

低温流体热物理性质

(第2版)

黄永华 陈国邦 著

Thermophysical Properties of Cryogenic Fluids
(Second Edition)



国防工业出版社

National Defense Industry Press

低温流体热物理性质

(第2版)

黄永华 陈国邦 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书介绍了16种低温流体的基本热物理性质以及各自的状态方程,给出了每种低温流体的饱和热力学性质数据表、以压力划分的最新热力学性质数据表以及工程上常用的温熵图和压焓图等。具体参数包含了温度、压力、密度、焓、熵、比定压热容、比定容热容、声速、导数性质等热力学性质以及黏度、热导率、表面张力等输运性质。

本书可供高等院校从事制冷与低温工程、工程热物理、化学工程、低温物理等相关专业师生,以及从事空间技术、液化天然气技术、气体液化与分离技术等行业科研、设计与生产的相关工程技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

低温流体热物理性质 / 黄永华, 陈国邦著. —2 版.

—北京: 国防工业出版社, 2014. 4

ISBN 978-7-118-09213-4

I. ①低... II. ①黄... ②陈... III. ①低温—流体—热物理性质 IV. ①TQ021.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 045354 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司印刷

新华书店经售

*

开本 889 × 1194 1/16 印张 36¼ 字数 1078 千字

2014 年 4 月第 2 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 130.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717



序

低温流体的热物理性质数据是低温系统和化学工程领域等现代工业进行工艺流程和机械设备设计的最基本要素,也是进行有关低温技术科学研究不可缺少的基础工具。随着现代科学技术和工业的迅速发展,生产装置的节能和大型化已经成为广大科技人员追逐的目标,因此对低温流体基础数据的精确度和可靠性提出了越来越高的要求。

《低温流体热物理性质》的作者黄永华博士和陈国邦教授长期从事低温流体热物性方面的研究工作,他们精心选取了在低温工程、航天工程、化学工程等领域最常用的 16 种流体,介绍了这些低温流体的状态方程,给出了详尽而准确的物性数据表格与图线。他们追踪国内外的最新研究动态,自行绘制了所有这些流体的广阔区间的温—熵图和压—焓图,这些图表的质量完全可以和国外出版物媲美。特别值得一提的是,最近 10 多年来本书作者开展了自然界中沸点温度最低的流体氦-3 热物理性质的潜心研究,取得了颇有影响力的成果。他们发展了国际上首组覆盖液相、气相和气液两相区的氦-3 状态方程与相平衡方程,获得了包含比热容、焓、熵等 30 余项热力学状态性质以及热导率、黏度、表面张力等输运性质的全套数据,填补了国内外该领域的空白。

本书作者本着严谨的科学态度,在第一版的基础上与时俱进,及时修正了已经发现的错误,补充和更新了工程应用和科学研究中所关注的更多的热物理性质参数。同时,根据他们的研究进展,增加了氦-3 的物理性质数据种类,并将其温度上限,从 20K 扩展为 300K。本书的内容反映了当前国际上低温流体热物理性质数据研究最新的水平,其研究成果得到了国际同行的认可和鼓励。希望本书会成为相关科学研究和工程技术人员喜爱的重要参考资料。

中国科学院院士

2013 年 11 月 18 日

第1版前言

低温流体的热物理性质是从事热物理工程、制冷与低温工程、材料与化学工程以及从事空间技术、超导技术和气体工业等领域的科研、设计和生产人员进行科学研究、流程计算和设备设计必不可少的基础数据,也是相关专业大学生和研究生在学习和科研过程中的必要参考。为了适应新世纪低温技术的快速发展和普遍应用,广大科研工作者、工程技术人员、学校师生急需有一本数据精确可靠、内容全面新颖、使用简捷方便的低温流体热物理性质数据和图表手册。

本书在简单介绍低温流体的基本性质和流体状态方程的基础上,给出了16种典型的低温流体热物理性质图表,包括饱和热物理性质数据表、以压力划分的热物理性质数据表以及工程上常用的温熵图、压焓图等。每种流体的数据表都给出温度、压力、密度、焓、熵、比定容热容、比定压热容、声速、普朗特数和一阶导数等热力学性质以及黏度和热导率两个重要传输性质。其中,氮-3的数据和图表是我们近年研究成果的首次发表,这些数据已经得到有关权威单位和学者的认同,填补了国内外文献关于氮-3图表的空缺,对于关心极低温物理现象和从事液氮温区低温制冷研究的低温工作者具有重要参考意义。特别值得指出的是,本书中刊出的低温流体温—熵图、压—焓图等均为作者单位师生自己绘制,其质量完全可以与来自国外的热力图表相媲美。本书全部采用最新的1990温标和SI单位制,给出的数据资料反映了国内外的最新研究成果。

