

超临界点附近二氧化碳流体的声速^{*}

罗奔毅 卢义刚[†]

(华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

(2007 年 4 月 19 日收到, 2007 年 5 月 14 日收到修改稿)

使用压缩蒸气模型, 推导了超临界流体在超临界点附近区间的声速表达式, 表达式揭示了声速和密度波动指数、等温压缩系数、定体摩尔热容量等参量的联系. 在超临界点附近, 二氧化碳流体的声速和密度波动指数呈减函数关系, 密度波动指数越大, 声速越小. 在密度波动指数最小处, 声速最大. 此时, 较小的密度波动会引起较大的声速波动. 当压强逐渐增大并接近临界点时, 定体热摩尔容量的迅速增大导致声速减小, 当压强增大而远离临界点时, 定体摩尔热容量的迅速减小导致声速增大. 由表达式得到的计算值与由美国国家标准局提供的参考值符合较好.

关键词: 超临界二氧化碳, 声速, 密度波动, 定体摩尔热容量

PACC: 6260, 4335, 5190

1. 引 言

至今, 声速还较少用于描述流体的热力学状态. 随着声速测量技术的改进, 测量精度的不断提高, 声速越来越多地为人们所关注, 利用声速计算其他热力学参量的方法在各种文献中有所报道^[1-10]. 这些方法包括有修正半经验的状态方程的^[1-6], 也有通过积分的方法来递推其他参量值的^[6-10], 但这些方法均有一个共同的缺陷, 就是适用区间均不能包括超临界点附近区间. 因为在超临界点附近区间的声速存在奇异性, 即沿同一等温线的声速在超临界点附近区间随压强的增大先减小后增大(呈 V 字形)^[11]. 只有明确了这种奇异性的根由, 才能对现有的方法进行改进, 以扩大其适用范围.

针对近临界点附近的声速奇异性, Joao Carlos 及其合作者就二元体系提出的公式如下^[11]:

$$c_c = \left(\frac{T_c}{MC_V} \right)^{1/2} V_m \left(\frac{dP_c}{dT_c} \right) = \left(\frac{T_c}{MC_V} \right)^{1/2} V_m \left(\frac{dP_c/dx}{dT_c/dx} \right), \quad (1)$$

式中 c 为二元体系的声速, M , V_m 分别代表二元体系的分子量和摩尔体积, 由两组分所占的分数和两组分分子量和摩尔体积决定, T , P 分别代表温度和

压力, 下标 c 代表临界点, C_V 是定体摩尔热容量, x 是二元体系中溶质的摩尔分数. 他们认为声速的奇异性 and 超临界点附近的定体摩尔热容量及二元体系中不同的组分组合有关, 他们对二氧化碳和乙烯的混合物作了计算, 并与实验数据作了比对, 得到与实际比较相符的结果. 但在用于一元体系(如纯二氧化碳)时, 即把一元体系看作是 $x = 0$ 的特殊情况, 代入数据进行验算时也会发现误差极大, 完全与事实不符. 因此, 对于一元的超临界体系必须建立新的模型, 从更深入的角度探讨近临界区的声速奇异性.

本文采用密度不均的压缩蒸气模型, 推导了超临界点附近区间的声速和密度波动的具体关系式, 将计算模型应用于超临界二氧化碳流体的计算, 并与美国国家标准局(NIST)提供的超临界二氧化碳一元体系的声速相比较, 为进一步深入研究超临界一元体系声速奇异性提供了理论参考.

2. 超临界流体密度的不均匀性

通常而言, 在超临界点附近, 流体的可压缩性最大, 因此压力的微小改变可导致密度的较大的变化. 很久以来人们已意识到可压缩性的程度与流体密度的微观跳跃性是直接相关的, 并且不同温度下可压

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10674048)广东省自然科学基金(批准号:06025714)和广东省科技计划(批准号:2007B031402003)资助的课题.

