

〔联邦德国〕 E.U施林德尔 主编

换热器设计手册

第五卷

物理性质

HEX
**HEAT EXCHANGER
DESIGN
HANDBOOK**

5

**Physical
properties**

机械工业出版社

换热器设计手册

第五卷

物理性质

〔联邦德国〕E.U.施林德尔 主编

马庆芳 马重芳 主译

项立成 方荣生 吴子静 译



机械工业出版社

内 容 简 介

本书是《换热器设计手册》的第五卷。该手册是在“国际传热传质中心”倡议和赞助下，由75位各国专家合作写成的，是一部内容详尽、新颖的权威著作，共分五卷出版。

本卷介绍与换热器有关的各类材料和工质的各种物理性质，包括热物理性质（密度、比热容、导热系数、辐射特性、粘度、扩散系数等）、热力学性质（焓、熵、内能等）、固体力学性质及流变学性质。前四章叙述各种物性的基本概念和估算方法；第五章以表格形式给出了丰富的物性数据，有很高的实用价值。本书可供化工、动力、冶金、交通、航空、航天等部门的换热器专业人员及工程热物理学研究和教学人员参考。

Heat Exchanger Design Handbook

Vol.5, Physical Properties

Ernst U. Schlünder, Editor-in-Chief

Hemisphere Publishing Corporation 1983

* * *

换 热 器 设 计 手 册

第五卷 物理性质

〔联邦德国〕E. U. 施林德尔 主编

马庆芳 马重芳 主译

项立成 方荣生 吴子静 译

*

责任编辑：蒋有彩 责任校对：宁秀娥

封面设计：郭景云 版式设计：张伟行

负责印制：庞云武

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张12¹/₄·字数270千字

1988年12月北京第一版·1988年12月北京第一次印刷

印数0,001—3,230·定价：4.60元

*

ISBN 7-111-00511-2/TK·19

译者序

《换热器设计手册》是在国际传热传质中心 (ICHMT) 赞助下, 由有关国际学术界、工业界和出版界合作, 费时十年编写而成的大型工具书。其内容的完整、详尽和新颖, 作者的权威性和资料的实用性, 都超过以往任何一本换热器和传热传质学的专著或手册。因此本书受到世界各国学者和工程技术人员的重视和好评。

本书内容系统而完整, 理论与实际并重。全书共分五卷: 《换热器原理》、《流体力学与传热学》、《换热器的热设计与流动设计》、《换热器的机械设计》、《物理性质》。五卷有机地组合成书, 包含了换热器的原理、设计方法、设计资料、制造、检验、贮存、成本估算等各个方面。同时五卷都能单独成篇, 供对某一专门领域感兴趣的读者参考。原书包括五千多个精选的计算公式和图表。各章节是由本领域知名的 75 位专家分别撰写的, 反映了换热器的最新发展水平。参加工作的有美、苏、英、联邦德国等国学者, 可以说本书是一部“世界级”的高水平换热器和传热学的“百科全书”。

众所周知, 换热器是工业传热过程必不可少的设备, 几乎一切工业领域都要使用。化工、冶金、动力、交通、航空、航天等部门应用尤其广泛。近年来由于新技术发展和能源开发, 改进换热器性能越来越受工业界重视。换热器设计资料和传热计算公式, 散见于各种公开文献和各企业内部资料中, 设计师往往很难找到所需要的合适资料, 有时面对几个不同公式无所适从。本书经过国际第一流专家的多年努力, 搜集大量换热器设计资料, 并严格分析筛选; 为解决上述问题作出了贡献。有鉴于此, 我们把本书介绍给我国读者, 相信它将对换热器设计师和工程师以及工程热物理学科的研究人员、教学人员和研究生有所裨益。有助于我国在这一领域尽快赶上世界先进水平。

本书是手册的第五卷, 系统地叙述了与换热器有关的各类材料和工质的各种物理性质的基本概念, 并列出了丰富的物性数据。本书提供的物性相当广泛, 包括热物理性质 (密度、比热容、导热系数、粘度、扩散系数、发射率等), 热力学性质 (焓、熵、内能等), 流变学性质以及固体的力学性质 (如弹性模量)。这些物性涉及各类材料或物质, 水、空气、润滑剂、载热剂、制冷剂、燃料、金属材料、耐火材料和高分子材料等。本书叙述的广度和深度, 在国内同类出版物中是不多见的。