为了让读者明确手册中数据的精度及可靠度,我们给出了详尽的原始文献资料,以供查考。此外,在附录中还给出了常用数学插值算法和相应的计算机程序,以方便读者获取表中没有直接列出的状态点的数据。

本书得到了国家自然科学基金的资助。

本书由陈国邦主编,黄永华负责各低温流体物性数据的收集、计算和校核,包锐负责全书的章节、公式、参考文献编排及打印等工作。在撰写过程中,得到了浙江大学制冷与低温研究所陈光明、邱利民教授,甘智华副教授、金滔副教授等的支持和帮助;研究生赖碧翠、汪世清、寿琳、张晓峰和曹卫华等参加了书稿热物理性质数据的计算、数表制作和焓—熵图、压—焓图的计算机绘制工作。在此表示衷心感谢。

为方便读者,本书将有配套光盘出版,欢迎读者联系。

由于时间和水平的限制,书中谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

陈国邦 黄永华 包 锐
于浙江大学求是园
2005年6月

第2版前言

与常温及高温流体不同,低温下流体内部原子和分子间相互作用规律的改变使其宏观热物理性质明显偏离理想气体行为,特别是在气、液两相以及临界区域。与此同时,随着低温气体分离与纯化、天然气液化以及化学化工等行业迅速向精细化、节能化、大型化发展,对工作介质或者物料流体自身在低温下的热物理性质数据的准确性要求越来越高。通过立方型状态方程等传统方法获得的近似计算值已无法满足应用需求。从事相关专业工作的科研人员、工程技术人员以及在校师生在进行系统设计、生产操作和科学研究等过程中,拥有一本数据精确可靠、内容全面新颖、使用简捷方便的低温流体热物理性质数据和图表手册是十分必要的。

在此背景下,第1版《低温流体热物理性质》于2006年出版。时隔7年,该书获得了来自科研院所、高校等广大读者的良好反响,作者也收到了读者的建议和错误指正。更重要的是,近年来流体热物理性质领域的研究工作又取得了新的发展,特别是氮-4、氮-3和氢流体的物理性质数据更加丰富准确。作者认为有必要也有条件尽快矫正枉曲、推陈出新。本书汇总了相关流体热物理性质研究的最新进展,更新并增补了大量数据内容。其中特别需要指出的是:第一,纠正了第1版中由于空气压力划分物理性质数据表中的mol和kg单位基准问题导致的错误。第二,低温下应用广泛的氮-4流体自2010年以来发展出了新的状态方程,较之1998年原美国国家标准局的方程在精度和热力学完善性方面有较大的改进,特别是在近临界区和气液平衡线附近。本书将氮-4的热物理性质数据进行了全面的更新替换。第三,作者近年来在氮-3流体热物理性质研究方面取得了新的成果,对原饱和数据的气相数据做了修正;加入了热导率、黏度和表面张力数据;将氮-3数据的覆盖温区从原先的20 K上限扩展至300 K;绘制了2.6 mK~300 K温区新的氮-3温—熵和压—焓图。第四,除空气(伪纯质)之外,所有其他流体均加入了表面张力数据。

本书第1章介绍了低温流体的基本性质和热力学基础;第2章归纳了流体的多种状态方程形式以及混合气体物理性质计算方法;第3章分析了国内外主流的低温流体热物理性质数据计算方法和适用范围,介绍了工程上常用的压—焓图、温—熵图的绘制方法;第4章详细给出了16种典型低温流体的热物理性质图表,包括饱和性质数据表、以压力划分的性质数据表以及温—熵图、压—焓图等。每种流体的数据表包含温度、压力、密度、焓、熵、比定容热容、比定压热容、声速、普朗特数和一阶导数等热力学性质以及黏度、热导率、表面张力等输运性质。为了便于读者获取表中没有直接列出的状态点的数据,在附录中还给出了常用数学插值算法和相应的计算机程序。

在本书的撰写过程中,上海交通大学王如竹教授、浙江大学邱利民教授等给予了宝贵的支持、关心和鼓励。相关的部分研究工作得到了国家重点基础研究发展计划和国家自然科学基金的支持。在此一并表示衷心感谢。

