

制冷及低温技术

上册

西安交通大学张祉祐 主编
华中工学院石秉三

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械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 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $18\frac{3}{4}$ · 字数 452 千字

1981年3月北京第一版·1981年3月北京第一次印刷

印数 00,001—11,400 · 定价 1.95 元

*

统一书号: 15033·5031

前 言

本书是根据第一机械工业部 1978 年 4 月在天津召开的高等学校对口专业座谈会所制定的“制冷及低温技术”专业教学计划及同年 7 月在江西庐山召开的“制冷及低温技术”专业教材大纲编写会议的有关文件及精神编写的。它的内容包括制冷及低温技术的热力学原理、主要设备及装置。本书是作为高等工业学校“制冷及低温技术”专业的基本教材,也可供有一定基础的技术人员自学或参考之用。

本书主要阐明制冷及低温技术的基本原理、主要设备和装置的特性及设计计算方法,以便使读者能从理论同实践的结合上掌握这门技术。本书取材立足于国内,但同时也介绍了国外在新近时期的成就。在叙述方法是力图将制冷技术与低温技术从理论上综合在一起,而不是截然分开;但各章均有所侧重,在教学中可以根据专业侧重点的不同而予以取舍。

本书共计二十章,分为上、中、下三册。上册讲述制冷及低温技术的热力学原理,中册讲述几种主要设备的工作原理及计算,下册讲述几种常用的制冷及低温装置。

本书是西安交通大学低温技术教研室和华中工学院制冷教研室部分同志的集体劳动成果。全书由张祉祐同志任主编,石秉三同志任副主编,郑德馨、陈长青和谢鸿济三同志参加了中、下册的统稿工作。

本书上册由华中工学院的石秉三(绪论及二、三章,其中 § 3-2 由交大的张惠华同志写)、张丙元(一、五、九章及 § 4-5)、邹建中(§ 4-1 至 § 4-4)、张铭三(§ 6-1、§ 6-2、§ 6-4)、李文林(§ 6-3、§ 6-5、§ 6-6)、林应国(七、八章)等同志编写,插图由俞美英同志描绘。

本书由上海机械学院制冷教研室顾景贤同志任主审,参加审稿的有上机院的韩鸿兴、蒋能照、周启瑾及杭州制氧机研究所的李永康、陈允恺、陈锡顺、严寿鹏等同志。

本书在编写及审查过程中得到江西制氧机厂、西安交大印刷厂以及钱鸿章、郭方中、茅以惠、边绍雄、李天瑞、杨杰辉、华泽钊、郑贤德、万威武、李桂阳、袁秀玲、祝汉慧、唐明净、夏仕琨等同志的协助,特此予以致谢。

本书内容涉及面较广,又尝试采用了综合讲述的方法,更限于编写人员的水平,错误和缺点势所难免,恳切欢迎读者批评指正。

上册通用符号

符号	意义	单位		备注	符号	意义	单位		备注
		名称	代号				名称	代号	
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
C	摩尔比热	千焦/千摩尔·开	$\text{kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$			2.截面积	米^2	m^2	
C_H	定磁场强度比热	千焦/开	kJ/K		T	热力学温度	开	K	
D	有效能损失	千焦	kJ		T_0	蒸发温度	开	K	
E	工质的有效能	千焦	kJ		T_f	凝固温度	开	K	
E_0	热量的有效能	千焦	kJ		T_{inv}	转化温度	开	K	
G	质量流量	千克/秒	kg/s		T_k	冷凝温度	开	K	
G_m	古德别尔格准则				T_r	对比温度			$T_r = T/T_{cr}$
H	1.焓	千焦	kJ		T_s	标准蒸发温度	开	K	
	2.磁场强度	千安/米	kA/m		U	内能	千焦	kJ	
I	电流	安	A		V	1.容积	米^3	m^3	
J	居里常数					2.容积流量	$\text{米}^3/\text{时}$	m^3/h	
M	1.分子量				W	功	千焦	kJ	
	2.磁极化强度	韦伯/米 ²	Wb/m^2		Z	液化系数	千克/千克	kg/kg	
M_c	门捷列夫准则				a	导热系数	$\text{米}^2/\text{秒}$	m^2/s	
N	功率	千瓦	kW		c	1.比热	千焦/千克·开	$\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$	
N_c	组分数					2.流速	米/秒	m/s	
N_e	有效功率	千瓦	kW		e	工质的单位有效能	千焦/千克	kJ/kg	
N_f	1.摩擦功率	千瓦	kW		h	焓	千焦/千克	kJ/kg	
	2.自由度				$-\Delta h_f$	等温节流效应	千焦/千克	kJ/kg	
N_i	指示功率	千瓦	kW		k	1.绝热指数			
N_p	相数					2.亨利常数			
Q	热量	千焦	kJ		l	长度	米	m	
Q_0	制冷量	千瓦	kW		m	质量	千克	kg	
Q_A	制热量	千瓦	kW		n	1.物质的量	千摩尔	kmol	$n = m/M$
Q_j	焦耳热	千瓦	kW			2.多变指数			
Q_k	冷凝放热量	千瓦	kW		p	压力	千帕	kPa	
Q_R	珀尔帖热	千瓦	kW		p_0	蒸发压力	千帕	kPa	
R	1.气体常数	千焦/千克·开	$\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$		p_k	冷凝压力	千帕	kPa	
	2.电阻	欧姆	Ω		p_r	对比压力			$p_r = p/p_{cr}$
R_w	摩尔气体常数	千焦/千摩尔·开	$\text{kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$	$R_w = 8.31434$	q	单位质量的热量	千焦/千克	kJ/kg	
S	1.熵	千焦/开	kJ/K		q_0	单位制冷量	千焦/千克	kJ/kg	