在换热器的热设计、流动设计与机械设计中, 都不可避免地会涉及各种物性参数, 任何准确的计算方法和先进的计算工具, 都只有采用可靠的物性数据, 才能得到理想的结果, 所以近年来物性的理论研究和实验测定越来越受重视。由于本手册数据内容丰富、新颖、编排合理、具有很高实用价值。

手册由马庆芳、马重芳主译。第五卷由项立成 (5.1、5.3、5.5.1、5.5.2)、方荣生 (5.2、5.5.3~5.5.8) 和吴子静 (5.4) 合译。西安交通大学袁秀玲老师对译文进行了认真校订, 译者在此致谢。限于译者水平, 译文中难免有错误和欠妥之处, 欢迎读者批评指正!

译者

1987年7月

总 序

编写一本换热器设计手册的想法，起源于1972年由“国际传热与传质中心”（ICHMT）在南斯拉夫 Trogir 组织召开的“换热器的最新发展”的学术讨论会上。

尽管现在已有许多传热数据及有关的关系式，但它们都分散在各种公开发行的文献中，或深藏在专有组织机构的档案里。对于传热设备的生产厂家、销售商与用户，不仅在获取日益增多的传热资料方面，而且在对不同来源的数据与关系式进行比较方面，都越来越感到困难。加之，这些来源不同的资料往往不相一致，因而用户就很难确定哪些数据和关系式对他们最为合适。再者，多年来许多传热方面的出版物，越来越具有分析性和学术性，这就影响了从事实际工作中的传热工程师们对它们的直接应用。

鉴于这种情况，一些传热专家决定根据现有的公开文献，同时也尽可能搜集专有资料，以形成传热资料的基础。在经过选择的实验资料基础上推荐的关系式，可作为各种换热器的设计资料。

尽管对这种想法的热情很高，但直到1974年在东京召开的第五届国际传热学术讨论会时，所取得的进展并不大。会后才把此想法具体化，决定在国际传热与传质中心的赞助下，由半球出版公司（该中心的出版机构）出版。由大学、工业界与专有机构的八位代表组成编委会，并立即着手制定本手册的范围与体制。作为共同努力的结果，计划出版下列五卷：

第一卷：叙述换热器原理、定义并解释在换热器热设计、流动设计以及评估时所必须的全部参数及概念。

第二卷：根据可用资料，推荐计算设计参数与评估参数的关系式。尽可能把试验数据与推荐公式一并提出，以便既揭示数据的一致性，也揭示公式的可靠性。

第三卷：指出在实际换热器设计及评估问题时，如何应用第一、二卷提供的材料。由于材料数量太大，不可能在该卷中包括所有已知种类的换热器。仅对大多数常用设备及其有关的装置进行详细的讨论，如冷却塔与燃烧室等。

第四卷：本卷致力于换热器的机械设计。实际上它与热力及水力设计是不可能分开的。本卷还包括一些主要国家标准在实用上的比较。

第五卷：包括其他四卷内的设计计算所需用的物理性质的数据。

这五卷中，每卷都有一名编委作为责任编辑。尽管每位责任编辑都接受了专门一卷的额外行政责任，但整个手册仍出于共同的努力，每位编辑都分担了对整个材料的审查与编辑工作。

许多作者都是本学科有名望的专家，对本手册作出了贡献。每篇手稿都经历了审核的过程，而且许多手稿都在定期的编委会议上讨论过。这种会议自从1975年以来，一直是每六个月举行一次。

尽管如此，本手册还应被看成是初步的，而且许多地方需要改进。

深切希望本手册的使用者与我们联系，以增补遗漏之处，并对改进本手册的内容及其适用性提出建议。这种读者与编者之间的相互交流与合作，不仅可以改善本手册的质量，而且会根据换热器设计的要求，更进一步地促进研究工作。