书中难免存在谬误之处,敬请读者批评指正。

黄永华
于上海交通大学
陈国邦
于浙江大学求是园

2013年11月10日

主要符号表

符号	物 理 量	单 位	符号	物 理 量	单 位
A	亥姆霍兹自由能	J	S	熵	J/K
a	比亥姆霍兹自由能	J/kg	s	比熵	J/(kg · K)
B	第二维里系数	m ³ /kg	T	温度	K
C	第三维里系数	m ⁶ /kg ²	U	热力学能	J
C_v	定容热容	J/K	u	比热力学能	J/kg
c_v	比定容热容	J/(kg · K)	v	比容(= 1/ ρ)	m ³ /kg
C_p	定压热容	J/K	w	声速	m/s
c_p	比定压热容	J/(kg · K)	Y	统计权重	
D	第四维里系数	m ⁹ /kg ³	Z	压缩因子	
G	吉布斯自由能	J	α	无因次亥姆霍兹能 $\alpha = A/RT$	
g	比吉布斯自由能	J/kg	β	体积膨胀系数	1/K
H	焓	J	β_s	绝热压缩系数	1/MPa
h	比焓	J/kg	δ	对比密度($\delta = \rho/\rho_c$)	
i	基本方程中 δ 的指数		ρ	密度(= 1/ v)	kg/m ³
j	基本方程中 τ 的指数		τ	对比温度倒数($\tau = T_c/T$)	
k	等熵膨胀系数		K_T	等温压缩系数	1/MPa
k_T	等温膨胀系数		γ	基本方程指数项中 δ 的乘子	
l	基本方程中指数项里 δ 的指数		μ_J	焦耳 - 汤姆逊系数	K/MPa
m	基本方程的项数		ω	偏心因子	
N	基本方程中的系数		λ	热导率	W/(m · K)
p	压力		σ	表面张力	μN/m
p_r	普朗特数		μ	黏度	Pa · s
R	气体常数	J/(kg · K)			

注: 下标 c 表示临界点性质;

下标 k 表示基本方程项中的参考指数(序号)

目 录

第 1 章 低温流体热物理性质的热力学基础	1	4.4 仲氢	121
1.1 热力学定律	1	4.5 氖	145
1.2 基本热力学关系式	1	4.6 氦	177
1.3 特性函数	2	4.7 氮	221
1.4 麦克斯韦关系	2	4.8 空气	268
1.5 常用热力学参量的定义	2	4.9 一氧化碳	298
1.6 简明低温流体热物理性质总表	3	4.10 氟	327
第 2 章 低温流体的状态方程	6	4.11 氙	351
2.1 压力显式状态方程	6	4.12 氧	391
2.2 多常数方程	7	4.13 甲烷	428
2.3 基本状态方程	8	4.14 氩	460
2.4 混合气体的状态方程	10	4.15 氙	496
第 3 章 低温流体的热物理性质计算	13	4.16 乙烷	531
3.1 热物理性质数据表生成	13	参考文献	558
3.2 压—焓图和温—熵图绘制	16	附录 1 常用数学插值法及程序	561
第 4 章 低温流体的热力学性质表和图	18	附录 1.1 数学插值方法	561
4.1 氦-4	18	附录 1.2 二元拉格朗日插值	563
4.2 氦-3	58	附录 2 常用热物理常数及单位换算表	566
4.3 标准氢	100	附表 2-1 常用热物理常数	566
		附表 2-2 单位换算	566

第1章 低温流体热物理性质的热力学基础

热物理性质是流体的基本属性。工程热力学将流体(工质)在热力变化过程中的某一瞬间所呈现的宏观物理状况称为工质的热力学状态,热力学性质正是用于描述工质处于平衡状态的宏观物理量参数,例如温度、密度和压力等。对于一个给定的热力学系统,描述该系统所处状态的热力学参数之间既有可能相互独立,又有可能相互关联,受某种热力学规律的约束。因此,必须首先明确热力学性质之间的关系。本书后文表格虽然尽量详尽地给出了十余项热物理性质,但仍然不可能覆盖全部的热力学性质种类。但是,正是通过本章给出的热力学关系式以及表格中那些最常用也是最基本的热力学性质数据,读者可以自行推导和计算出所需的各类热力学性质。

1.1 热力学定律

热力学第一定律即能量守恒定律,描述热过程能量在量上的守恒:

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

式中: ΔU 为系统的能量变化, U 称为热力学能(以前习惯称为内能)。式(1-1)写成微分形式为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-2)$$