符号	意 义	单 位		备 注	符号	意 义	单 位		备 注
		名 称	代 号				名 称	代 号	
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
q_a	吸收热	千焦/千克	kJ/kg	$t = T - 273.15$	$\alpha_{x,H}$	微分绝热退磁效应	开/千帕	K/kPa	
q_A	单位制热量	千焦/千克	kJ/kg		γ	1.电导率	西门子/米	S/m	
q_h	单位冷凝热量	千焦/千克	kJ/kg			2.重度	牛/米 ³	N/m ³	
q_t	熔解热	千焦/千克	kJ/kg		ε	制冷系数			
q_r	单位容积制冷量	千焦/米 ³	kJ/m ³		ε_c	卡诺循环制冷系数			
r	汽化潜热	千焦/千克	kJ/kg		ε_h	供热系数			
r_{sub}	升华潜热	千焦/千克	kJ/kg		ξ	热力系数			
s	熵	千焦/千克·开	kJ/kg·K		η	效率			
t	摄氏温度		°C		η_{cy}	循环效率			
t_0	蒸发温度		°C		η_E	系统的有效能效率			
t_a	共沸温度		°C	$v_r = v/v_{cr}$	η_i	指示效率			
t_E	共晶温度		°C		η_M	机械效率			
t_h	冷凝温度		°C		λ	1.导热系数	瓦/米·开	W/m·K	
t_s	标准蒸发温度		°C			2.压缩机的输气系数			
u	内能	千焦/千克	kJ/kg		μ	动力粘度	牛·秒/米 ²	N·s/m ²	
v	流体的比容	米 ³ /千克	m ³ /kg		μ_c	冷气流分量			
v_r	对比容积				ν	运动粘度	米 ² /秒	m ² /s	
w	单位功	千焦/千克	kJ/kg		ξ	1.压缩性系数			
x	1.湿蒸汽的干度 2.混合物的摩尔成分		%			2.溶液的质量成分		%	
z	优质系数	1/开	1/K		ξ_E	共晶浓度		%	
E	磁类似焓	千焦	kJ		ρ	1.密度	千克/米 ³	kg/m ³	
K	磁化率	1/开	1/K			2.电阻率	欧姆·米	$\Omega \cdot m$	
Φ	磁物质的热力势	千焦	kJ			3.阿马格数			
α	1.放热系数 2.汽化率	瓦/米 ² ·开	W/m ² ·K %		π	珀尔帖数			
α_h	微分节流效率	开/千帕	K/kPa		σ	表面张力	牛/米	N/m	
α_T	微分等熵效率	开/千帕	K/kPa		φ	化学势	千焦/千克	kJ/kg	
					ω	偏心因子			

上角标

' 饱和和液体的
" 饱和和蒸汽的

下角标

c 冷的、冷却的
cr 临界状态的
h 热的、加热的、等焓的
m 平均的、折合的
max 最大的
min 最小的

opt 最佳的
 p 等压的
 pr 实际的
 s 等熵的、绝热的
 T 等温的
 th 理论的
 tr 三相点的
 v 等容的

附注：在本书上册中，凡物理量符号不另作说明时，其意义及单位均同此表。

目 录

前言		二、转化温度与转化曲线	57
上册通用符号		三、积分节流效应的计算及 等温节流效应	59
绪论	1	四、气体的等熵膨胀	61
第一篇 制冷及低温技术的理论基础		五、节流与等熵膨胀的比较	62
第一章 制冷及低温技术的热力学 基础	6	§ 2-4 绝热放气	63
§ 1-1 制冷及低温技术与热力学 关系	6	§ 2-5 涡流管制冷	65
§ 1-2 实际气体的性质	7	§ 2-6 温差电效应	68
一、范德瓦尔方程	7	一、温差电制冷的基本原理	68
二、范德瓦尔方程的分析及 临界参数	9	二、多级热电堆	73
三、实际气体的其它状态方程	11	三、半导体制冷设备的特点及结构	74
四、压缩性系数及阿马格数	12	§ 2-7 绝热退磁制冷	75
§ 1-3 对比态定律及热力学相似理论	14	一、绝热退磁基本原理	75
一、范德瓦尔对比态方程和 对比态定律	14	二、磁制冷机	79
二、用对比参数确定压缩性系数	16	三、连续制冷、两级制冷及核退磁	79
三、热力学相似理论及其应用	22	参考文献	80
§ 1-4 实际气体的混合物	33	第三章 溶液热力学基础	82
§ 1-5 变工质量热力学基础知识	37	§ 3-1 关于溶液的基本知识	82
一、基本概念	37	一、溶液 溶液成分 溶解度	82
二、状态方程及基本能量方程	38	二、溶解热 溶液的焓	85
三、绝热充气及绝热放气过程	40	§ 3-2 溶液的基本定律	86
四、变工质量系统的膨胀和压缩	43	一、理想溶液及拉乌尔定律	86
参考文献	46	二、亨利定律(亦名稀溶液定律)	87
第二章 获得低温的方法	48	三、康诺瓦罗夫定律	88
§ 2-1 概述	48	§ 3-3 相平衡	89
一、天然冷源的利用	48	一、概述	89
二、获得低温的方法	48	二、吉布斯相律	89
§ 2-2 相变制冷	49	三、气液相平衡图	92
一、液体汽化	49	四、二元共沸溶液	94
二、冰冷却及冰盐冷却	50	五、液固平衡	95
三、固体升华	53	§ 3-4 溶液的基本热力过程	97
§ 2-3 气体的绝热膨胀	55	一、混合	97
一、实际气体的节流	55	二、蒸发及冷凝	99
		三、节流	100
		四、吸收	101
		参考文献	103
		第四章 制冷及低温工质	104
		§ 4-1 制冷工质概述	104