编委会在此对出版社及各位有贡献的作者所给予的十分有价值的合作表示感谢。

Ernst U. Schlünder

第五卷序

几乎所有的传热计算，都需要掌握流体或者有关表面的某种（或多种）物性参数知识。物性数据如此重要，因此作者决定将有关物性的内容作为本设计手册的其中一卷。

鉴于物性数据在热量、质量和动量传递计算中的重要性，传热工程师应当对所涉及参数的基本物理意义，以及它们与其他参数（例如压力或温度）的关系有所了解。因此，本卷第一部分论述了各种物质的物性。首先论述纯液体和气体的物性（见5.1章）。在许多传热应用中，流体是由混合物组成的，5.2章我们将研究这些混合流体的性质，其中包括它们的热力学平衡状态。尽管在第5.1章和5.2章，流体被假定为牛顿型。事实上，许多实际流体呈现非牛顿型特性。实际上列出的非牛顿流体的流变性质数据通常难于使用，这是因为条件不同时，非牛顿型流体的性质变化很大。因此，重点放在非牛顿型流体性质的测定和计算方面（如果可能的话），这个课题将在第5.3章中详细讨论。在传热计算中，固体性质也很重要。不仅在热传导过程中，固体的导热系数、比热和密度必不可少，而且在辐射换热中，表面发射率也是至关重要的。当然，在物理学和物性的测量及计算方面已有不少文献，本书第5.1至5.4章的内容，并不试图代替这些文献，而是打算介绍对传热工程师有用的各种参数，以作为表中所列数据的补充，并且对使用传热计算数据有所帮助。

或许本卷第5部分，即列出各种物性数据表的5.5章使用最广。第5.5章重点放在制表工作中，传热工程师可以直接使用这些表。例如，在工程中多相传热计算，常常被假设为沿饱和曲线的规律变化。本书中饱和性质表（见第5.5章）十分有用，因为它能给出设计所需的全部液体和气体的性质以及交界面的张力值。本手册特别编入了这些数据表。同时也编入了其他许多新的数据表。

实际表明，热物性的预算与测量技术不断进展。因此，本卷与手册的其他部分一样，表中的资料也必须不断补充，各前言部分也需要不断修订。如同总序中所说那样，作者非常欢迎本书的读者和使用者，提出的任何改进或补充意见，作者很高兴看到这样的材料。

最后，我对本卷的作者们表示诚挚的谢意。感谢他们努力地准备本卷的资料，并耐心地考虑评论者意见，并对有关内容做出了修订。

Geoffrey F. Hewitt

符 号 表

1. 基本量

量	符 号	单 位
热流率	\dot{Q}	W
热量	$Q = \int \dot{Q} dt$	J
热流密度 (热通量)	$\dot{q} = \dot{Q} / A$	W/m ²
时间	t	s
频率	f	1/s
质量	M	kg
质量流率	\dot{M}	kg/s
质量流速 (单位面积的质量流率)	$\dot{m} = \dot{M} / S$	kg/(m ² ·s)
质量通量 (质量流密度)	$\dot{m}_s = \dot{M}_s / A$	kg/(m ² ·s)
摩尔数	N	mol
摩尔流率	\dot{N}	mol/s
摩尔流速	$\dot{n} = \dot{N} / S$	mol/(m ² ·s)
摩尔分子量	\tilde{M}	g/mol
密度	ρ	kg/m ³
浓度	c	kg/m ³
摩尔密度	$\tilde{\rho}$	mol/m ³
摩尔浓度	\tilde{c}	mol/m ³
质量百分数	x_i, y_i	kg _i /kg
质量载荷 (mass loading)	X_i, Y_i	kg _i /kg _t
摩尔百分数	\tilde{x}_i, \tilde{y}_i	mol _i /mol
摩尔载荷	\tilde{X}_i, \tilde{Y}_i	mol _i /mol _t
体积	V	m ³
体积流率	\dot{V}	m ³ /s
速度	u, v, w	m/s
表面积	A	m ²
横截面积	S	m ²
长度或直径	L, D, l, d, s	m
坐标	$\psi, \varphi, r, x, y, z$	
空隙百分数	ϵ	
体积流率百分数	$\dot{\epsilon}$	
干度 ^①	x	
流量干度	\dot{x}	
功	W	J