热力学第二定律描述能量质的贬值,引入熵 S 的概念。可逆过程熵的定义为

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1-3)$$

1.2 基本热力学关系式

联立式(1-2)和式(1-3)可以得到以下重要关系式:

$$dU = TdS - pdV \quad (1-4)$$

式(1-4)直接由热力学定律导出,表达了热力学基本定律对系统平衡态参数关系的限制,是推导其他热力学关系式的基本依据,称为基本热力学关系式。

除熵之外,另一个重要热力学状态性质焓 H 定义为

$$H = U + pV \quad (1-5)$$

对式(1-5)微分可得

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (1-6)$$

代入式(1-4)得到

$$dH = TdS + Vdp \quad (1-7)$$

用上面的推导方法,结合亥姆霍兹自由能(又称自由能) A 的定义式

$$A = U - TS \quad (1-8)$$

可得

$$dA = -SdT - pdV \quad (1-9)$$

同样,结合吉布斯自由能(又称自由焓) G 的定义式

$$G = H - TS \quad (1-10)$$

可得

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1-11)$$

式(1-7)、式(1-9)和式(1-11)是基本热力学关系式(1-4)用各组合参数(焓 H 、亥姆霍兹自由能 A 、吉布斯自由能 G)表达的其他形式。

1.3 特性函数

基本热力学关系式(1-4)、式(1-7)、式(1-9)和式(1-11),分别是以特定参数为独立变量的状态函数 $S(U, V)$ 、 $U(S, V)$ 、 $H(S, p)$ 、 $A(T, V)$ 、 $G(T, p)$ 的全微分表达式。这些函数的两个偏导数各给出一个状态函数,称为特性函数,具体依次如下:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1-12)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (1-13)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (1-14)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (1-15)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1-16)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (1-17)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1-19)$$

1.4 麦克斯韦关系

对基本热力学关系式(1-4)、式(1-7)、式(1-9)和式(1-11)应用全微分条件,可得到著名的麦克斯韦关系。麦克斯韦关系关联了压力、比容、温度和熵四个基本热力学参数,是推导热力学表达式最有用的关系式。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \quad (1-20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad (1-21)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1-22)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (1-23)$$

1.5 常用热力学参量的定义

1. 定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1-24)$$

2. 定压热容

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (1-25)$$

3. 等温压缩系数

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1-26)$$

4. 绝热压缩系数

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (1-27)$$

5. 体积膨胀系数

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-28)$$

6. 焦耳—汤姆逊系数

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-29)$$

7. 热力学能方程

(1) 第一热力学能方程

$$dU = C_V dT - \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV \quad (1-30)$$

(2) 第二热力学能方程

$$dU = \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (1-31)$$

(3) 第三热力学能方程

$$dU = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV \quad (1-32)$$

8. 焓方程

(1) 第一焓方程

$$dH = \left[C_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (1-33)$$

(2) 第二焓方程

$$dH = C_p dT - \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-34)$$

(3) 第三焓方程

$$dH = \left[V + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right] dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (1-35)$$

9. 熵方程

(1) 第一熵方程

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (1-36)$$

(2) 第二熵方程

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (1-37)$$

(3) 第三熵方程

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (1-38)$$

1.6 简明低温流体热物理性质总表

表 1-1 给出若干低温流体的简明热物理性质的典型数据, 以方便读者快速查阅。

表 1-1 低温流体

名称	化学式	相对 分子量 M_r	密度 ^① ρ (kg/m^3)	比重 (空气=1)	摩尔体积 ^① V_m (L/mol)	气体常数 $R/(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	临界点			熔 点		正 常	
							临界 温度 T_c/K	临界 压力 p_c/MPa	临界密 度 $\rho_c/$ (kg/m^3)	熔点 温度 T_{melt}/K	熔化热 (kJ/kg)	沸点 温度 T_b/K	汽化热 $\gamma/$ (kJ/kg)
空气 Air	混合物	28.96	1.2928	1	22.4	287.14	132.45	3.774	316.6	59.15	—	78.67	207.340
氩 Argon	Ar	39.948	1.784	1.38	22.39	208.128	150.687	4.863	535.599	84	26.534	87.302	161.138
一氧化碳 Carbon monoxide	CO	28.0106	1.2505	0.9674	22.399	296.85	132.86	3.4935	303.91	68.15	29.89	81.64	215.830
氘 Deuterium	D ₂	4.0282	0.1796	0.13893	22.43	2064.024	38.34	1.6653	69.8	18.7	49.195	23.3097	322.216
乙烷 Ethane	C ₂ H ₆	30.07	1.3551	1.0483	22.19	276.498	305.33	4.8718	206.581	89.85	95.195	184.552	489.465
氟 Fluorine	F ₂	37.9968	1.6963	1.3122	22.399	218.88	144.41	5.1724	592.86	50.15	13.45	85.037	173.366
氦-3 Helium-3	He ³	3.016	0.1345	0.104	22.42	2756.731	3.3162	0.11466	41.191	0.32	8.089	3.1968	6.817
氦-4 Helium-4	He ⁴	4.0026	0.17849	0.1381	22.425	2077.225	5.1953	0.22746	69.641	1.55	5.715	4.23	20.752
氪 Krypton	Kr	83.798	3.749	2.9	22.35	99.218	209.48	5.525	909.208	116.2	19.551	119.735	107.054
甲烷 Methane	CH ₄	16.043	0.7175	0.555	22.36	518.251	190.564	4.5992	162.658	90.65	58.189	111.667	510.828
氖 Neon	Ne	20.179	0.8998	0.696	22.42	412.027	44.4918	2.6786	481.915	24.57	15.994	27.104	85.7524
氮 Nitrogen	N ₂	28.0134	1.2504	0.9673	22.4	296.797	126.192	3.3958	313.3	63.29	25.703	77.355	199.176
氧 Oxygen	O ₂	31.9988	1.429	1.1054	22.39	259.832	154.581	5.043	436.144	54.75	13.917	90.1878	213.056
正氢 O-Hydrogen	O-H ₂	2.016	0.08988	0.06953	22.43	4124.3	33.19	1.315	30.1181	13.947	58.197	20.39	445.443
仲氢 P-Hydrogen	P-H ₂	2.016	0.08988	0.06953	22.43	4124.3	32.938	1.28377	30.407	13.834		20.277	
氙 Xenon	Xe	131.293	5.898	4.5625	22.26	63.326	289.733	5.842	1102.86	161.65	17.619	165.05	95.5863