一、对制冷工质的要求	104
二、制冷工质的种类	105
三、制冷工质的热力性质	106
§ 4-2 常用制冷工质的特性	111
一、氨	111
二、氟利昂	111
三、碳氢化合物	114
§ 4-3 混合制冷工质	114
一、共沸混合工质	115
二、非共沸混合工质	116
§ 4-4 载冷剂	118
一、对载冷剂的要求	118
二、常用载冷剂的热力性质和 物理性质	119
§ 4-5 常用低温工质的特性	119
一、概述	119
二、空气、氧及氮的性质	120
三、氢的性质	122
四、氦的性质	123
附表 4-1 制冷工质饱和液体的热物理性质	125
附表 4-2 制冷工质饱和蒸汽的热物理性质	126
附表 4-3 氯化钙水溶液的热物理性质	127
附表 4-4 氯化钠水溶液的热物理性质	129
附表 4-5 乙二醇水溶液的热物理性质	130
附表 4-6 二氯甲烷的热物理性质	131
附表 4-7 几种常用载冷剂的热物理 性质比较	132
附表 4-8 液态和气态空气在不同温度及 压力下的动力粘度 μ	133
附表 4-9 液态和气态空气在 75~300K 及不同压力时的导热系数 λ	134
附表 4-10 空气的等压比热 c_p	135
附表 4-11 液氧和气氧在不同压力及 温度下的导热系数 λ	136
附表 4-12 饱和液氧的导热系数 λ	136
附表 4-13 液氧和气氧在不同压力及 温度下的动力粘度 μ	137
附表 4-14 氮在不同温度和压力下的 导热系数 λ	138
附表 4-15 饱和液氮的导热系数 λ	138
附表 4-16 液氮的表面张力 λ	138
附表 4-17 氮在不同温度和压力下的	

动力粘度 μ	139
------------------	-----

附表 4-18 不同温度和压力下正常氢的 比热 c_p	140
附表 4-19 饱和状态时正常氢 ($n-H_2$) 的 比热 c_p	141
附表 4-20 饱和状态时仲氢 ($p-H_2$) 的比热	141
附表 4-21 正常氢和仲氢的熔解温度与 压力的关系	141
附表 4-22 不同温度和压力下正常氢的 导热系数 λ	142
附表 4-23 仲氢和正常氢导热系数的比值	142
附表 4-24 液态氢的导热系数 λ	142
附表 4-25 饱和状态时仲氢和正常氢的 动力粘度 μ	142
附表 4-26 不同温度和压力时氢的 动力粘度 μ	143
附表 4-27 正常液氢的表面张力 σ	143
附表 4-28 液氮的导热系数 λ	143
附表 4-29 液氮的汽化潜热 r	143
附表 4-30 固氮的熔点与压力的关系	143
参考文献	144

第二篇 制冷循环及气体液化循环

第五章 逆向循环	145
§ 5-1 逆向循环的一般概念	145
§ 5-2 逆卡诺循环	146
一、气相区的逆卡诺循环	146
二、两相区的逆卡诺循环	147
三、有温差的逆卡诺循环	147
四、概括性逆卡诺循环	149
§ 5-3 变温热源间的逆向循环	150
§ 5-4 逆向循环的种类及其特性	152
一、制冷循环	152
二、热泵循环	154
三、热化制冷循环	155
四、气体液化循环	156
参考文献	158
第六章 蒸汽压缩制冷循环	159
§ 6-1 单级压缩制冷理论循环	159
一、基本循环	159
二、具有液体过冷的循环	161
三、蒸汽过热及回热循环	162

§ 6-2 单级压缩制冷实际循环	165	四、其它类型的氨液化循环	227
一、实际循环的特征及性能指标	165	§ 7-3 氨液化循环	233
二、单级压缩制冷机的热力计算	167	一、节流氨液化循环	232
三、温度变动时制冷机的性能, 制冷机 的工况	169	二、带膨胀机的氨液化循环	234
§ 6-3 制冷工质特性对循环的影响	173	三、氨-氨冷凝循环	235
一、循环型式	173	四、各种氨液化循环的比较	236
二、工质的比热对循环特性的影响	174	§ 7-4 甲烷及天然气液化循环	238
三、工作压力	175	一、复叠式制冷液化循环	238
四、制冷量及功率	175	二、混合制冷剂液化循环	240
§ 6-4 两级压缩制冷循环	175	三、带膨胀机的液化循环	241
一、采用两级压缩的原因及两级压缩 循环的类型	175	参考文献	245
二、一级节流中间完全冷却循环	177	第八章 气体制冷机循环	246
三、一级节流中间不完全冷却循环	179	§ 8-1 气体制冷机的发展和应用	246
四、两级压缩制冷机中间压力的确定 及运行特性	180	§ 8-2 无回热气体制冷机循环	247
§ 6-5 复叠式制冷循环	183	§ 8-3 定压回热气体制冷机循环	254
一、循环的类型及其组成	183	§ 8-4 定容回热循环	260
二、关于复叠式制冷机的几个问题	186	一、定容回热气体制冷机循环及 斯特林制冷机工作原理	260
§ 6-6 混合工质制冷循环	188	二、维勒米尔气体制冷机工作原理	263
一、单级压缩混合工质制冷循环	188	§ 8-5 用绝热放气方法的制冷机循环	264
二、双级压缩混合工质制冷循环	193	一、吉福特-麦克马洪制冷机循环	264
三、混合工质蒸汽压缩制冷循环的 设计特点	194	二、苏尔威制冷机循环	267
参考文献	195	参考文献	272
第七章 气体液化循环	196	第九章 逆向循环的能量分析	273
§ 7-1 空气、氧及氮的液化循环	196	§ 9-1 概述	273
一、节流液化循环	196	§ 9-2 焓分析法	274
二、带膨胀机的液化循环	207	§ 9-3 有效能分析法	276
三、空气、氧和氮主要液化循环 的比较	216	一、关于有效能的概念	276
§ 7-2 氨液化循环	216	二、有效能分析法	279
一、氨液化技术的发展	217	§ 9-4 有效能分析应用举例	281
二、一次节流氨液化循环	217	一、制冷循环分析	281
三、带膨胀机的氨液化循环	219	二、气体分离过程耗功的分析	282
		三、气体液化循环分析	284
		参考文献	287
		国际单位制(SI)与工程制的换算	288
		外国人名对照表	289