[†] 通信联系人. E-mail: phyiglu@scut.edu.cn

缩性的差异与宏观密度波动程度有关^[12]. 因此每一瞬间超临界流体在它的可压缩性区间都是一个不均匀的介质, 这种不均匀性已被二维林纳德-琼斯流体的分子动力学快照得到证实^[13]. 利用各种光谱手段可观察到溶剂化显色位移, 由此研究密度的不均匀性^[14, 15].

从宏观上描述密度的波动可以定义宏观密度波动指数 ϑ ^[12],

$$\vartheta = \left[\frac{(\Delta\rho)^2}{\bar{\rho}^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

表示数学期望. 由于

$$\rho = M/V_m = NM/V, \quad (3)$$

式中 ρ 是密度, N 是体积 V 内的分子数. 将(3)式代入(2)式, 有

$$\vartheta = \left[\frac{(M\Delta N/V)^2}{(MN/V)^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{N} \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

文献 16 指出,

$$\frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}} = nk_B T \kappa_T, \quad (5)$$

n 是分子数密度, $n = N_A/V_m$, N_A 为阿伏伽德罗常数, k_B 是波尔兹曼常数, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 是等温压缩系数.

结合(4)(5)式得

$$\vartheta = \left(\frac{N_A k_B T \tau_T}{V} \right)^{1/2} = (\rho R T \kappa_T)^{1/2}, \quad (6)$$

式中 R 是普适气体常数.

3. 超临界点附近区间的声速

考虑到超临界流体密度的不均匀性, 本文采用密度不均的压缩蒸气模型来研究超临界点附近区间

的声速. 把流体细分成一些足够小的体积元. 这样就可以用物质体积来描述这些体积元^[17]. 物质体积是由某个物质表面或边界(其上每一点均以当地流体速度流动)所包围的确定不变的物质的任意集合. 这样一个表面纯粹是假想的, 不对应于任何实际边界. 由于物质体积在空间移动, 它的大小和形状都在变化.

对于各个物质体积之间的质量、动量、能量的交换, 可以通过质量平衡松弛时间 τ_R 、热平衡松弛时间 τ_T 及动量平衡松弛时间 τ_v 来进行统计描述. 这三个量分别定义为^[18]

$$\tau_R = \frac{\kappa\sigma}{3u}, \quad (7)$$

$$\tau_T = \frac{C_p \rho \sigma^2}{3k}, \quad (8)$$

$$\tau_v = \frac{2\rho\sigma^2}{9\mu}, \quad (9)$$

σ 是物质体积的有效半径, k 是热传导系数, μ 是黏性系数, ρ 是平均密度, C_p 是定压摩尔热容量.

根据荧光散射光谱中散射峰的波长^[19], 可认为 $\sigma \approx 500$ nm. 对于临界点附近的二氧化碳流体, 由(7)–(9)式分别有 $\tau_R \approx 10^{-7}$ s, $\tau_v \approx 5$ s, $\tau_T \approx 10$ s. 对于一个频率为 20 kHz 的声波(这也是超声强化超临界流体技术通常使用的频率范围, 周期 $T = 0.05$ ms), 有: $\tau_R/T \rightarrow 0$, $\tau_v/T \rightarrow \infty$, $\tau_T/T \rightarrow \infty$. 所以, 在超临界流体技术所使用的频率范围内, 需要考虑物质体积之间的质量交换, 而无须考虑动量及能量交换. 在只考虑质量交换的情况下, 质量交换率 ϕ 可以写成^[17]

$$\phi = \frac{\rho}{\tau_R} \left(\frac{P_s - P_0}{P_0} \right), \quad (10)$$

此时, 物质体积的运动方程及平衡方程可以具体化写成以下的形式^[17]:

$$\begin{bmatrix} c_0 \frac{\partial}{\partial x} & 0 & \frac{\partial}{\partial t} & -\frac{1+\vartheta}{\tau_R} \\ \frac{\partial}{\partial t} & 0 & \frac{c_0}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & -(1+\vartheta) \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{C_p T_0}{L} \frac{\partial}{\partial t} & (1+\vartheta) \frac{\partial}{\partial t} & \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1+\vartheta}{\tau_R} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial t} & 0 & \frac{L}{C_p T_0} \frac{1}{\tau_R} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{c_c}{c} \\ \frac{T}{T_0} \\ \frac{P}{P_0} \\ \frac{P_s - P_0}{P_0} \end{bmatrix} = [0], \quad (11)$$

