^{-4} \leq \epsilon \leq 3 \cdot 10^{-3}$	0	4.7%	[2]
	SF ₆	$C_p - C_v$	$D = 0$	$10^{-4} \leq \epsilon \leq 3 \cdot 10^{-3}$	-4.6	5.6%	[6]

的。由此就可以见到 f^B 公式是适用于这些区域的。

另外需要指出的是, 对应于三条等容线上的 $(C_p - C_v)$ 随 ε 变化的曲线, 尚未找到实验数据, 也未见到其他作者在这方面计算的报道, 所以无法加以比较。但由其他区域计算偏差可以推知, 在无实验数据情况下, 该曲线对工程传热计算仍有实用价值。

参 考 文 献

- [1] Moldover, M. R., et al., *Rev. Mod. Phys.*, **51** (1979), 79.
- [2] Swinney, H. L., et al., *Phys. Rev.*, **A8**, (1973), 2586.
- [3] 周学华, *力学学报*, **2**(1983), 173.
- [4] Chapela, G. A., et al., *Faraday Transaction I, J. of the Chem. Society*, **3** (1974), 584.
- [5] Levelt Sengers J. M. H., et al., *J. Chem. Phys.*, **56**, 1 (1972), 595.
- [6] Cannell, D. S. et al., *Phys. Rev.*, **A10** (1974), 2280.
- [7] Feke, G. T. et al., *Phys. Rev. Letters*, **27**, 26 (1971), 1780.
- [8] 赵建荣, *力学与实践*, **4**, 4(1982), 59.

CHARACTERS OF THERMODYNAMIC FUNCTION OF FLUIDS NEAR THE CRITICAL POINT

Zhou Xuehua

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

Using parametric scaled equation of state of restricted cubic model we have obtained the theoretical expressions of singular term of some thermodynamic function. By using the method of fitting the expressions of the background terms are also obtained. By means of above expressions we have calculated $P \cdot \partial P / \partial T \cdot C_v$ and $(C_p - C_v)$ for both SF_6 and CO_2 . Agreement between the calculated results and the measured ones is good to a great extent.