① 在 0 ℃ 及 101.325 kPa 下;② 在 25 ℃ 及 101.325 kPa 下

1.6

物理性质表

沸点		三相点				比热容 ^②			气体热导率 ^① $\lambda/[W/(m \cdot K)]$	气体动力黏度 ^① $\eta/Pa \cdot s$
液体密度 $/(kg/m^3)$	气体密度 $/(kg/m^3)$	温度 T/K	压力 p/MPa	固体密度 $/(kg/m^3)$	液体密度 $/(kg/m^3)$	气体比定 压热容 c_p	气体比定 容热容 c_v	气体绝热 指数 $\kappa = c_p/c_v$		
875.15	4.561	60.15	—	—	—	1.007	0.72	1.399	0.02433	17.26×10^{-6}
1395.4	5.774	83.8058	0.06889	1623	1416.8	0.52161	0.3124	1.6697	0.016373	20.956×10^{-6}
793.213	4.361	68.127	0.01545	929	849.67	1.042	0.7436	1.4014	0.02474	16.515×10^{-6}
163.835	2.105	18.71	0.019457	196.7	174.72	7.2511	5.1862	1.3982	0.122	11.8×10^{-6}
543.967	2.053	90.352	1.1309×10^{-6}	698	651.45	1.7382	1.4522	1.1969	0.01795	8.613×10^{-6}
1501.8	5.6413	53.481	—	1907	1875	0.8224	0.6027	1.3646	0.02559	21.87×10^{-6}
57.361	25.026	—	—	—	—	—	—	1.64	—	—
124.73	16.757	—	—	—	—	5.193	3.116	1.6665	0.1462	18.695×10^{-6}
2416.61	8.818	115.27	0.0735	2900	2446.7	0.24926	0.14904	1.6724	0.00864	23.22×10^{-6}
422.356	1.816	90.6941	0.011696	—	451.48	2.2206	1.6973	1.3083	0.03093	10.366×10^{-6}
1206.96	9.577	24.562	0.04346	1442	1252.3	1.0304	0.61814	1.6669	0.045412	29.385×10^{-6}
806.084	4.612	63.151	0.01252	947	867.22	1.0413	0.7431	1.4014	0.024	16.673×10^{-6}
1141.17	4.467	54.361	0.000146	1370	1306.1	0.91895	0.65772	1.3972	0.024486	19.055×10^{-6}
70.797	1.339	13.957	0.0077031	86.79	76.903	14.286	10.16	1.4061	0.17258	8.397×10^{-6}
70.798	1.3395	13.801	0.007042			14.859	10.733	1.3844		
2942	10.009	161.4	0.081748	3540	2966.2	0.16019	0.095476	1.6778	0.00511	21.216×10^{-6}

第2章 低温流体的状态方程

2.1 压力显式状态方程

常见的压力显式状态方程有理想气体状态方程、范德瓦尔(Van der Waals)方程、Redlich-Kwong 方程(R-K 方程)、Peng-Robinson 方程(P-R 方程)和 Benedict-Webb-Rubin 方程(BWR 方程)等。本书只介绍和低温流体紧密相关的几种。

