

教学园地

节流膨胀过程的致冷与致热的热力学分析

余训爽, 谢 郢

(长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023)

摘 要: 气体在节流膨胀过程中, 压力不断减小, 体积不断增大, 从而导致体系的温度、内能、熵等状态函数相应发生改变, 对于不同的气体, 这些变化也相应不同。本文讨论了不同种类的气体产生的焦耳-汤姆孙效应, 结果表明: 从理论上得到了压强的修正项导致气体致冷, 体积的修正项导致气体致热的结论。进一步从真实气体分子相互作用势的角度出发, 探讨了分子间的吸引作用导致气体致冷的机理。

关键词: 节流过程; 焦耳-汤姆孙效应; 实际气体; 转化温度; 临界温度

中图分类号: O642.1+3

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2019)23-0148-02

Thermodynamic Analysis of Cooling and Heating in Process of Throttling and Expansion

YU Xun-shuang, XIE Ying

(College of Chemistry and Environment Engineering, Yangtze University, Hubei Jingzhou 434023, China)

Abstract: The pressure continuously decreases and the volume continuously increases in the process of throttling expansion, which leads to the system of temperature, internal energy, entropy and other state functions corresponding changed, for different gases, these changes were also different. Joule-Kelvin effect on the different gases was discussed, the following results are obtained: pressure correcting coefficient led to cooling and volume correcting coefficient led to heating. Furthermore, the mechanism of the cooling by the attraction between two real gas molecules was investigated in terms of interaction potential.

Key words: process of throttling expansion; Joule-Thomson coefficient; real gas; inversion temperature; critical temperature

在热力学理论中, 焦耳-汤姆孙效应占据着极其重要的地位。焦耳-汤姆孙效应表明: 真实气体通过节流过程导致了致冷或致热, 在获得低温及气体的液化工业有着重要的应用。然而, 目前物理化学教材中, 鲜有对节流过程所涉及的各种气体方程作详细的论述, 特别是对导致气体致冷或致热的机理少有详尽而又细致的分析。而这种致冷或致热联系着真实气体分子的相互作用及其微观运动, 将真实气体的运动过程与节流过程联系在一起, 因而分析导致真实气体致冷的物理机制, 在教学上无疑具有重要的现实意义。

1 热力学基础

设 $U=U(T, V)$ 和 $H=H(T, p)$, 根据全微分性可得^[1]:

$$dU=C_V dT+[T(\partial p/\partial T)_V-p]dV \quad (1)$$

$$dH=C_p dT+[V-T(\partial V/\partial T)_p]dp \quad (2)$$

由式(2)得焦耳-汤姆逊系数:

$$\mu_{T-J}=(\partial p/\partial T)_H=[1/C_p]T(\partial V/\partial T)_p-V \quad (3)$$

又由热力学基本方程 $dH=TdS+Vdp$ 得:

$$(\partial p/\partial T)_H=-V/T<0 \quad (4)$$

2 理想气体

对于 1 mol 的理想气体: $pV_m=RT$, 由式(1)、式(2)和式(3)得: $dU=C_V dT$, $dH=C_p dT$, 和: $\mu_{T-J}=(\partial p/\partial T)_H=0$, 由于 $dp<0$, 故 $dT=0$, 则: $dU=0$, $dH=0$ 。

$$\Delta S=-\int_{p_1}^{p_2} R/p dp=-R\ln p_2/p_1>0 \text{ 和 } \Delta G=\Delta A=-T\Delta S=TR\ln p_2/p_1<0$$

所以, 对于理想气体而言, 内能和焓仅仅是温度的函数, 节流后, 体系的温度不变, 热力学能和焓都不变, 但体系熵是增加的。也说明了盖·吕萨克-焦耳实验虽然不够精确^[1-2], 但得出的实验结论对理想气体具有普适性。