① 干度 (Quality) 也称含气量、蒸气含量或蒸气品质为无量纲量。——译者注

2. 传输系数

量	符 号	单 位
传热系数①	α	W/(m ² ·K)
传质系数	β	m/s
总传热系数	U	W/(m ² ·K)
阻力系数	ξ	
摩擦因子	f	
发射率 (辐射率, 黑度)	ϵ	
角系数 (形状系数)	φ_{12}	
导热系数	λ	W/(m·K)
扩散系数	δ	m ² /s
运动粘度	ν	m ² /s
动力粘度	η	kg/(m·s)
热扩散系数	$k \equiv \lambda/\rho c_p$	m ² /s
表面张力	σ	N/m
切应力	τ	Pa (N/m ²)
压力	p	Pa (N/m ²)
压降	Δp	Pa (N/m ²)

① 传热系数也称换热系数、给热系数, 依据国家标准应称为传热系数。——译者注

3. 热力学量

量	符 号	单 位
比焓①	h	J/kg
比内能	u	J/kg
比Gibbs函数自由焓	$g = h - Ts$	J/kg
比自由能	$f = u - Ts$	J/kg
比熵	s	J/(kg·K)
化学势	μ	J/kg
比热容	c_p, c_v	J/(kg·K)
温度	T	K, °C
对数平均温差	ΔT_{LM}	K, °C

① 对于全量则用大写字母表示, 例如焓以 H 表示。其它物理量也按此规则。——译者注

4. 化学反应量

量	符 号	单 位
反应焓, 相应焓, 潜热	Δh	J/kg
活化能	ΔE	J/kg
平衡常数	K	各种单位
比率常数	k	各种单位
反应率	r	mol/(m ³ ·s)
活度系数	γ_l	
逸度系数	γ_g	
化学计量因子	ν_i	

5. 物理常数

量	符 号	单 位
气体常数	\tilde{R}	8.314J/(mol·K)
洛施米特数	\tilde{L}	6.0252×10^{23}
阿佛加德罗数	\tilde{L}	1/mol
斯蒂芬-波尔兹曼常数	C_s	$5.6697 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
重力加速度	g	m/s^2
标准重力加速度	$g_n = 9.8\dots$	m/s^2

6. 下标

量	符 号
壁 面	w
主 体	b
平 均	m
固 态	s
液 态	l
气 态	g
进 口	in
出 口	out

7. 常用无量纲数

名 称	符号及定义
阿基米德数	$Ar = g l^3 \Delta \rho / \nu^2 \rho = g l^3 \rho \Delta \rho / \eta^2$
比奥数	$Bi = \alpha_p l / \lambda_s$ 或 $\alpha_i l / \lambda_s$
效率	E
欧拉数	$Eu = \Delta P / (\rho u^2 / 2)$
傅里叶数	$Fo = kt / l^2 = \lambda t / \rho c_p l^2$
弗劳德数	$Fr = u^2 / gl$
伽利略数	$Ga = l^3 g / \nu^2 = l^3 g \rho^2 / \eta^2$
格拉晓夫数	$Gr = g l^3 \Delta \rho / \nu^2 \rho = g l^3 \rho \Delta \rho / \eta^2$
格雷茨数	$Gz = ud^2 / kl = ud^2 \rho c_p / \lambda l = Re Pr^d / l$
克努森数	$Kn = l_0 / l$, 式中 l_0 为分子平均自由程
路易斯数	$Le = k / \delta = \lambda / \rho c_p \delta$
马赫数	$Ma = u / u_{\text{sound}}$
传热单元数	NTU
努塞尔数	$Nu = \alpha l / \lambda$
贝克来数	$Pe = ul / k = ul \rho c_p / \lambda = Re Pr$
相变数	$Ph = c_p \Delta T / \Delta h_{gl}$
普朗特数	$Pr = \nu / k = \eta c_p / \lambda$
瑞利数	$Ra = Gr Pr$
雷诺数	$Re = ul / \nu = ul \rho / \eta = \dot{m} l / \eta$
施密特数	$Sc = \nu / \delta = \eta / \rho \delta$
舍伍德数①	$Sh = \beta l / \delta$
斯坦顿数	$St = \alpha / \rho u c_p = Nu / Re Pr$
斯特罗哈数	$St_r = fl / u$
韦伯数	$We = u^2 \rho l / \sigma$

① 无量纲传质数用无量纲传热数加 (') 表示, 例如 $Bi' = Bi / \delta$, 又如 $Nu' = \beta l / \delta = Sh, Pr' = \nu / \delta = \eta / \rho \delta = Sc$.

