

实际气体的幂律状态方程*

陈文, 梁英杰

(水文水资源与水利工程科学国家重点实验室(河海大学), 南京 210098;
河海大学 力学与材料学院, 南京 211100)

(我刊编委陈文来稿)

摘要: 为克服 Onnes(昂内斯)气体状态方程参数多的缺点,提出了描述实际气体的幂律状态方程.该模型仅包含两个参数,其中幂律函数的阶数可以为任意实数,刻画了实际气体偏离理想气体的程度.满足幂律状态方程的实际气体称为幂律气体,应用于描述氮气(N_2)和四氟甲烷(CF_4)两种实际气体的研究表明,与 Onnes 气体状态方程相比,幂律气体状态方程可以用较少的参数,准确地描述气体状态方程中压强和体积的幂律关系.此外,温度越低,幂律函数的阶数越小,反映了气体的实际状态越偏离理想气体.

关键词: 实际气体; 幂律状态方程; 位力系数; Onnes 气体状态方程

中图分类号: O354; O55; O39; O17 **文献标志码:** A doi: 10.21656/1000-0887.370140

引言

气体状态方程是热力学的核心问题,也是计算热力学和工程应用的基础^[1].大量研究发现,当温度较低、压力较高时,气体的行为都不同程度地偏离理想气体状态方程所假设的前提条件,特别是难液化的气体,如氮气和氦气等^[2-4].造成偏离的主要原因是气体分子间的引力和分子本身的体积^[5].当压力较低时,分子间的引力起主要作用.当压力较高时,分子的体积影响较大,分子间斥力的影响不能被忽略^[6].

低温和高压技术的发展要求建立更符合实际工程的气体状态方程.目前,存在有上百种气体状态方程,包括著名的 van der Waals(范德华)气体状态方程和 Onnes 气体状态方程^[7-8].这些模型的主要特点是纯经验和半经验型,参数较多,且均具有一定的适用范围.其中 van der Waals 气体状态方程通过两个矫正因子,分别考虑了气体分子间的引力和斥力,但未考虑矫正因子与温度的关系,仅适用于描述中低压力下气体的行为^[9].而 Onnes 气体状态方程是 van der Waals 气体状态方程的推广,其中位力系数是温度的函数,与实际气体状态的行为相吻合^[10].由 Onnes 气体状态方程可知,在恒定温度下,压强和体积的乘积是体积的幂级数.但 Onnes 气体状态方程参数较多,不方便使用.

为克服 Onnes 气体状态方程参数多的缺点,本文借鉴了分数阶建模的方法^[11-13],提出了幂

* 收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 111 引智计划(B12032);中央高校基本科研业务费(2013B15020056)

作者简介: 陈文(1967—),男,教授,博士,博士生导师(通讯作者. E-mail: chenwen@hhu.edu.cn);
梁英杰(1988—),男,讲师,博士(E-mail: liangyj@hhu.edu.cn).

律气体状态方程.本文的模型仅包含两个参数,其中幂律函数的阶数刻画实际气体偏离理想气体的程度.阶数越小,实际气体偏离理想气体的程度越高.此外,在恒定温度下,幂律状态方程可以描述压强和体积间的幂律关系.本文将用氮气(N_2)和四氟甲烷(CF_4)比较幂律状态方程和 Onnes 气体状态方程^[14-15],观察不同温度下,幂律气体状态方程的有效性.

本文第 1 节介绍了 Onnes 气体状态方程;第 2 节提出了幂律气体状态方程;第 3 节比较了幂律和 Onnes 气体状态方程,验证了前者的有效性;第 4 节对所做的工作进行了总结.

1 Onnes 气体状态方程

荷兰著名物理学家 Onnes 在研究氢、氦等沸点很低气体的液化时,提出的一种描述实际气体的状态方程,被称为 Onnes 气体状态方程^[16].该方程是体积或压强展开的级数.从理论上讲,Onnes 气体状态方程可以有无穷个级数展开.但在实际应用时,通常仅保留无穷级数的前 4 项来描述实际气体的状态.以体积展开为例,Onnes 气体状态方程的表达式为^[14]

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \right), \quad (1)$$

其中 R 为 Mole(摩尔)气体常数, P 为压强, V 为体积, T 为温度, B, C, D 分别为第一、第二和第三位力系数.位力系数通常由试验确定.一般情况下,温度越低,位力系数的数值越大,气体越偏离理想状态.

当 $B = C = D = 0$ 时,式(1)退化为理想气体状态方程^[17];

当 $B = b - a/RT, C = b^2, D = 0$ 时,式(1)退化为 van der Waals 气体状态方程^[18],其中, a 和 b 为范式系数,由试验确定,分别反映了气体分子间的引力强度和分子间相互碰撞时表现出来的有效体积.

