



压力对实际气体热力学能影响的 宏观及微观分析*

张克舫 王照亮 刘安源 吴明铂

[中国石油大学(华东) 新能源学院 山东 青岛 266580]

(收稿日期:2021-07-29)

摘要:热力学能和焓是工程技术中用途广泛的热力学状态参数,压力越高,实际气体的热力学能和焓值越小,这与我们一般的感性认识背道而驰.本文采用宏观实际气体状态方程求偏微分及热力学能统计定义微观的角度,推导分析了压力对实际气体热力学能的影响,从理论上证明了实际气体的热力学能随着压力的升高而减小这一规律.

关键词:实际气体 热力学能 状态方程 偏微分 统计定义

1 引言

热力学能(也称为内能) u 和焓 $h = u + pv$ 是物质重要的状态参数,也是工程技术中用途广泛的热力学函数^[1].J. L. Gay-Lussac在1807年,J. P. Joule在1843年,分别做了著名的Joule实验^[2],推导出理想气体的内能 u 与焓 h 都仅为温度 T 的单值函数而与压力 p 和体积 V 无关.J. P. Joule和W. Thomson在1852年进行了Joule-Thomson实验^[2],推导出实际气体的内能与焓都不只是温度的函数,而是与压力、体积都有关,即对于实际气体有 $u = F_1(T, p)$, $h = F_2(T, p)$.

实际气体的热力学能和焓值不仅与温度 T 有

关,还取决于压力 p 或比体积 v .工程上遇到的实际气体(例如水蒸气、油气田开采的天然气等),相同压力下,温度 T 越高,热力学能和焓越大,这很容易理解.那么相同温度下,压力越高,实际气体的热力学能和焓值如何呢?我们选取工程上常见的水蒸气和天然气为例回答这个问题.

水蒸气是实际工程中广泛应用的工质,表1是从过热蒸汽热力学性质图表中截取的不同压力和温度下水蒸气的状态参数.从表1中数据可以看出,在相同温度下,压力分别为0.5 MPa,1 MPa,2 MPa时,2 MPa时的热力学能和焓最小,压力为0.5 MPa时,热力学能和焓值最大.

表1 不同温度、压力下过热蒸汽的热力学能和焓值^[3]

$t/^\circ\text{C}$	$p = 0.5 \text{ MPa}$		$p = 1 \text{ MPa}$		$p = 2 \text{ MPa}$	
	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
410	2 979	3 292	2 973	3 284	2 961	3 269
430	3 012	3 334	3 006	3 327	2 995	3 313
450	3 044	3 376	3 040	3 370	3 028	3 356

* 教育部第二批新工科研究与实践项目,项目编号:E-NYDQHGC20202218;中国石油大学(华东) 校级教学改革项目,项目编号:KC-202031

作者简介:张克舫(1969-),女,博士,副教授,从事工程热力学、传热学等教学及热能利用及节能技术研究.

REFPROP 是一款国际权威工质物性计算软件^[4],图1是根据 REFPROP 软件的数据绘制的水蒸气焓熵图,图中横坐标是熵,纵坐标是焓,右边3条实线是干度 x 为 0.9, 0.95, 1.0 的等干度线,两条虚线是温度 T 分别为 350 K (77 °C) 和 400 K (127 °C) 的等温线,两条点划线是压力 p 为 0.15 MPa 和 0.9 MPa 的等压力线.从图1可以看出,在相同温度时(例如 $T=400$ K 的等温线上), $p=0.15$ MPa 的过热蒸汽比焓大于 $p=0.9$ MPa 时过热蒸汽的比焓值.也就是说,相同温度下,压力越高,过热蒸汽的热力学能 u 和焓 h 越小.

表2是根据 REFPROP 软件查到的某组分天然气的状态参数,从表2可以看出,天然气组分一定

表2 组分一定,不同温度、压力下天然气的热力学能和焓值

$t/^\circ\text{C}$	$p = 0.3 \text{ MPa}$		$p = 3 \text{ MPa}$		$p = 30 \text{ MPa}$	
	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$u/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
40	670.1	784.2	614.4	720.0	578.0	673.4
100	899.7	1047.2	771.8	906.6	728.1	856.4

表1、表2和图1的数据都表明了,相同温度 T 下,压力越高,水蒸气和天然气的热力学能和焓值越小,这与我们一般的感性认识背道而驰,怎么解释此现象呢?其他的实际气体是否也具有相似的规律呢?在《大学物理》及《工程热力学》等教材中,都没有给出答案以及解释,学习者特别是工程技术人员很容易产生困惑,本文从宏观的实际气体状态方程及热力学能统计定义微观的角度出发,推导分析压力对实际气体的热力学能的影响,从理论上证明了在相同的温度下,压力越高,比热力学能和焓值越小.