3 状态方程为 $p(V_m-b)=RT$ 的实际气体

若只考虑分子间的斥力(或分子太小)时, 1 mol 气体状态方程为: $p(V-b)=RT(b>0)$

即有: $(\partial p/\partial T)_V=R/(V-b)$ 和 $(\partial V/\partial T)_p=R/p$, 将其分别代入式(1)和式(3)得:

$$dU=C_V dT \quad (5)$$

$$\mu_{T-J}=[V/C_p][p(V-b)/pV-1]=-b/C_p<0 \quad (6)$$

由式(5)和式(6)可知: 该气体的内能仅仅是温度的函数, 即 $U=U(T)$; 其次由于 $dp<0$, 故 $dT>0$ 。

故范德化气体中对体积的修正项 b 为致热, 说明分子间净余作用力为斥力时, 产生负效应, 节流后温度始终升高; 其次该气体的内能仅仅是温度的函数, 节流后内能增加。

4 状态方程为 $(p+a/V_m^2)V_m=RT$ 的实际气体

若只考虑分子间的引力时, 1 mol 气体状态方程为: $(p+a/V^2)V=RT(a>0)$

由上式有: $(\partial p/\partial T)_V=R/V$ 和 $(\partial V/\partial T)_p=R/(p-a/V^2)$, 将它们分别代入式(1)和式(3)得:

$$dU=C_V dT+a/V^2 dV \quad (7)$$

$$\mu_{T-J}=[V/C_p][(p+a/V^2)/(p-a/V^2)-1]>0 \quad (8)$$

由式(8)可知: 由于 $dp<0$, 故 $dT<0$ 。

故范德化气体中对压强的修正项 a/V_m^2 为致冷, 说明分子间净余作用力为引力时, 产生正效应, 节流后温度始终降低; 其次该气体的内能不仅是温度的函数, 而且与体积(或压力)有关。

5 任意的实际气体

采用分子力 $f=A/r^2-B/r^2$ 的模型, 应用麦克斯韦速度分布律导出了 1 mol 非理想气体状态方程如下^[3]:

$$(p+a/V^2)V(1+b/V)^{-1}=RT \quad (9)$$

利用泰勒展开式将 $(1+b/V)^{-1}$ 展开, 若 $b/V<<1$ 时, 二项式并忽略 b/V 的二次以上的高次项, 即有:

$$(1+b/V)^{-1}=1-b/V \quad (10)$$

式(10)代入式(9)得:

$$(p+a/V^2)(V-b)=RT \quad (11)$$

将式(11)代入式(3)即有:

$$\mu_{T-J}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{1}{C_p}\left\{\frac{RT(V-b)}{[RT-2a(1-b/V)^2/V]}-V\right\}$$

令 $\mu_{T-J}=0$ 时, 得:

$$V=b/[1-(RTb/2a)^{1/2}] \quad (12)$$

将式(12)代入式(11)得:

$$p=\frac{a}{b^2}\left[1-\left(\frac{bRT}{2a}\right)^{1/2}\right]\left[3\left(\frac{bRT}{2a}\right)^{1/2}-1\right] \quad (13)$$

若 $p\rightarrow 0$ 时可得转换温度^[4-6]

$$T_{\text{转}}^{\pm}=2a/bR \text{ 和 } T_{\text{转}}^{\mp}=2a/9bR \quad (14)$$

对于范氏气体有 $T_c=8a/27bR^{[1-2]}$, 则有:

$$T_c=(4/27)T_{\text{转}}^{\pm} \text{ 和 } T_c=(4/3)T_{\text{转}}^{\mp} \quad (15)$$

式(14)可知, 转化温度 $T_{\text{转}}$ 是参数 a, b 的函数, 若 a, b 的取值不同, 其转换温度也不相同。从微观角度上讲, 若 $T>T_{\text{转}}^{\pm}$ 或 $T>T_{\text{转}}^{\mp}$ 时, $\mu_{T-J}<0$, 则 $dT>0$, 即 $b>2a/RT$ 或 $b<2a/9RT$, 气体分子间斥力占主导作用, 节流后, 体系的温度升高; 若 $T_{\text{转}}^{\mp}<T<T_{\text{转}}^{\pm}$ 或时, $\mu_{T-J}>0$, 则 $dT<0$, 即 $2a/9RT<b<2a/RT$, 气体分子间吸引力占主导作用, 节流后, 体系的温度下降; 若 $T=T_{\text{转}}^{\pm}$ 或 $T_{\text{转}}^{\mp}$ 时, $\mu_{T-J}=0$, 则 $dT=0$, 即 $b=2a/RT=2a/RT_{\text{转}}^{\pm}$ 或 $b=2a/9RT=2a/9RT_{\text{转}}^{\mp}$ 气体分子间引力和斥力相等, 节流后, 体系温度不变。简言之, 反转温度的存在, 使我们能够控制气体不同初态的 T, p , 使之经节流后或是降温、或是温度保持不变、或是升温, 这些不同变化, 是分子之间斥力和吸引力相互竞争的结果。