2 幂律气体状态方程

为了克服 Onnes 气体状态方程中级数展开参数多的缺点,本文提出如下的幂律气体状态方程:

$$PV^\alpha = qRT, \quad (2)$$

其中 α 为分数阶的阶数,可以直接刻画实际气体的状态特征, q 为非整数阶量纲的系数. α 越小,则表明实际气体越偏离理想气体. $\alpha = 1$ 时,幂律状态方程退化为气体状态方程.当温度一定时,幂律状态方程描述了压强和体积之间的幂律关系.

3 应用实例

本节分别将氮气(N_2)和四氟甲烷(CF_4)的 Onnes 气体状态方程作为考察对象,验证不同温度下,幂律气体状态方程的有效性.

3.1 氮气(N_2)的幂律气体状态方程

表 1 给出了,温度为 80 K 和 120 K 两种条件下,氮气(N_2)位力系数的值.表 1 的数据来自文献[14].

本文用幂律气体状态方程拟合表 1 的两个温度下,氮气(N_2)的 Onnes 气体状态方程,并通过最小二乘法确定幂律状态方程参数的值.表 2 给出了两种温度下,幂律气体状态方程参数的值.由表 2 可知,幂律函数的阶数均不为 1,表明氮气(N_2)在这两个温度下的状态不是理想气体.此外,温度越低, α 的值越小,表明 N_2 的状态越偏离实际气体.该结果与 Onnes 气体状态

方程位力系数反映的结果一致。

表 1 不同温度下,氮气(N_2)位力系数的值

Table 1 The virial coefficients of nitrogen(N_2) under different temperatures

T/K	$B/(m^3/mol)$	$C/(m^6/mol^2)$	$D/(m^9/mol^3)$
80	$-2.508 0 \times 10^{-4}$	2.1×10^{-8}	-2.0×10^{-11}
120	$-1.146 2 \times 10^{-4}$	4.8×10^{-9}	-2.7×10^{-13}

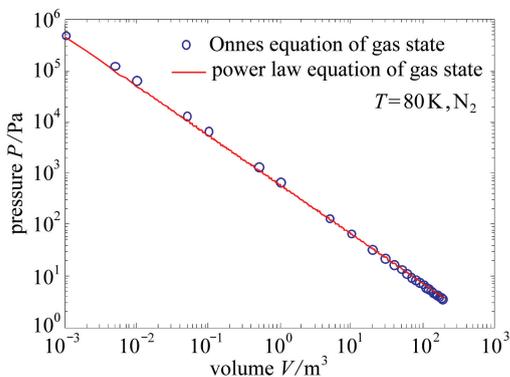


图 1 $T = 80 K, N_2$

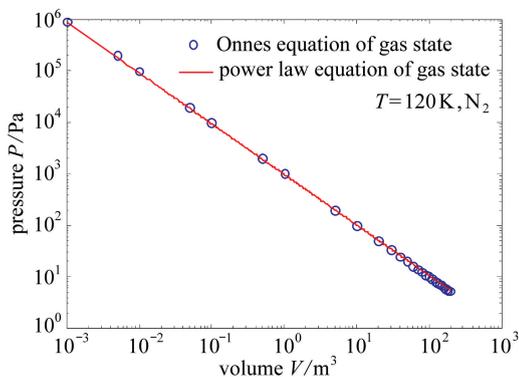


图 2 $T = 120 K, N_2$

图 1 和图 2 分别给出了双对数坐标下、幂律气体状态方程拟合上述两个温度下,氮气(N_2) Onnes 气体状态方程的曲线.由图 1 和图 2 可见,两种温度下压强和体积的关系均近似为幂律函数,幂律气体状态方程与 Onnes 气体状态方程的结果吻合.由此可知,幂律气体状态方程可以用较少的 2 参数准确描述氮气(N_2) 状态方程中压强和体积的幂律关系,幂律阶数刻画了氮气(N_2) 偏离理想气体的程度。

表 2 不同温度下,氮气(N_2) 幂律气体状态方程参数的值

Table 2 The parameters of the power law equation of gas state for nitrogen(N_2) under different temperatures

T/K	α	q
80	0.96	0.91
120	0.98	0.99

3.2 四氟甲烷(CF_4)的幂律气体状态方程

采用上述相同的分析方法,计算幂律气体状态方程的参数值并拟合曲线.表 3 为温度 323 K 和 373 K 时,Onnes 气体状态方程中的位力系数值.表 3 的数据来自文献[15].表 4 给出了两个温度下,幂律气体状态方程参数的值.图 3 和图 4 分别给出了幂律与 Onnes 气体状态方程的四氟甲烷(CF_4) 拟合曲线。