所有的状态方程都来源于理想气体状态方程

$$pv = RT \quad (2-1)$$

式中: p 为气体压力; v 为气体的比体积(比容); T 为热力学温度; R 为气体常数。

应用理想气体状态方程时须注意:① 气体常数 R 的单位必须和 p, v, T 的单位相适应;② 压力是绝对压力;③ 温度是绝对温度。

理想气体方程式具有一定的局限性,没有一种真实气体能在宽范围内准确地服从该方程,特别是当温度较低、压力较高(即密度较大)的状态下。一般单原子气体比较能符合该方程。气体分子越复杂,偏差也就越大;离开临界点越远,压力越低,越符合该方程。在高压下,因为误差很大,不能使用该方程,必须应用实际气体状态方程。

本书按照压力显式的实际气体方程中常数的数量和方程提出的先后顺序来介绍。

2.1.1 立方型方程(二常数半经验方程)

1. 范德瓦尔方程

要推算并关联高密度下气体和液体的容积性质,就要用到经验或半经验状态方程。至今已提出过几百个状态方程,这些方程包含与气体性质有关的两个以上的常数项。其中范德瓦尔方程^[1]是第一个有实用意义的状态方程,该方程推动了对气体的 p, v, T 关系的理论和实验研究。它从分子间有相互作用力和分子总是占有容积出发,对理想气体方程进行了修正,得出以下形式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-2)$$

式中: a 和 b 是两个与气体种类有关的常数; a 反映了分子相互吸引的强度; b 表示分子不能自由活动的空间,和分子本身占有容积相关。 a 和 b 的值可以通过对物质 p, v, T 实验数据的拟合而确定,也可以根据状态方程在临界点的数学特征推算得到,即

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{p_c}, b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (2-3)$$

其中, T_c, p_c 分别为临界温度和临界压力。

当 $T \rightarrow \infty$ 或 $p \rightarrow 0$ 时,范德瓦尔方程就退化为理想气体方程。一般情况下,该方程是 v 的三次方程,在临界点处, v 有三个相等的实根; $T > T_c$ 时, v 有一个实根和两个虚根;在 $T < T_c$ 的两相区 v 有三个不相等的实根,也就是从范德瓦尔方程得出的等温线形状和实验结果明显不符合。因而,原则上它只能适用于单纯的气相和液相,而且在临界点附近也是不够准确的。与理想气体方程相似,只有当压力较低时才比较准确。

虽然范德瓦尔方程从提出至今已经 100 多年了,但是它所提出的物理模型对于后来发展起来的更加精确的状态方程具有重要的指导意义。

2. R-K 方程

Redlich-Kwong 方程,即 R-K 方程^[2]是从范德瓦尔方程衍生出来的典型二常数状态方程,它考虑了温度对分子间相互作用力的影响,其原型为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(T)}{v(v+b)} f(T) = T^{-0.5} \quad (2-4)$$

式中的常数 a, b 为各种物质所固有的数值,最好直接从实验数据用最小二乘法拟合求得,但在缺乏这些数据时,仍可根据临界点参数的数据来确定,其关系式如下

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5}/p_c, b = 0.08664RT_c/p_c \quad (2-5)$$

R-K 方程相对于范德瓦尔方程有所改进,它用于计算非极性或者轻微极性方程,甚至少数极性物质的 p, v, T 时,所得的结果都比较满意。该方程适用密度可略超过临界密度 ρ_c 的 $1/2$ 。当 $T > T_c$ 时,即使压力很高也能获得很好的结果。用于推算气相容积,一般误差不会超过 5%,在临界点附近误差会增大。但该方程对饱和汽相密度的计算效果较差。

3. R-K-S 方程

为了提高 R-K 方程式的计算精度,特别是提高用于计算气、液相平衡时的精度,许多研究者对该方程进行了改进,其中比较成功的有 Soave 的修正式,称为 Redlich-Kwong-Soave 方程(R-K-S 方程)^[3]。考虑到原 R-K 方程未能准确反映温度的影响,将式(2-4)中采用的 $f(T)$ 和 a 分别修改为

$$f(T) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2, T_r = T/T_c \quad (2-6)$$

以及 $a = 0.42748R^2T_c^2/p_c, b$ 的表达式不变。式(2-6)中 ω 为偏心因子,表示分子的偏心程度或非球形程度。因此,对于单原子气体 $\omega = 0$,对于甲烷,它仍然非常小。使用偏心因子的关联式只限制应用于正常流体,对于 H_2, He, Ne 等量子流体及强极性或非球形流体,不适用。