式中 P_0, T_0 分别是未受扰动时的压强和温度, P 是声压, T 是受到扰动后的温度变化量; P_s 是饱和蒸气压, c_0 是参考声速, 为均匀蒸气中的声速, 其定义为^[20]

$$c_0 = \sqrt{R_m T (1 + R_m / C_V)}, \quad (12)$$

$\gamma = C_p / C_V$ 是比热比. L 是 T_0 温度下相应的气化潜

热, $R_m = R / M = 0.188924 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ 为常数.

对于 $A e^{(i\omega t - ikx)}$ 描述的声扰动, 有 $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow j\omega$; $\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -jk$. ω 是角频率, k 是波数; 且由于 $\tau_R / T \rightarrow 0$, 有 $j\omega \ll (1 + \kappa) \tau_R$, 代入方程组 (10), 化简可得

$$\begin{bmatrix} -jck_0 & 0 & j\omega & -\frac{1+\vartheta}{\tau_R} \\ j\omega & 0 & jk \frac{c_0}{\gamma} & 0 \\ 0 & -j\alpha(1+\vartheta) \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{C_p T_0}{L} & j\alpha(1+\vartheta) & j\omega + \frac{1+\vartheta}{\tau_R} \\ 0 & j\omega & 0 & \frac{L}{C_p T_0} \frac{1}{\tau_R} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{c_c}{c} \\ \frac{T}{T_0} \\ \frac{P}{P_0} \\ \frac{P_s - P_0}{P_0} \end{bmatrix} = [0], \quad (13)$$

依次消去 $\frac{P_s - P_0}{P_0}, \frac{T}{T_0}, \frac{P}{P_0}$ 后, 得到

$$1 - \left(\frac{c_c}{c_0}\right)^2 - \frac{\vartheta}{1 + \gamma(\gamma - 1)} \left(\frac{c_c}{c_0}\right)^2 = 0, \quad (14)$$

即

$$c_c = c_0 \cdot \left[\frac{1}{1 + \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma - 1} (\vartheta + 1)} \right]^{1/2} = \left[\frac{R_m T \left(1 + \frac{R_m}{C_V}\right)}{1 + \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma - 1} (\vartheta + 1)} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

结合 (6) 式, 上式也可以写成

$$c_c = c_0 \cdot \left[\frac{1}{1 + \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma - 1} (\vartheta + 1)} \right]^{1/2} = \left[\frac{R_m T \left(1 + \frac{R_m}{C_V}\right)}{1 + \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma - 1} (1 + (\rho R T k_T)^2)} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

(15) 式或 (16) 式给出了超临界点附近, 二氧化碳流体的声速计算模型. 由二氧化碳流体在超临界点附近的定体热容量 C_V 、比热比 γ (或定压热容量 C_p)、宏观密度波动指数 ϑ (或等温压缩系数 κ_T) 和温度 T 可以计算出超临界二氧化碳流体的声速.

4. 计算验证与分析

(15) 式或 (16) 式表明, 声速与密度波动指数、等

温压缩系数、定体摩尔热容量均呈减函数关系. 为了验证 (15) 式或 (16) 式的正确性, 根据美国国家标准局 (NIST) 提供的定体热容量 C_V 、比热比 γ 、等温压缩系数 κ_T 等数据计算超临界点附近二氧化碳流体的声速. 计算的温度点有 305.20 K, 305.25 K, 305.30 K, 305.35 K 和 305.40 K; 压强范围在 7.3650 MPa 至 7.4550 MPa, 每隔 0.0025 MPa 均匀抽取一个计算点, 共 185 个计算点.