表 3 不同温度下,四氟甲烷(CF_4) 位力系数

Table 3 The virial coefficients of tetrafluoromethane(CF_4) under different temperatures

T/K	$B/(m^3/mol)$	$C/(m^6/mol^2)$	$D/(m^9/mol^3)$
323	-7.040×10^{-5}	5.38×10^{-9}	3.8×10^{-14}
373	-4.334×10^{-5}	4.49×10^{-9}	6.4×10^{-14}

由表 4 可知,幂律模型的阶数表明四氟甲烷(CF_4) 在两个温度下,均为非理想气体.此外,温度越低,幂律值 α 越小,表明四氟甲烷(CF_4) 的状态越偏离理想气体.由图 3 和图 4 可见,两个温度下,压强和体积的关系均可近似为幂律,且幂律气体状态方程与 Onnes 气体状态方程的结果高度吻合.由此可知,幂律气体状态方程可以用较少的参数准确描述四氟甲烷(CF_4) 状态

方程中压强和体积的幂律关系,且幂律阶数反映了四氟甲烷(CF_4)偏离理想气体的程度.

表 4 不同温度下,四氟甲烷(CF_4)分数阶气体状态方程参数的值

Table 4 The parameters of the power law equation of gas state for tetrafluoromethane(CF_4) under different temperatures

T/K	α	q
323	0.98	0.96
373	0.99	0.97

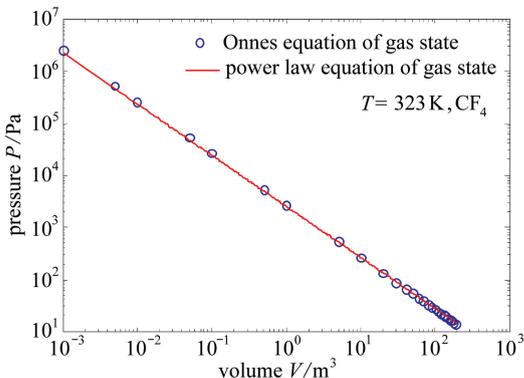


图 3 $T = 323 \text{ K}$, CF_4

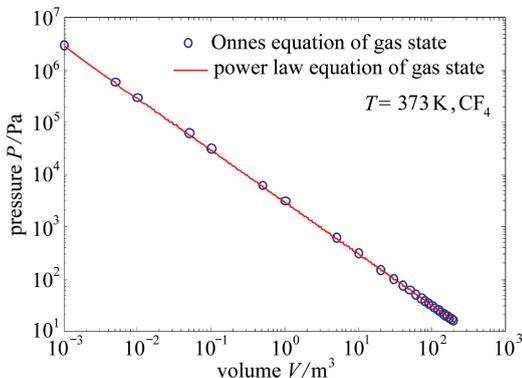


图 4 $T = 373 \text{ K}$, CF_4

4 结 论

本文提出了幂律气体状态方程,用较少的参数准确地描述实际气体的行为.幂律函数的阶数刻画了实际气体的状态特征.阶数越小,表明实际气体越偏离理想气体.两个应用实例表明,与 Onnes 气体状态方程相比,幂律气体状态方程可以用 2 个参数准确描述气体状态方程中压强和体积的幂律关系,且温度越低,幂律函数的阶数越小,反映气体偏离理想气体的程度越高.

注意到与 Onnes 气体状态方程相比,幂律气体状态方程是一个经验型模型.从气体分子相互作用力的角度出发,推导幂律气体状态方程,完善其数学物理理论将是笔者下一步工作的重点.

参考文献 (References):

- [1] Tykodi R J, Hummel E P. On the equation of state for gases[J]. *American Journal of Physics*, 1973, **41**(3): 340-343.
- [2] 董赛鹰, 苟清泉, 李萍, 等. 高温高压气体的状态方程与热力学性质[J]. 原子与分子物理学报, 2005, **22**(1): 101-104. (DONG Sai-ying, GOU Qing-quan, LI Ping, et al. The equation of state and thermodynamic properties of gas at high temperatures and pressures[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2005, **22**(1): 101-104. (in Chinese))
- [3] Bottin B. Thermodynamic properties of arbitrary perfect gas mixtures at low pressures and high temperatures[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2000, **36**(36): 547-579.
- [4] 戴伟, 李志浩, 李兴龙, 等. 全称压力下气体状态方程新模型[J]. 湖北第二师范学院学报, 2011, **28**(8): 10-12. (DAI Wei, LI Zhi-hao, LI Xing-long, et al. A new equation of state for all pressure[J]. *Journal of Hubei University of Education*, 2011, **28**(8): 10-12. (in Chinese))
- [5] Yokozeki A, Shiflett M B. Gas solubilities in ionic liquids using a generic van der Waals equation of state[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, **55**(2): 846-851.