绪 论

一、制冷及低温技术的研究对象

制冷及低温技术是指用人工制冷的方法使某一物体或某一空间达到并保持所需要的低温。制冷及低温技术现在广泛应用于工农业生产,国防建设及科学研究等方面,它可以为生产、建设及科学研究提供低温条件,以利工作的进行,并提高工作效率和产品质量。制冷及低温技术还应用于医疗事业及日常生活方面,可用来改善生活条件,提高健康水平。所以制冷及低温技术对国民经济的发展及人民生活水平的提高有着密切的关系。

制冷技术与低温技术通常是以所达到的温度来区分的。按照现在的概念,是将从环境温度到 120 K 划归制冷技术的领域,而将 120 K 以下划归低温技术领域^①。制冷技术与低温技术的区分不仅体现在温度区间的不同,它们所使用的工质及用来获得低温的方法也是不一样的。在制冷技术中,主要是以各种制冷剂(氨、氟利昂及某些碳氢化合物等)为工质,通过高压液体的膨胀达到低温并依靠液体的汽化过程来获得冷量。而在低温技术中,则是以甲烷及通常所说的气体为工质,通过气体的绝热膨胀以达到低温,或者使气体本身液化。应用气体膨胀的方法时,即使以 ^3He 为工质,最低只能达 0.3 K。为了得到 0.3 K 以下的低温,需得使用氦稀释、绝热退磁及 ^3He 绝热压缩等方法。

制冷及低温技术所研究的内容是很广泛的。为了获得低温,得使用一定的方法,因此,对于获得低温的方法及其基础理论的研究,以及如何按照这些方法来组成技术上可以实现的循环,是制冷及低温技术中的首要问题。其次,任何一种获得低温的方法都必须依靠工质的状态变化来实现,所以各种制冷工质及低温工质的热力性质及热物理性质的研究也是制冷及低温技术的主要问题。以上两个方面,构成了制冷及低温技术的理论基础。为了实现制冷过程,需得依靠一定的技术装置,包括各种制冷装置及低温装置。制冷装置及低温装置通常是由压缩机、膨胀机或节流机构以及换热设备、分离设备、净化设备、贮存设备等组成的。因此,各种装置的流程组织和计算,各种机械和技术设备的工作原理和计算以及各种装置和设备的绝热问题、运转安全问题和自动化问题,都是制冷和低温技术的重要内容。

本教材是根据“制冷及低温技术”专业教学计划的要求编写的,是作为本专业的基本教材。它的内容包括制冷及低温技术的热力学原理,主要设备的工作原理、结构和计算,以及几种常用的制冷装置和低温装置。至于各种类型的压缩机和膨胀机,以及吸收式制冷机和蒸汽喷射式制冷机,另有专门教材论述,不包括在本教材之内。

二、制冷及低温技术在国民经济中的应用

制冷及低温技术在国民经济各个部门中都得到了广泛的应用,它已渗透到许多相邻学科,可以说,上至宇宙空间,下至海底,都与制冷及低温技术的发展密切相关。

先谈制冷技术的应用。

制冷技术主要用在工业生产过程、产品性能试验、建筑工程、降温及空气调节、食品的冷加工、冷藏和冷藏运输、医疗卫生,以及日常生活等方面。

^① 也有将 0.3 K 以下称为超低温或极低温。

工业生产过程：例如在化学工业及石油化学工业中，蒸汽和其它气体的液化，混合液体和气体的分离，燃油和润滑油的脱脂，盐类结晶以及某些冷却过程，吸收反应热和控制反应速度等，都需借助于制冷技术。石油裂解厂、炼油厂、合成橡胶厂、合成树脂厂、染料厂、化肥厂、天然气液化和分离厂等都需要大量的冷量。在机械工业中，精密机床液压系统利用制冷来控制油温，可稳定油膜刚度，使机床能正常地工作。应用冷处理的方法，可以改善钢材的性能，例如，合金成分较高的钢经淬火后有残余的奥氏体，如果把它在 $-70\sim-90^{\circ}\text{C}$ 的低温下冷处理，奥氏体就变成了马氏体，从而提高了钢的硬度及强度。机械零部件的冷处理是近十几年来发展的一项新技术。电子工业中，许多无线电基础元件和器件都需要在低温或恒温下工作，以提高其性能，减少元件本身发热及环境温度的影响。电子计算机储能器、多路通讯、雷达等电子设备都需要在低温下工作。目前用制冷方法来提高电子设备的可靠性，已成为一种新动向。

产品性能试验：在低温条件下使用的金属材料、建筑材料和石油产品，需得在低温下测定它们的性能；在低温条件下或飞机中使用的仪器、仪表、电气设备和电子装置，飞机发动机及它的某些部件，在高寒地区使用的汽车、拖拉机、铁路车辆、建筑机械和筑路机械，以及坦克车和某些常规武器等，在产品定型过程中都要进行低温性能试验，以检查它们在低温条件（有的还需在真空条件）下能否正常工作，能否达到规定的性能指标。为此就需要建造各种型式的低温试验装置，用人工制冷的方法保持所要求的试验条件。

建筑工程：在挖掘矿井、隧道、建造堤坝、码头等时，如果遇到含水的泥沙，可以利用制冷方法在施工地段的周围造成冻土围墙，以防止水分的渗入，增加护壁的力度，保障工程安全进行。

降温及空气调节：例如高温车间的降温或局部降温，在高温下工作的某些设备（如行车）操作室的降温，纺织厂、仪器仪表装配车间、精密零件加工车间及精密计量室等的空气调节；地下铁道、会堂、宾馆、大型公共建筑物、汽车、飞机座舱等的降温和空气调节等。降温和空气调节的目的是满足生产和生活的需要，它可以改善环境条件，以利生产过程的进行，产品质量的提高及劳动生产率的提高。