计算数据显示, 在同一温度下, 密度波动增大, 则声速减小; 密度波动减小, 则声速增大. 当密度波动指数最大时, 声速最小. 此时, 较小的密度波动变化, 就会引起较大的声速变化. 密度波动是影响近临界二氧化碳流体声速的主要因素, 与文献 [21] 的结论相一致.

当压强逐渐增大并向临界点接近时, 由于定体热容量会迅速增大^[22], 结果导致声速减小. 当压强继续增大而远离临界点时, 由于定体热容量会迅速减小, 结果导致声速增大. (15) 式也指出了声速与定体热容量呈减函数关系, 这与 Joao Carlos 的结论是一致的.

在超临界点附近, 宏观密度波动指数 ϑ 、定体摩尔热容量 C_V 是影响声速的主要原因. 图 1 给出的是由 (15) 式得到的超临界二氧化碳的声速计算值与 NIST 提供的参考值对比曲线.

可以看出, 由 (15) 式或 (16) 式得到的超临界二氧化碳的声速计算值与 NIST 提供的声速实验参考值符合较好.

图 1 还显示, 温度越高, 声速取最小值处对应的压强越大。

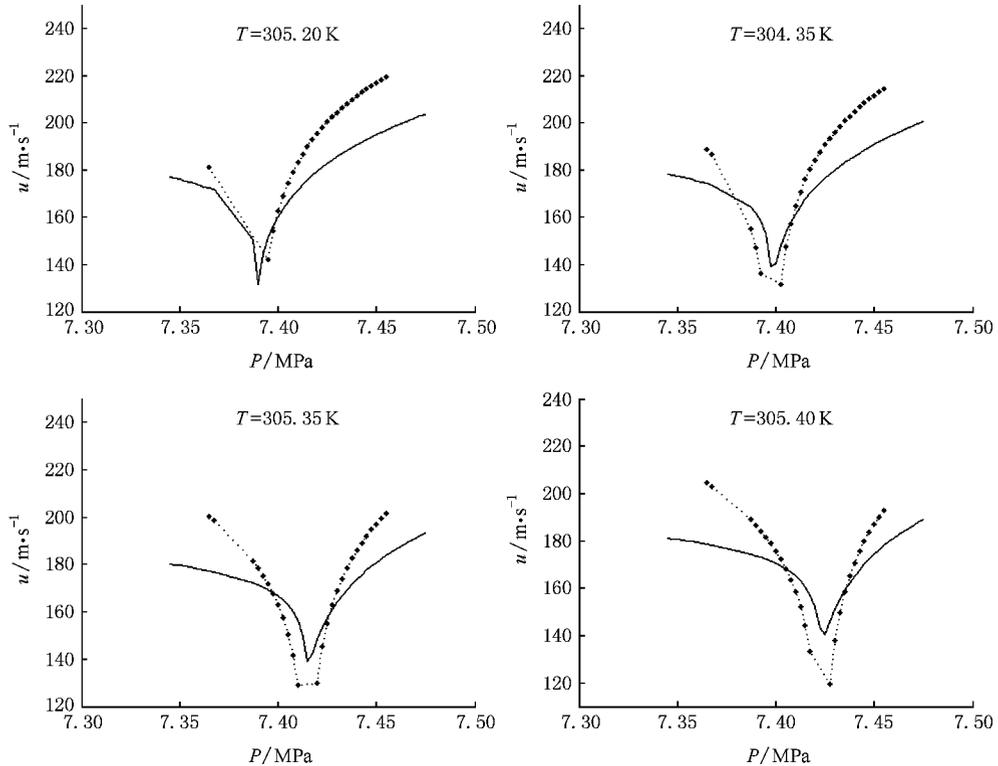


图 1 临界点附近超临界二氧化碳的声速对比曲线 (实线为 NIST 提供的值, 虚线为(15)式的计算值)