4. P-R 方程

Peng-Robinson 方程(P-R 方程^[4])是 R-K 方程的另一种修正式,它考虑分子吸引力项的关系式较 R-K 方程复杂,具体形式为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2-7)$$

$$f(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad (2-8)$$

$$a = 0.45727R^2T_c^2/p_c, b = 0.0778RT_c/p_c \quad (2-9)$$

P-R 方程既适用于气相,也适用于液相,计算气相容积的精度与 R-K-S 方程相当,但在液相及临界区的精度高于 R-K-S 方程。P-R 方程也使用了偏心因子,和 R-K-S 方程一样,不适用于量子气体及强极性气体,比如 He, H_2 和 NH_3 等。

总之,以上 4 个二常数方程是最基本的二常数方程,同时它们也都适用于某些低温流体。还有其他的二常数方程没有列出,读者可以参考相关的书籍。所有这类方程(立方型方程)都具有简单的结构形式,在实际应用,如仿真和优化工业过程时使用非常方便、快捷。但它们也有一个共同的缺点,在满足一定精度要求的前提下,适用范围相对狭窄。工程人员在设计热力系统时,应该在计算速度和精度之间权衡。

2.2 多常数方程

2.2.1 维里方程

这里我们把维里方程(Virial Equation of State)^[5-7]归入多常数方程。1901 年提出的维里方程从热力学动能理论发展而来,是理想气体方程对密度或者比容的无穷幂级数展开:

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad \text{或者} \quad \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2-10)$$

其中 B, C, D 等分别称为第二、第三、第四维里系数,以此类推,它们仅是温度的函数。维里系数可以通过微观热力学,特别是分子之间的势能函数模型来计算,但是至今没有通用的和精度足够高的函数。通常应用第二和第三维里系数来描述密度低于临界密度 $1/2$ 的气体性质时就已具有足够的精度。更高的维里系数一般很难通过实验获得。因此该方程不可能应用于非常宽的温度、密度或压力范围,特别是跨越不同相区的情况。

需要指出的是,工程上计算低密度或低压力气体时,一般采用以上维里方程的二阶截断式,即

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + B\rho \quad (2-11)$$

因此,各种书籍中给出的第二维里系数,如果没有做特别说明,通常指的都是截断式的第二维里系数。

2.2.2 B-B 方程

1928 年 Beattie 和 Bridgeman^[8] 提出了著名的五常数 B-B 方程:

$$p = RT(1 - \varepsilon)\rho(1 + B\rho) - A\rho^2 \quad (2-12)$$

式中: $B = B_0(1 - b\rho)$, $A = A_0(1 - a\rho)$, $\varepsilon = c\rho/T^3$ 。

方程(2-12)的形式由理论分析得到,常数 A_0, B_0, a, b, c 通过实验数据拟合得到。B-B 方程适用于流体的气相,一般是用于 $v > 2v_c$ (v_c 为临界比体积)的情况,在临界点附近不够准确。

2.2.3 BWR 方程

1940 年 Benedict、Webb 和 Rubin 提出的 BWR^[9] 方程属于完全的经验状态方程:

$$p = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (2-13)$$

BWR 方程具有 8 个常数 $B_0, A_0, C_0, b, a, c, \alpha$ 和 γ 。这个方程最先是根据拟合轻烃的实验数据而导出的,应用于烃类气体及非极性和轻微极性气体时具有较高的准确度。当 $\rho < 1.8\rho_c$ 时,用 BWR 方程计算这些气体压力的最大偏差为 1.75%,平均偏差 0.35%。该方程还可以用于计算纯物质的蒸气压及气相平衡特性,也可以用于液相。后来进一步修正的 BWRS 方程有 11 个常数,应用范围得到扩大,在对比温度 $T_r = 0.3$,对比密度高达 3 倍临界密度时仍然适用。对于推算如 CO_2 和 N_2 等气体的容积,误差范围为 0.5% ~ 2%。文献[10]给出了氢、氮、氧、氩、甲烷和乙烷等部分低温流体的 BWR 常数,可供使用。

还有其他各种压力显式的状态方程,比如我国学者侯虞钧教授和马丁提出的 M-H 方程等,本书给出的这些例子是对曾经用于低温流体(特别是纯质)的状态方程的回顾。

2.3 基本状态方程

以上压力显式的状态方程包含了明确和直观的 p - ρ - T 状态信息。但是,当利用该方程进行其他热力学性质如焓、熵的推导时,就需要进行积分。式(2-14)~式(2-17)给出了利用 p - ρ - T 三个参量推导比定容热容、焓、熵的表达式:

$$C_v = C_p^0 - R - \int_0^p \left[\frac{T}{\rho^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{\rho, T} \right] d\rho \quad (2-14)$$

$$H = H_{T_0}^0 + C_p^0(T - T_0) + (Z - 1)RT + \int_0^p \left[\frac{p}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho, T} \right] d\rho \quad (2-15)$$

$$S = S_{T_0}^0 + C_p^0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{RT}{V}\right) + \int_0^p \left[\frac{R}{\rho} - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho, T} \right] d\rho \quad (2-16)$$