食品的冷加工、冷藏及冷藏运输：主要是对易腐食品例如肉类、鱼类、蛋类、蔬菜、水果等进行冷加工、冷藏及冷藏运输，这就需要各种冷藏装置——冷库、冷藏汽车、冷藏船、铁路机械保温车等。在现代化的食品工业中，从食品生产、贮藏到运输、销售已经形成一个完整的冷藏网，它可以保证食品的质量，减少在生产及分配过程中食品的损耗，还可以消除因某些食品生产上的季节性与销售上的平衡性之间的矛盾。

医药生产及医疗：在医药生产中使用冻结和真空干燥制成药物。血浆、疫苗及某些药品只有在低温下保存才能保证质量。高级的手术室需要应用人工制冷保证室内空气条件。最近几年发展起来的低温麻醉及低温外科手术应用液氮（或液体氟利昂），给医疗手术开辟了一个新的途径。

其他在轻工业、农牧业、体育事业、科学研究以及日常生活方面都已广泛应用制冷技术。

低温技术的应用也很广泛，主要有三种方式。一种方式是使某些混合气体通过低温下的液化和分离，得到一定的产品：如分离空气以得到氧、氮和几种稀有气体；分离焦炉气以提取氮-氢混合气用作生产合成氨的原料；分离油田气及石油裂解气以获得乙烯、丙烯等化工原料；从天然气、合成氨尾气及核裂变物质中提取氦气及其他稀有气体，及以氢为原料生产

重氢等。另一种方式是生产液化气体，如液化天然气、液氧、液氮、液氢、液氦等。第三种方式是通过低温制冷机或低温液体的汽化来创造低温环境，以满足空间技术，红外技术及电子计算机等的需要。

从空气分离中提取氧、氮与稀有气体是低温技术的一个重要应用方面。氧主要用于炼钢和冶炼有色金属，也用于气焊及气割。为了强化高炉炼铁过程，使用富氧空气（含30~40% O_2 ）可使产量增加15~20%。在煤的地下气化、合成燃料的生产、磁流体发电、火焰开采岩石等方面都需要富氧空气。氮的主要用户是化肥工业。此外，液氮在火箭技术中用于吹洗各个系统、压送氧化剂；在液化氮、氢、氦时需要用液氮作冷却剂；液氢、液氮容器有时需要液氮作保护介质；冷却真空套以及低温吸附氮、氢、氦都需要液氮；在医学和畜牧方面为了保存和运输血浆、牲畜精液也需要用液氮；在食品工业中还可利用液氮来快速冷冻食品。低温化学工艺为新的发展方向：如长期保存高活性的、不稳定物质（如臭氧、自由基等）的工艺，生产同质异性产品（如 H_2O 等）的反应，用瞬时冷却法（防止可逆反应）提高某些化工产品的产量，以及新的化合物的合成（如氮、氦及氟的化合物）等都必须要在液氮温度下才能进行。稀有气体广泛应用于特种金属的冶炼、焊接、电子电气工业、遥控遥测、研究基本粒子用的气泡室、加速器、超导技术、磁流体发电、潜水作业、潜艇、人造卫星、超高真空、检漏、新型电光源、激光、医用麻醉、X光造影、以及仪器、仪表工业等方面。

为了发展火箭技术，必须生产大量的液氢、液氧和液氮。目前大部分火箭的燃料-推进剂都是用的液氢和液氧，如美国载人登月飞船用的火箭发射一次就用了90吨液氢和2500吨液氧。研制中的核动力火箭也用液氢作为推进剂；现正在试验泥浆式液-固氢混合物，它便于宇宙飞船携带，并可减小体积和延长保存时间。在大型火箭的发射准备中要使用几万升液氮作预冷与冲洗；一个模拟宇宙空间的试验舱，操作温度为4K，压力为 $133.3 \times 10^{-10} Pa$ ，每周要消耗1500升液氮作为冷却剂。此外，在高能物理研究设备（气泡室、超导直线加速器等）核聚变研究设备，电子显微镜超导聚焦磁体，电子计算记忆电路用的超导元件等方面都需要液氮。

低温技术为低温物理的发展提供了条件，因而出现了一些与低温技术密切相关的学科，如超导技术、低温电子学，低温生物化学，量子流体理论等。超导技术是从本世纪六十年代发展起来的，它的基础依据是某些材料（称超导材料）在其温度接近绝对零度时具有极好的导电性能，可以承载很大的电流而极少功率损耗。应用超导材料制成的电机、电器，不但重量大幅度减轻，损耗也大大降低。利用超导材料还可制成储能线圈，可用来储存电能。超导技术在高能物理、受控热核反应、磁流体发电、宇宙航行、船舶推进、磁悬浮列车及无线电微波技术等方面，也得到了应用。

三、制冷及低温技术发展简况

制冷及低温技术是从十九世纪中叶开始发展的，到现在大约有一百年的历史。1834年美国波金斯试制成功了人力转动的用乙醚为工质的制冷机。1844年约翰·高里在美国费城试作了封闭循环的用空气为工质的可用来制冰和冷却空气的机器。1852年凯尔文作出了用逆卡诺循环可以制冷的理论证明，1873年波义耳发明了氨压缩机，在此基础上卡尔·林德在1875年提出了氨蒸汽压缩式制冷机，这被大家公认为是制冷机的始祖。同年，卡列提出了用二氧化硫水溶液的吸收式制冷机，并且还预言了可能试制氨水溶液吸收式制冷机。1875年以后，氨压缩式制冷机及氨水溶液吸收式制冷机一直居于领先地位。那时二氧化碳制冷机曾被