5. 结 论

运用压缩蒸气模型, 能够解释超临界二氧化碳

流体在超临界点附近区间的声速奇异性, 在临界点附近区域, 引起超临界二氧化碳声速奇异性的主要因素是密度波动和定体热容量等因素, 声速的大小与密度波动和定体热容量均呈减函数关系。

- [1] Ten Seldam C A , Biswas S N 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2130
- [2] Esper G , Lemming W , Beckermann W 1995 *Fluid Phase Equilib.* **105** 173
- [3] Hozumi T , Ichikawa T , Sato H 1999 *Inter. J. Thermophys.* **20** 1677
- [4] Shabani M R , Riazi M R , Shaban H I 1998 *Can. J. Chem. Eng.* **76** 281
- [5] Hurlly J J 2000 *Int. J. Thermophys.* **21** 805
- [6] Benedetto G , Gaviolo R M , Spagnolo R 2001 *Int. J. Thermophys.* **22** 1073
- [7] Davis L A , Gordon R B 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 2650
- [8] Daridon J L , Lagourette B , Xans P 1994 *Fluid Phase Equilib.* **100** 269
- [9] Dutour S , Daridon J L , Lagourette B 2000 *Int. J. Thermophys.* **21** 173
- [10] Pires P F , Esperanca J M S S , Guedes H J R 2000 *J. Chem. Eng. Data* **45** 496
- [11] Carlos J R , Ribeiro N , Aguiar-Ricardo A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 478
- [12] Mizan T I , Savage P E , Ziff R M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 403
- [13] Tuckef S C , Maddox M W 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2437
- [14] Yonker C R , Smith R D 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 235
- [15] McRae E G 1957 *J. Phys. Chem.* **61** 526
- [16] Nishikawa K , Kusano K , Arai A A 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 1341
- [17] Thomson P A 1986 *Compressible liquid dynamics* (Beijing : Science Press) Chapter 1 (in Chinese) 汤普森 1986 可压缩流体动力学 (北京 科学出版社) 第一章]
- [18] Marble F E , Wooten D C 1970 *Phys. of Fluids* **13** 2657
- [19] Nakayama H , Murai M , Tono-oka M 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 1410
- [20] Bai S Y 1985 *Two phase flowage* (Beijing : The National Defence Industry Publishing Company) 89 柏实义 1985 二相流动 (北京 : 国防工业出版社) 第 89 页]

[21] Tucker S C 1999 *Chem. Rev.* **99** 391[22] Span R , Wagner W 1996 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25** 1509

Study of sound speed in near-critical carbon dioxide^{*}

Luo Ben-Yi Lu Yi-Gang[†](*School of Physics , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China*)

(Received 19 April 2007 ; revised manuscript received 14 May 2007)

Abstract

Based on the condensing vapor model , the expression of sound speed close to critical point is deduced , which shows the relationship between the sound speed and the density fluctuating index and thermal capacity at constant volume . Close to critical point , the sound speed of liquid carbon dioxide is inversely proportional to the density fluctuation index . The bigger the density fluctuation index , the smaller the sound speed . The sound speed is maximal at minimal density fluctuation index , where small fluctuations of density induces large fluctuations of sound speed . When the pressure increases and approaches to critical point , the rapid increase of thermal capacity induces decrease of sound speed . When the pressure increases and departs from critical point , the rapid decrease of thermal capacity at constant volume induces increase of sound speed . The calculated values of sound speed from the expression are in good agreement with the reference values from NIST .

Keywords : supercritical carbon dioxide , sound speed , density fluctuation index , thermal capacity at constant volume

PACC : 6260 , 4335 , 5190

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674048) , the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025714) and the Science and Technology Program of Guangdong Province , China (Grant No. 2007B031402003) .

[†] Corresponding author . E-mail : phyiglu@scut.edu.cn