式中: T_0 为参考点温度; C_p^0 , $H_{T_0}^0$ 和 $S_{T_0}^0$ 分别为参考点理想气体的比热容、焓和熵。

应该指出,采用积分形式造成了计算上的麻烦和不稳定性,因为积分受函数连续性、边界条件或者初

始条件的影响,特别是拐点的存在可能导致积分失败或者出现意想不到的数值错误。通常,对于较为复杂的压力表达式,很难得到其解析解,这时候只能通过数值解的方法来实现。

基本型状态方程能够解决上述问题,它除了包含状态信息外,还包含量热信息。这样,我们就可以从基本型方程中直接通过数学微分得到其他所有热力学性质。目前,在基本型状态方程中采用亥姆霍兹(Helmholtz)能显式的形式最为普遍。德国 Ruhr 大学的 Wagner^[11]、美国爱达荷大学的 Jacobsen 以及美国国家标准与技术研究院(NIST)的 Lemmon 等人^[12]是研究亥姆霍兹能显式基本方程的代表,他们得到了氮、氢、氧、氮-4 等十几种低温流体的状态方程。这类亥姆霍兹能显式的基本状态方程形式如下:

$$A(\rho, T) = A^0(\rho, T) + \bar{A}(\rho, T) \quad (2-17)$$

式中: $A^0(\rho, T)$ 为亥姆霍兹能当中的理想气体组成部分; $\bar{A}(\rho, T)$ 代表和流体压缩性相关的部分,也叫亥姆霍兹能余项。

为了简化计算,可采用对比参量法,使方程无量纲化。无量纲的比参量通常采用物性参数与临界状态参数(或者其他物性组合以及常数)的比值形式,如

$$\alpha = \frac{A}{RT} \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \tau = \frac{T_c}{T} \quad (2-18)$$

这样,方程(2-17)就可改写为

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \bar{\alpha}(\delta, \tau) \quad (2-19)$$

理想气体的亥姆霍兹能

$$A^0 = U^0 - TS^0 = H^0 - RT - TS^0 \quad (2-20)$$

改写成无量纲形式后为

$$\alpha^0(\delta, \tau) = \frac{H^0 \tau}{RT_c} - \frac{S^0}{R} - 1 \quad (2-21)$$

如果理想气体的比热容方程已知,则上式可以展开为

$$\alpha^0(\delta, \tau) = \frac{H_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{S_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{C_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{C_p^0}{\tau} d\tau \quad (2-22)$$

式中:上标 0 表示理想气体;下标 0 表示一个任意参考点(基准点)。

对于和流体压缩性相关即反映真实流体特殊性的 $\bar{\alpha}(\delta, \tau)$ 部分,其具体形式由理论和实际情况决定。Jacobsen 等人^[12]提出以下形式

$$\bar{\alpha}(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^m N_k \delta^{i_k} \tau^{j_k} \exp(-\gamma \delta^{l_k}) \quad (2-23)$$

其中,无量纲量 δ, τ 如前定义; m 为表达式的待定项数,要求取定某 m 值时,状态方程式与实验数据的最小二乘平方差最小。系数 N_k, i_k, j_k 和 l_k 都由最小二乘法拟合实验数据得到。对于 $l_k = 0$ 的项,则 $\gamma = 0$; 对于 $l_k \neq 0$ 的项, $\gamma = 1$; i_k 和 l_k 通常为较小的正整数(特别是 l_k), j_k 为实数(可正可负)。

有了以上亥姆霍兹能形式的基本状态方程,就可以推导出其他任何热力学性质的表达式,一些常见的热力学参量的导出关系见表 2-1。从表 2-1 中可知, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p$ 等偏导数对于求解体积膨胀系数、等熵膨胀系数、绝热压缩率等性质具有重要作用,而且具有通用性。鉴于数据表格内物性种类列举有限,因此本书在表格中给出了这三项偏导数性质,便于读者根据自身需求计算各类未列出的热物理性质。

综上所述,亥姆霍兹能显式的基本方程具有以下优点:

(1) 具有内在的热力学统一性,所有的物性都可以通过对温度和密度的一阶或者最多二阶求导得出,相对于采用压力显式方程时计算焓和熵必须积分要简单得多;

(2) 在进行物性实验数据最小二乘拟合时,可采用数组定义各种非线性系数和指数,状态方程项的改变可以通过替换数组中元素的方法实现,这为发展某种具体流体的状态方程提供了灵活的手段;