式(15)说明, 气体节流后产生的效应和临界温度有关, 临界温度低于转换温度, 它为上转换温度的 $4/27$, 或临界温度高

于转换温度, 它为下转换温度的 $4/3$ 。当物质温度高于临界温度时, 不可能通过等温压缩的方法使气体液化, 但只要低于转换温度仍可产生节流制冷效应, 使气体降温乃至液化。

6 结 论

在上述温度状态函数分析的基础上, 对气体节流膨胀过程的其他热力学特征进行了系统的讨论和总结, 在教学中应使学生认识或理解以下几点:

(1) 体系的焓值不变, 即节流膨胀过程为等焓过程。

因为过程的 $Q=0$, p_1 和 p_2 恒定且 $p_1>p_2$, 即有:

$$\Delta U=\delta W_e=-p_2 V_2+p_1 V_1=U_2-U_1, \text{ 则:}$$

$U_1+p_1 V_1=U_2+p_2 V_2$, 则 $H_2=H_1$, 故节流过程为等焓过程。

(2) 体系为熵增加的不可逆过程

由式(4)得: $\Delta_{\text{sys}} S>0$

$$\Delta_{\text{iso}} S=\Delta_{\text{sys}} S+\Delta_{\text{sys}} S_{\text{sys}}=-V(p_2-p_1)/T>0$$

故节流过程为熵增加的不可逆过程。

(3) 其它热力学特征

若为理想气体等温过程:

$$\Delta U=C_V dT=0, \Delta S=-R \ln(p_2/p_1), \Delta A=\Delta G=-T \Delta S=RT \ln(p_2/p_1)$$

若为任意的实际气体等温过程:

由式(5)和式(1)有:

$$\Delta U=C_V dT+a/V^2 dV=C_V(T_2-T_1)+(a/V_1-a/V_2)$$

$$\Delta A=\Delta U-d(TS)=C_V(T_2-T_1)+(a/V_1-a/V_2)-(T_2 S_2-T_1 S_1)$$

$$\Delta G=\Delta H-d(TS)=-(T_2 S_2-T_1 S_1)$$

(4) 不同属性的气体节流膨胀后, 所引起的体系温度改变不同, 并确定真实气体对理想气体的偏差。对于理想气体, 内能、焓及状态函数仅与温度有关, 因此, 只须知道内能或焓便而系统的 p, T, U, H, A 和 G 等状态函数的变化情况各不相同。通过问题式教学、案例教学或探究式教学将热力学基本概念、基本定律和基本方程应用于气体节流膨胀这一经典热力学过程中, 使学生充分了解经典热力学研究的方法以及热力学状态函数之间变化关系, 提升他们的学习兴趣和自主学习能力, 也是提高物理化学课堂教学的有效性和教学质量重要途径。知温度的变化值, 真实气体的热力学能和焓不仅是温度的函数, 而且也是体积和压力的函数。

(5) 数学分析方法在热力学分析中的应用往往起“画龙点睛”的作用, 从而提高学生分析问题解决问题的能力。

通过以上分析和讨论, 不论是何种气体, 节流膨胀总是熵增的过程(即: $\Delta_{\text{sys}} S>0$)。

参考文献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学. 第五版(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 170-172.
- [2] 刘俊吉, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学. 第六版(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2017: 41-42.
- [3] [美] R 瑞斯尼克, D·哈里德. 物理学(第一卷: 第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 112-115.
- [4] 张文敏, 贫茂林. 焦耳-汤姆逊系数随温度的变化[J]. 安徽师大学报, 1991(2): 97-101.
- [5] 报良坦. 绝热膨胀与节流膨胀的比较[J]. 大学化学, 2011, 26(3): 30-32.
- [6] 胡登辉. 非理想气体节流过程热力学研究及实践应用[D]. 大庆: 东北石油大学, 2011.