目 录

译者序

总序

第五卷序

符号表

5.1 纯流体性质	1
5.1.0 引言	1
5.1.1 临界数据	1
A. 对比态原理	1
B. 临界温度	2
C. 临界压力	3
D. 临界比容	3
E. 临界参数 α_c 和偏心因子 ω	3
5.1.2 比容及 $p-\tilde{V}-T$ 关系	5
A. 液体的比容	5
B. 液体的体积热膨胀系数	6
C. 气体的比容	7
D. 气体的体积热膨胀系数	7
E. 状态方程	8
5.1.3 热力学性质	10
A. 正常沸点	10
B. 蒸气压力-温度曲线	13
C. 汽化热	14
D. 比热容	15
5.1.4 迁移性质	20
A. 粘度	20
B. 导热系数	26
C. 普朗特数Pr	29
5.1.5 表面张力	29
A. 从流体的物理性质估算表面张力的方法	29
B. 从化学结构估算表面张力的方法	30
5.1.0~5.1.5的参考文献	31
5.2 流体混合物的性质	33
5.2.1 混合物的相特性	33
A. 引言	33
B. 气-液平衡	34
C. 烃类的相特性	35
D. 非烃类的相特性	37

E. 不定组份混合物的相特性	39
5.2.2 热力学性质	42
A. 轻烃类	42
B. 非烃类	45
5.2.3 热物理性质	53
A. 液体的密度	53
B. 粘度	55
C. 导热系数	60
D. 热容	61
E. 气体混合物的比热容	62
F. 不定组份的混合物	64
5.2.4 界面张力	64
5.2.5 扩散系数	67
A. 引言	67
B. 在液体中的扩散	67
C. 在气体中的扩散	70
5.2.1~5.2.5的参考文献	71
5.3 合成介质的流变学性质	73
5.3.1 弥散混合物	73
A. 概述	73
B. 二元混合物	73
C. 核燃料悬浮体	75
D. 石油	75
5.3.2 润滑剂的分类	76
5.3.3 油	77
A. 计算关系式	77
B. 与温度的关系	77
C. 聚合添加剂	78
D. 合成油	78
5.3.4 塑性润滑剂	78
A. 计算关系式	78
B. 各向异性的导热系数	79
5.3.5 润滑剂-冷却液	79
A. 油润滑剂-冷却液	79
B. 水状润滑剂-冷却液	79
C. 与浓度和温度的关系	79
5.3.6 聚合物	80
A. 概述	80
B. 比热容	81
C. 导热系数	82
D. 比容	82
E. 聚硅氧烷	82
5.3.7 取向聚合物	82

A. 概述	82
B. 计算关系式	83
5.3.8 外部电场和磁场的效应	83
A. 电流变的分散体系	84
B. 磁流变悬浮体 (MRS)	84
C. 铁磁流体	85
5.3.1~5.3.8的参考文献	85
5.4 固体的性质	87
5.4.0 引言	87
5.4.1 固体的密度	87
A. 金属合金	87
B. 石墨和碳	88
C. 耐火材料 (氧化物和硅碳化物)	88
D. 有机材料	89
5.4.2 固体的比热容	89
5.4.3 固体的导热系数	91
A. 电绝缘体的导热系数	92
B. 电导体的导热系数	93
C. 电半导体的导热系数	94
5.4.4 固体的发射率	94
A. 概述	94
B. 金属-电导体的发射率	98
C. 非电导体的发射率	99
D. 散射吸收材料的发射率	100
5.4.1~5.4.4的参考文献	102
5.4.5 弹性	102
A. 引言	102
B. 静态特性与动态特性	103
C. 应力-应变曲线	103
D. 各向同性材料的弹性特性	104
E. 弹性异向特性	105
F. 非弹性阻尼容量	107
5.4.5的参考文献	108
5.5 物理性质数据表	109
5.5.1 饱和流体的性质	109
饱和性质表的换算系数	111
甲烷	112
乙烷	113
丙烷	113
二甲基丙烷 (新戊烷)	114
异丁烷	114
正丁烷	115
异戊烷	115