2 从实际气体状态方程角度分析

对于实际气体,人们已经提出了上百个半经验与纯经验状态方程,尽管方程的复杂性和精度不同,但都考虑了气体分子自身大小和分子之间的相互作用力,是对实际气体 pVT 行为的一种近似描述.其中范德瓦耳斯方程是最经典的方程之一,即

时,相同温度下,压力越高,天然气的热力学能 u 和焓 h 越小.

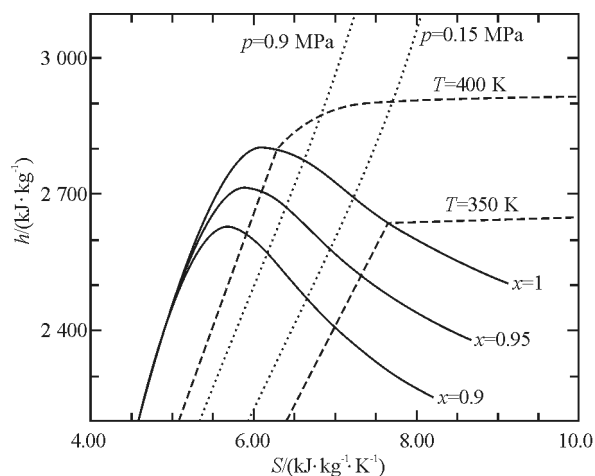


图1 水蒸气的焓熵图

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1)$$

范德瓦耳斯方程在理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 的基础上,修正了两项:一是分子斥力,外在表现为分子占有体积,以分子可以自由活动的空间 $(V_m - b)$ 代替以分子为质点时的 V_m ^[1,5,6];二是分子引力的存在,使得分子对壁面的实际压力比理想状态小,引入了 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 代替 p ^[1,7,8].为了分析的方便,在定温条件下,分别单独考虑这两个效应对热力学能的影响.

热力学能的全微分表达式为

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]dv \quad (2)$$

其中 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ 按照范德瓦耳斯方程求解.

2.1 单独考虑分子体积修正项时

当单独考虑分子体积修正项时有

$$p(V_m - b) = RT \quad (3)$$

从式(3)可以求得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V_m - b}$$

代入到式(1)可得

$$du = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv \quad (4)$$

$$du = \left(\frac{RT}{V_m - b} - p \right) dv = 0 \quad (5)$$

由式(5)可见,分子体积修正项对 du 没有影响.

2.2 单独考虑分子引力时

单独考虑分子引力时有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT \quad (6)$$

从式(6)可以求得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V_m}$$

代入到式(2)可得

$$du = \left(\frac{RT}{V_m} - p \right) dv \quad (7)$$

$$du = \frac{a}{V_m^2} dv \quad (8)$$

由式(8)此可见,随着体积的增大,热力学能是增大的. 而体积与压力成反比,因而压力增大时,体积减小,热力学能减小.

2.3 同时考虑分子体积修正及分子引力时

范德瓦耳斯方程在理想气体状态方程的基础上,对分子体积项以及分子间的引力项进行了修正. 由以上分析可知,在定温条件下,分子体积修正项对热力学能的变化没有影响,也就是压力变化(或比体积的变化)时,热力学能不变化;但对于分子间的引力一项,随着压力的增大(比体积减小),热力学能是减小的. 因此两者的综合作用就是,随着压力的增大(比体积减小),热力学能是减小的.

3 从热力学能的统计定义角度分析

从统计角度看,单原子经典气体的热力学能 U 等于分子动能与分子势能之和,当气体的密度不是很高时

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi(r_{i,j}) \quad (9)$$

其中, p_i 是第 i 个分子的动量,即第一项是体系中分子的动能; $r_{i,j}$ 是两个分子之间的距离, $\varphi(r_{i,j})$ 是两分子相互作用势能^[9],反映两个分子间相互吸引作用的强弱.

由式(9)中第一项可以看出,分子的动能与其质量和速度有关,温度一定时,体系中分子的动能是确定的,不随分子间距或压力而变化. 但是考虑分子间的引力,即表现为式(9)的第二项,式(10)的 Lennard-Jones 势是常用分子势能曲线的表示分子作用势的半经验公式^[9]

$$\varphi(r) = \varphi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (10)$$

式中, r_0 和 φ_0 是相互作用势能的两个参量. 当两个分子相距 r_0 (10^{-10} m 的数量级)时,相互作用势能达到极小值 $-\varphi_0$.