用于船舶制冷装置中, 二氧化硫制冷机及氯甲烷制冷机也相继被应用。空气制冷机虽曾在十九世纪七十年代被用于远洋航行船上, 但由于它设备庞大、经济性差, 因而便被蒸汽压缩式制冷机所代替, 在很长的时间内停滞不前。蒸汽喷射式制冷机是在 1890 年以后发展的, 由于它能达到的温度限于 0°C 以上, 且容量一般较大, 故应用不甚广泛。在二十世纪以前, 制冷压缩机只限于卧式往复式, 用蒸汽机带动, 转速和效率都很低, 所用的制冷剂仅限于氨、二氧化碳等数种。进入二十世纪以后, 蒸汽压缩式制冷机的面貌在逐渐起着变化: 压缩机的种类和型式增多了, 机器的转速提高了, 设备紧凑了, 而且逐步向更低的温度、多品种、自动化方向发展。与此同时, 制冷剂的种类也不断增多, 1930 年以后, 用各种氟利昂为制冷剂, 促进了制冷技术快速发展。最近十多年来, 开始应用一些氟利昂的共沸溶液作为制冷剂, 这就给蒸汽制冷机的发展开辟了新的道路。

气体分离和液化技术直到十九世纪末才得到发展。1877 年卡里捷及皮克捷用压缩与预冷一次绝热膨胀使氧液化, 温度为 -183°C 。虽然液氧只保留了几秒钟, 但打破了“永久性气体”的秘密。1883~1885 年奥利雪夫斯基及伏洛布列夫斯基用在真空下沸腾的乙烯预冷及一次绝热膨胀得到液空、液氧及液氮, 后来他们又经过五年的努力, 用真空法得到液空及液氧, 最低温度达 -218°C 。1895 年林德设计了第一台高压空分设备。1898 年杜瓦用节流效应、换热器及在真空下沸腾的液空预冷, 使氢液化, 温度为 -252.6°C 。1908 年卡麦林-昂奈斯等用液氢预冷及一次绝热膨胀得到液氮, 温度为 4.22 K 。在以后的十一年研究中, 他们不断用抽真空法, 使液氮产量由 0.28 l/h 增至 1.7 l/h , 温度从 1.72 K 降至 1 K 。从此, 最难于液化的“永久性气体”也被液化了。他们为气体液化及氢性质的研究作出了重大的贡献。1915 年掌握了从空气中提氙的新技术。到了二十年代初, “黄金气体”氙及氙亦可以从空气中提取出来了。

随着透平机械的发展, 制冷机及空分设备都向大容量方向发展; 同时, 由于采用了回热原理, 使得打入冷宫多年的空气制冷机又登上了制冷及低温技术的舞台。例如在飞机的座舱中用空气制冷机进行空气调节, 而当为了得到 $-70\sim-90^{\circ}\text{C}$ 以下的低温时, 定压回热空气制冷机比其他任何制冷机都具有较高的经济性。自第二次世界大战以来, 主要是在本世纪五十年代和六十年代中, 小型低温气体制冷机发展很快, 已有数种型式的机器和数十种型号的产品。这些制冷机可以达到 $77\sim1.8\text{ K}$ 的低温, 可用来使空气、氮、氢、氦等气体液化。

各个领域科学研究的开展要求不断寻求新的制冷方法。如气体涡流制冷、温差电制冷、顺磁盐绝热退磁制冷、核绝热退磁制冷、氦稀释制冷、 ^3He 绝热压缩制冷、固体升华制冷、混合工质节流制冷、吸附制冷、被动式辐射制冷等相继被应用。应用这些方法, 或者可以满足某些特殊的要求, 或者可以达到更低的温度。1933 年乔克及马克·杜卡尔用顺磁盐绝热退磁制冷, 达到 $0.25\sim0.27\text{ K}$ 的低温; 1956 年库尔提及其同事们利用铜核绝热退磁制冷, 可达 $20\mu\text{K}$ ($1\mu\text{K}=10^{-6}\text{ K}$) 的低温^①。

当前, 最低温度可达 $1\mu\text{K}$, 是用核旋转的核绝热退磁法取得的。低温物理与低温技术工作者为了得到极低的温度往往采用联合制冷方法, 如氦稀释制冷与顺磁盐绝热退磁制冷联合工作、 ^3He 绝热压缩与核绝热退磁制冷联合工作等。

为了满足红外技术、电子计算机、航天飞行器等的需要, 最近十多年来, 微型制冷机(器)如雨后春笋, 发展迅速。其温度级有四: 液氮温度级 (80 K); 液氖温度级 (30 K); 液氢温

① 据新闻报道, 最近已达 $3.3\times10^{-8}\text{ K}$ 。

度级 (20 K) 及液氮温度级 (4.5 K) (也有例外); 其制冷量有 0.5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 50; 150 W, 液氮温度级的微型制冷机的制冷量一般不超过 2.5 W。

与制冷及低温技术密切相关的一些学科, 如气体净化、绝热、防爆、超高真空、低温材料、测试技术等也在迅速发展。

我国远在三千年前的周朝, 就已经有了冰窖——所谓“凌阴”。到了秦汉以后, 冰的使用更进了一步。据《艺文志》记载: “大秦国有五宫殿, 以水晶为柱拱, 称水晶宫, 内实以冰, 遇夏开放。”这是我国空气调节的始祖。到了唐朝, 已会生产冰镇饮料“槐叶冷陶”。我国沿海渔民, 很早以前就用“冰鲜船”冷藏鱼类。

解放前, 我国人民受到三座大山的压迫, 经济萧条, 民不聊生, 制冷技术处于极端落后的状态。

解放后, 制冷及低温技术发展迅速。我国的制冷机及空分设备厂是在完全空白的基础上发展起来的。现在全国已有专业的和非专业的制冷机厂三十多个, 空分设备厂七个, 以及有关的科研单位。已能生产四十多种型号的活塞式制冷压缩机及一百多种型号的装有活塞式压缩机的成套设备 (包括各种型式的冰箱, 空调器、冷风机、除湿机等), 以及十几种型号的离心式制冷压缩机 (如大型氨离心式制冷机、空调用 R 11 离心式制冷机等) 及几种型号的螺杆式制冷压缩机, 并正在向大容量方向发展。此外, 还能生产几种型号的蒸汽喷射式制冷机和溴化锂吸收式制冷机。自建了一批冷库, 设计和试制了整套的冷库用自动化器件, 将使今后的冷库建设向全自动化方向发展。已开始生产用氟利昂制冷机冷却的五节冷藏车组。空调设备及低温试验装置已在一些工业企业及科研单位中使用。自 1953 年生产了第一台小型空分设备以来, 已开始形成了 $20 \sim 10000 \text{ nm}^3/\text{h}$ 的空分设备的产品系列, 同时稀有气体、天然气、石油气、焦炉气等的利用和研究也相应迅速发展。已生产了部分中、小型的氮、氢、氦、氖液化器, 气体制冷机及低温容器。各种微型制冷机、氨稀释制冷机正在研制之中。