正戊烷	116
正己烷	116
正庚烷	117
正辛烷	117
正壬烷	118
正癸烷	118
环戊烷	119
环己烷	119
苯	120
甲苯	120
间二甲苯	121
邻二甲苯	121
对二甲苯	122
乙苯	122
乙炔	123
乙烯	123
丙烯	124
1,2-丁二烯	124
1,3-丁二烯	125
甲醇	125
乙醇	126
1-丙醇	126
2-丙醇	127
正丁醇	127
特丁醇	128
苯酚	128
制冷剂12	129
制冷剂13	129
制冷剂21	130
制冷剂22	130
乙酯	131
甲基-特丁酯	131
环氧乙烷	132
环氧丙烯	132
醋酸甲酯	133
醋酸乙酯	133
氯仿	134
苯胺	134
醋酸	135
丙酮	135
A 导热姆	136
J 导热姆	136
空气	137

氨	137
氩	138
二氧化碳	138
一氧化碳	139
四氯化碳	139
氯	140
氟	140
氦	141
氢	141
氯化氢	142
氟化氢	142
硫化氢	143
汞	143
氛	144
氮	144
氧	145
水	145
5.5.1 表中的参考文献和注释	146
5.5.2 过热气体的性质	149
气态氮-4的性质	149
气态二氧化碳的性质	150
气态乙烷的性质	150
气态乙烯的性质	151
氢气的性质 (PARA)	151
气态汞的性质	152
氮气的性质	152
氧气的性质	153
丙烷气体的性质	153
丙烯气体的性质	154
空气的性质	155
水蒸气的性质	156
5.5.2的参考文献	157
5.5.3 液态水的性质	157
液态水的性质 ($p = 1 \times 10^5 \text{Pa}$)	158
在不同的压力和温度下液态水的密度 ρ	158
在不同压力和温度下液态水的定压比热容 c_p	159
在不同压力和温度下液态水的热膨胀系数 $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$	159
在不同压力和温度下液态水的导热系数 λ	160
在不同压力和温度下液态水的动力粘度 η	160
在不同压力和温度下液态水的运动粘度 ν	160
在不同压力和温度下液态水的普朗特数 Pr	161
在不同压力和温度下液态水的热扩散系数 K	161
5.5.3的参考文献	161

5.5.4 二元混合物的常数	162
用于基团的分析解法的参数	162
用于UNIFAC的参数	166
相互作用参数	167
用于PFGC基值参数(摘要)	169
5.5.4的参考文献	170
5.5.5 气体的发射率数据	170
H ₂ O的总发射率 ($P_e = 1$)	171
CO ₂ 的总发射率 ($P_e = 1$)	171
扩大压力对H ₂ O总发射率的影响	172
扩大压力对CO ₂ 总发射率的影响	172
H ₂ O-CO ₂ -N ₂ 混合物的总发射率 ($P = 1$ atm)	172
H ₂ O-CO ₂ -N ₂ 混合物的总发射率 ($P = 0.3$ atm)	173
H ₂ O-CO ₂ -N ₂ 混合物的总发射率 ($P = 3$ atm)	173
5.5.6 固体的导热系数	173
固体导热系数随温度的变化	174
室温下材料的导热系数	176
5.5.6的参考文献	177
5.5.7 固体的发射率	178
金属和化合物的发射率随温度的变化	178
在室温下混杂材料的发射率	179
5.5.7的参考文献	180
5.5.8 固体的弹性性质	181
一些六方晶金属的单晶弹性常数 (10^9 Pa)	181
一些立方晶金属的系数 C (10^9 Pa)	181
准静态杨氏弹性模量值随温度的变化 (10^9 Pa)	182
5.5.8的参考文献	182

5.1 纯流体性质

M. Schunck

5.1.0 引言

被加热或冷却流体的物理性质，对换热器的设计有很大影响，因为这些物理性质对确定换热速率、压降、动量是很重要的。因此，本卷第 5.5 章列出了许多流体的大量物性数据。但是，有时可能会出现这样的情况，对某一些流体没有数据可用，或者给出的数据范围是不足的。为了补充这些不足，鉴于实际需要，已推荐出许多确定气体和液体性质的估算方法。而且其中有不少方法既简单又容易使用，但往往由于实际情况比较复杂，所以其结果精确度并不高。更加完善的方法，能给出较好的结果，但它们常常限于几类化合物（多为有机化合物）。其中有些方法，只有借助于计算机才能经济地进行计算。关于估算方法，已经发表了一些优秀的文献综述，特别是 Reid〔1〕和 Hecht〔2〕等的文章。