分子直径数量级是 10^{-10} m, 大约等于 r_0 . 而气体分子的平均间距数量级为 10^{-9} m, 也就是说气体分子的间距 r 远大于 r_0 . 由图 2 可以看出,当 $r > r_0$ 即 $\frac{r}{r_0} > 1$ 时,随着分子间距 r 的增大,分子作用势 φ 是增大的,如图 2 中 OA 段所示. 反之,气体压力 p 增大时,气体比体积 v 减小,分子间距 r 减小,分子作用势能 φ 减小,而分子动能不随压力而改变,因而热力学能 U 随着压力的增大而降低,即相同温度下,实际气体的压力越高,热力学能越小.

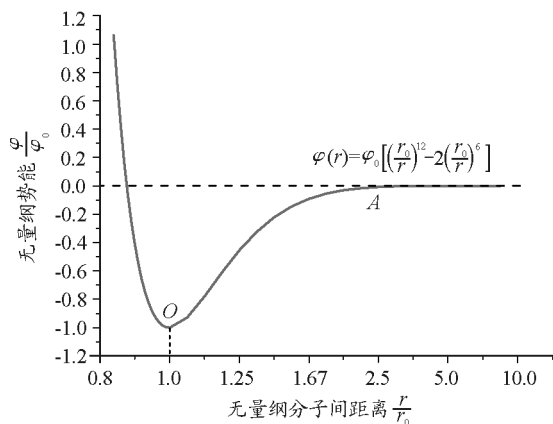


图 2 Lennard-Jones 分子势能曲线

当 $\frac{r}{r_0} > 10$ 时, $\varphi \rightarrow 0$, 分子间分子作用势 φ 趋近于零,热力学能 U 就只有分子动能,与压力(比体积

v 或分子间距 r) 无关, 这就是理想气体.

气体压力 p 增大时, 热力学能减小, 也可以从能量角度定性分析. 由于实际气体的分子间总存在着相互作用(吸引力), 当压力减小或体积增大时, 必须吸收能量以克服分子间的吸引力, 所以吸收的能量导致热力学能增加.

4 结论

(1) 对水蒸气和天然气这样的实际气体来说, 温度相同时, 压力越高, 比热力学能和焓值越小.

(2) 根据宏观的范德瓦耳斯实际气体状态方程, 在定温条件下, 分子体积修正项对热力学能的变化没有影响; 但对于分子间的引力一项, 随着压力的增大(比体积减小), 热力学能是减小的. 两者的综合作用是, 随着压力的增大(比体积减小), 热力学能是减小的.

(3) 根据微观的热力学能统计定义, 温度一定时, 体系中分子的动能不随分子间距或压力而变化; 根据 Lennard-Jones 势能曲线和公式, 当 $r > r_0$ 时, 随着气体分子间距 r 的增大, 分子作用势 φ 是增大的.

(4) 宏观的范德瓦耳斯实际气体状态方程及微观的热力学能统计定义, 都证明了相同温度下, 实际气体的热力学能 U 随着压力的增大而降低.

参考文献

- 1 沈维道, 童钧耕. 工程热力学(第5版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016
- 2 梁毅, 陈杰. 非理想气体和实际气体[J]. 大学化学, 1996, 11(2): 58 ~ 60
- 3 严家禄. 水和水蒸气热力性质图表[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015
- 4 <https://www.onlinedown.net/soft/989811.htm>
- 5 张三慧. 大学物理学·热学、光学、量子物理(第3版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009
- 6 汪志诚. 热力学·统计物理(第5版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013
- 7 施明恒, 李鹤立, 王素美, 等. 工程热力学[M]. 南京: 东南大学出版社, 2003
- 8 曾丹苓, 敖越, 张新铭, 等. 工程热力学(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002
- 9 周子舫, 曹烈兆. 热学 热力学与统计物理[下册](第2版)[M]. 北京: 科学出版社, 2013

Macroscopic and Microscopic Analysis on the Influence of Pressure on the Internal Energy of Real Gas

Zhang Kefang Wang Zhaoliang Liu Anyuan Wu Mingbo

(College of New Energy, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580)

Abstract: Internal energy and enthalpy are widely used as thermodynamic state parameter in engineering technology. However, the higher the pressure, the smaller the internal energy and enthalpy of the real gas is. In this paper, the influence of pressure on the internal energy of real gas is deduced and analyzed by solving the partial differential of macro real gas state equation, and the statistical definition of internal energy from the microscopic point. It is concluded that for real gases, the internal energy decrease with the increase of pressure.

Key words: real gas; internal energy; real gas equation of state; partial differential; statistical definition