当前, 我国各族人民正在为实现四个现代化的宏伟目标而奋斗。我们制冷及低温技术工作者, 要热烈响应党的号召, 鼓足干劲, 力争上游, 努力攀登科学技术高峰, 为祖国的社会主义现代化事业多作贡献。

第一篇 制冷及低温技术的理论基础

第一章 制冷及低温技术的热力学基础

§ 1-1 制冷及低温技术与热力学的关系

制冷及低温技术是为了获得并保持比外界环境更低的温度，以服务于工农业生产、人民生活、国防建设及科学研究工作。其所能达到的温度范围很广，从环境介质温度直至接近绝对零度的极限温度。按照现在的概念，是以120 K为界分为制冷技术及低温技术两个领域[1][9]。无论需达到的温度在哪个区间，无论冷量以怎样的方式（以直接吸热的方式，或以低温液体的方式）输出，制冷及低温技术是以热力学作为其主要理论基础。

我们知道，热力学是一门研究能量及其相互转换规律的基础科学，它主要是研究热能与其他能量——特别是机械能的转换规律，而且是以热能动力为背景而发展起来的。热能动力是利用高温热源的热量，通过热能动力装置中热力工质的作用，将其一部分转变为机械能，并不可避免地将其余部分传给低温热源（通常是环境介质）。制冷及低温技术是在机械能（也有直接利用热能或电能）的作用下，从低温热源吸取热量，通过制冷或低温装置中制冷工质或低温工质的作用，连同机械能转化成的热量，一并传给高温热源（通常是环境介质）。这两种过程的现象是不同的，进行的方向相反，但就能量转换的规律来说是一致的，都是热力学所研究的基本转换规律。所以制冷及低温技术是建立在热力学基础之上的，而且它的发展也促进了热力学的发展，丰富了热力学的内容。

热力学与制冷及低温技术的关系，可概括为如下几个方面。

1. 基本制冷方法的研究必须运用热力学的知识。可以用来制冷的基本过程必须有两个条件，即能达到比较低的温度和复原时可以吸热。对于制冷来说这两个条件是不可缺一的。物质怎样才能实现这样的过程，在怎样的条件下才比较有效，都必需用热力学的知识来判断和分析。例如用热力学方法分析出气态工质存在有转化温度之后，才最后地解决了氢、氮节流降温 and 液化的问题；而绝热退磁可以制冷的现象必须用磁场热力学的知识来解释和分析。

2. 大多数基本制冷方法都是依靠物质的状态变化来实现的，这类物质通常称为制冷工质及低温工质。因此，对于工质热物性的研究也是制冷及低温技术的重要方面。无论从理论上或者通过实验来研究工质的热力性质和热物理性质，都是与热力学的知识和方法分不开的。这里不仅要用到热力学的一般理论和知识，还要用到溶液热力学的知识。

3. 利用基本制冷方法来构成技术上可以实现的连续工作的循环，必须以热力学的理论——热力学的基本定律为指导。违背热力学基本定律的设想，在技术上是无法实现的。此外，用热力学的理论和方法来分析循环，可以确定理论上的最高标准，确定各类循环能够达到的

最佳情况, 并且可以进一步指明所存在的问题及改进的方向。

4. 制冷及低温装置基本过程的计算也要依据热力学第一定律和第二定律, 要运用由这两个基本定律建立的能量方程和熵方程。通过装置(或循环)的热力计算, 才能确定它的性能指标和经济性, 同时为各个设备的设计和选用提供原始资料。

由此可见, 热力学对制冷及低温技术的关系是非常密切的, 制冷及低温技术离不开热力学的知识、理论和方法。在制冷及低温技术中, 因使用的工质种类比较多(除单质外还包括溶液及混合工质), 欲达到的温度比较低, 涉及的压力范围又比较广, 而且装置中工质的流量有时还周期性地变化, 所以它牵涉到的热力学问题也就较多一些。在这一章中我们讨论几个较一般性的问题, 作为“工程热力学”课程内容的补充。至于基本制冷方法、溶液热力学以及制冷和低温工质的性质将在以后几章分别讨论。

§ 1-2 实际气体的性质

气态工质在平衡时的状态特性, 可用其基本状态参数压力 p 、比容 v 及温度 T 之间的关系表示。这种关系式一般写成

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1-1)$$

称为气体的状态方程, 或特性方程。状态方程的具体函数形式根据实验数据或理论分析来建立。

对于理想气体, 在任一平衡状态时, 状态参数 p 、 v 、 T 之间的关系是

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

式中 R 称为气体常数, 各种气体各有一定的 R 值。压力及比容的单位用 kPa 及 m^3/kg 表示时, R 的单位为 $\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$ 。上式叫做理想气体的状态方程, 或称为克拉贝隆方程。

理想气体状态方程由于没有考虑气体分子间的相互作用力和气体分子本身的容积, 因而不能较准确地表示气体的状态特性。当气体的压力比较高、温度比较低时, 实验测得的气体状态参数间关系的数据与理想气体状态方程的计算结果有显著的偏差。图 1-1 表示几种气体在 $T = 273\text{K}$ 时于不同压力下 pv/RT 的实验数值^[17]。由图可知: 压力愈高, 则 pv/RT 的值比 1 大得愈多或小得愈多, 即与理想气体的偏差愈大; 在相同的压力、温度下, 不同气体与理想气体的偏差各不相同。