本章还试图给出一些在许多情况下，能适用的简单规律和方法。至少，可以帮助确定是否需要用更完善的方法，或者求助于数据中心的帮助。在那里，不仅可以利用计算机来处理现成的数据，而且可以计算出最新的估算方法。在所有的对数据精度要求较高的情况下，我们推荐此种方法。

5.1.1 临界数据

A. 对比态原理

有时，流体的临界数据本身就是很有趣的。这特别是指在临界状态附近所进行的液化或汽化过程，或者是指两相共存或无两相共存的情况。

另一方面，临界数据的知识常常必不可少，因为使用临界温度、临界压力、临界比容，能够求出流体在热力学变化过程中的对比态。这里将提出应用极广泛的对比态原理。此原理应用“对比”态参数，即用实际参数除以临界参数得到的无量纲参数：

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad \tilde{v}_r = \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_c}$$

理想情况下，通用状态方程可以将这些对比态参数关联在一起，而且对所有流体都能适用。

然而大量的研究表明：仅对于少量相类似的流体才能成立。但是只要引入附加参数，也能建立适合“正常”流体的通用状态方程。这样，在许多情况下，临界数据又将

被关联在一起。Riedel 在文献〔3 a〕定义了临界参数 α_c ：

$$\alpha_c = \left(\frac{d \ln p_{r,r}}{d \ln T_{r,r}} \right) \quad (1)$$

式中 $p_{r,r}$ 和 $T_{r,r}$ 表示一对“对比”压力和“对比”温度，其值取自饱和曲线的对应点。在关联式中，参数 α_c 只与临界点的值有关。

与临界参数 α_c 相当的参数，称偏心因子，以 ω 表示。Pitzer 在文献〔4〕中给出了定义式：

$$\omega = -(\log p_{r,r(0.7)} + 1) \quad (2)$$

上式中 $p_{r,r(0.7)}$ 是当对比温度为 0.7 时，在饱和曲线上对应的对比压力。利用 α_c 或者 ω 的对比态法，将在下面章节中有所介绍。

B. 临界温度

Guldberg 法给出临界温度粗略的估计法：

$$T_c \approx 1.5T_b \text{ 或者 } \frac{T_b}{T_c} \approx \frac{2}{3} \quad (3)$$

式中 T_b 为常压下的沸点 (T_b/T_c 的实际值在 0.55~0.72 之间变化，汞的 T_b/T_c 值为 0.364)。

用 Lydersen 的加和法，可以得到有机化合物的较准确值，文献〔5〕给出了表达式：

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.567 + \Sigma \Delta T + (\Sigma \Delta T)^2 \quad (4)$$

式中 $\Sigma \Delta T$ 为有机化合物原子和结构特征数，其值由表 1-1 查取 (平均偏差为 $\pm 2\%$ ，最大偏差为 $\pm 7\%$)。

表 1-1 Lydersen 法计算有机化合物临界值的原子和结构特征数据①

结 构 特 征	ΔT	Δp	ΔV
基准值	—	—	0.040
—CH ₃ 和—CH ₂ —	0.020	0.225	0.055
—CH ₂ — 环状内	0.013	0.183	0.0445
—CH	0.012	0.209	0.051
—CH 环状内	0.012	0.191	0.046
—CH和—CH ₂	0.018	0.197	0.045
—CH 环状内	0.011	0.153	0.037
C	0.000	0.209	0.041
C 环状内	(-0.007)	(0.153)	(0.031)
—C和—C—	0.000	0.197	0.036
—C和—C—环状内	0.011	0.153	0.036
≡C—和≡CH	0.005	0.152	(0.036)
—F	0.018	0.222	0.018
—Cl	0.017	0.318	0.049
—Br	0.010	0.496	(0.070)
—I	(0.012)	(0.824)	(0.095)
—O—	0.021	0.159	0.020