- [6] Kurita N, Sekino H. Ab initio and DFT studies for accurate description of van der Waals interaction between rare-gas atoms[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, **348**(1/2): 139-146.
- [7] Martínez S, Pennini F, Plastino A. Van der Waals equation in a nonextensive scenario[J]. *Physics Letters A*, 2001, **282**(4): 263-268.
- [8] Czepirski L, Jagiełło J. Virial-type thermal equation of gas-solid adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, **44**(4): 797-801.
- [9] 胡颀, 余守宪. 范德瓦耳斯气液状态方程纵横谈[J]. 大学物理, 2005, **24**(10): 15-20. (HU Jie, SHE Shou-xian. General discussion on van der Waals gas-liquid state equation[J]. *College Physics*, 2005, **24**(10): 15-20. (in Chinese))
- [10] 李斯特, 张明元. 应用三次维里型状态方程确定实际气体导出参数: 焓与熵值的新关联式[J]. 工程热物理论, 1989, **10**(4): 349-352. (LI Si-te, ZHANG Ming-yuan. The new correlations for determining two derivative parameters-enthalpy and entropy of real gases by using a new cubic reduced virial equation of state[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 1989, **10**(4): 349-352. (in Chinese))
- [11] LIANG Ying-jie, CHEN Wen, Magin R L. Connecting complexity with spectral entropy using the Laplace transformed solution to the fractional diffusion equation[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2016, **453**: 327-335.
- [12] CHEN Wen, ZHANG Xiao-di, Korošak D. Investigation on fractional and fractal derivative relaxation-oscillation models[J]. *International Journal of Nonlinear Sciences & Numerical Simulation*, 2010, **11**(1): 3-10.
- [13] CHEN Wen, LIANG Ying-jie, HU Shuai, et al. Fractional derivative anomalous diffusion equation modeling prime number distribution[J]. *Fractional Calculus & Applied Analysis*, 2015, **18**(3): 789-798.
- [14] 中国大百科全书总编辑委员会. 中国大百科全书(物理学)[M]. 第2版. 北京: 中国大百科全书出版社, 2009: 419-420. (China Encyclopedia Editor Committee. *Encyclopedia of China (Physics)*[M]. 2nd ed. Beijing: Encyclopedia of China Publishing Houses, 2009: 419-420. (in Chinese))
- [15] 聂跃光. 实际气体状态方程的讨论[J]. 川北教育学院院刊, 1987(1): 20-26. (NIE Yue-guang. On equation of state for gases[J]. *Journal of Sichuan Vocational and Technical College*, 1987(1): 20-26. (in Chinese))
- [16] Sandler S I. Equations of state for phase equilibrium computations[J]. *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application*, 1994, **273**: 147-175.
- [17] Hurly J J, Schmidt J W, Gillis K A. Virial equation of state and ideal-gas heat capacities of pentafluoro-dimethyl ether[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1996, **18**(1): 137-159.
- [18] Mountain R D, Zwanzig R. Anomalous transport properties of a van der Waals gas[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, **48**(4): 1451-1458.

A Power Law Equation of State for Actual Gases

CHEN Wen, LIANG Ying-jie

(*State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering*
(*Hohai University*), Nanjing 210098, P.R.China;

College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, P.R.China)

(Contributed by CHEN Wen, M. AMM Editorial Board)

Abstract: A power law equation of state for actual gases was proposed with fewer parameters compared with the Onnes equation of state. The new model requires only two parameters, of which the order of the power function characterizes the deviation extent of actual gas from the ideal gas. The gas whose behavior obeys the power law equation of state is called the power law gas. The power law equation of state was applied to describe the behaviors of nitrogen (N_2) and tetrafluoromethane (CF_4) gases. Compared with the Onnes equation, the proposed power law equation can accurately capture the power law relation between the gas pressure and volume in a simpler fashion with fewer parameters. The results show that the power law order tends to be smaller under a lower temperature, reflecting a larger deviation of the actual gas state from that of the ideal gas.

Key words: actual gas; power law equation of state; virial coefficient; Onnes equation of state

引用本文/Cite this paper:

陈文, 梁英杰. 实际气体的幂律状态方程[J]. 应用数学和力学, 2017, 38(2): 200-205.

CHEN Wen, LIANG Ying-jie. A power law equation of state for actual gases[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2017, 38(2): 200-205.