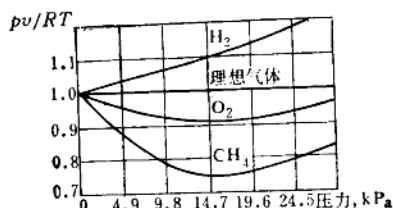


图1-1 不同压力时几种气体的可压缩性

热力学上把不符合理想气体状态方程的气态工质叫做实际气体。

制冷及低温技术领域所研究的气态工质, 温度比较低, 压力亦比较高(和常压相比), 除特别指明外, 一般都不能当作理想气体进行计算。

一、范德瓦耳方程

为了较准确地描述实际气体的状态特性, 自上世纪以来, 很多学者根据不同的论点, 考虑不同的因素, 提出了各种不同形式的气体状态方程。1873年范德瓦耳考虑了气体分子本身的容积及分子间相互作用这两个因素, 对理想气体状态方程引入修正项, 提出了物理意义较明确而又形式简单的范德瓦耳方程。

考虑到实际气体分子本身占有一定的容积,使分子运动的自由空间较理想气体要相应缩小,范德瓦尔引入与分子本身容积有关的修正项 b ,用 $(v - b)$ 来表示分子运动的自由空间。这样,理想气体状态方程修改为:

$$p(v - b) = RT \quad \text{即} \quad p = \frac{RT}{(v - b)}$$

修正项 b 的值可由实验测定。从理论上可以证明 b 的数值约等于气体分子本身体积的四倍。由上式可见,考虑分子本身容积的影响时,在相同的温度下,实际气体比同容积的理想气体的压力高。

范德瓦尔还考虑到气体分子间相互吸引力的影响因素。实际气体是一个结构复杂的系统,分子间的作用力,除在分子相距极近时表现为斥力外,稍远的分子总是相互吸引着的。其引力的大小随距离的增加而很快地趋于零。处在容器中部的分子,在所有各个方向受到均匀分布的分子的引力作用,故引力的合力等于零。靠近容器内壁的分子,由于只受到内侧气体分子的吸引,所以各个方向的引力不能互相平衡。引力的合力方向与容器壁垂直,且指向气体内部,即与外界压力的方向相同。因此,实际气体由外面所度量出的压力比容器内部受不到吸引力影响的实际压力要低些。

若用 p_i 表示实际气体表面层单位面积上所受内部分子的引力,因它和外界压力的方向相同,一起压缩着气体,所以一般称为内压力。考虑到内压力的影响,同时计入分子占据的容积,实际气体由外面量出的压力应该是

$$p = \frac{RT}{v - b} - p_i \quad (1-3)$$

内压力 p_i 与碰撞器壁的分子数成正比,又与容器中发生吸引力的分子数成正比,这两组分子的数目都与单位容器中的气体分子总数成正比,也就是与比容 v 成反比。所以内压力与气体比容的平方成反比,即

$$p_i = \frac{a}{v^2}$$

式中 a 是表示吸引力大小的系数,可由实验测定。将 p_i 值代入式(1-3)得

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

常写成

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (1-4)$$

此即范德瓦尔方程。式中的常数 a 和 b 叫做范德瓦尔常数,其值随物质而异。表 1-1 中列出了某些气体的范德瓦尔常数。

分析式(1-4)可以看出,当压力很低或温度很高时,气体的比容很大,修正项 a/v^2 和 b 的值相对于 p 和 v 来说很微小,可以忽略不计,则式(1-4)转变为理想气体状态方程。

范德瓦尔方程是考虑了物质结构的某些因素从理论分析得出的,所以原则上对各种气体和液体都能适用。一般说来,对于离液态颇远的气体,即使压力很高,也能得到较准确的结果。例如对常温下的氮,在 $98 \times 10^3 \text{ kPa}$ 下(相当于 1000 大气压)仍未见有显著的误差。但对于易液化的气体就显得不很准确。例如对二氧化碳,在 $4.9 \times 10^3 \text{ kPa}$ 下(相当于 50 大气压)已有约 4% 的误差,而在 $98 \times 10^3 \text{ kPa}$ 下误差达 35%。对于水蒸汽、氨,即使在不高的压力下已有显著的误差。可见,范德瓦尔方程虽然比理想气体状态方程有了显著的进步,但仍然只

表1-1 范德瓦耳常数[9]

气 体	分子式	$a \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^6}{\text{kmol}^2}$	$b \text{ m}^3/\text{kmol}$	气 体	分子式	$a \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^6}{\text{kmol}^2}$	$b \text{ m}^3/\text{kmol}$
氧	O ₂	137.80	0.0318	乙烯	C ₂ H ₄	449.92	0.0571
氮	N ₂	140.84	0.03913	甲烷	CH ₄	228.28	0.0428
空气		135.57	0.03634	乙烷	C ₂ H ₆	556.17	0.0638
氢	H ₂	24.723	0.0266	水蒸汽	H ₂ O	553.64	0.0305
氩	Ar	136.28	0.0322	二氧化氮	NO ₂	535.40	0.0443
氖	Ne	21.380	0.0171	一氧化氮	NO	135.78	0.0278
氦	He	34.572	0.0237	二氧化硫	SO ₂	680.29	0.0563
钾	Kr	233.87	0.0398	硫化氢	H ₂ S	448.97	0.0428
氙	Xe	424.96	0.0510	乙炔	C ₂ H ₂	444.82	0.05136
二氧化碳	CO ₂	363.96	0.0427	氯	Cl ₂	657.90	0.0562
一氧化碳	CO	150.47	0.0399	R12	CCl ₂ F ₂	1076.07	0.0996
氨	NH ₃	422.53	0.0371				

是定性地概括了实际气体的特性，而不能在量上正确反映实际气体状态参数间的关系，故不适宜做工程计算的基础。

二、范德瓦耳方程的分析及临界参数

将方程(1-4)按 v 的降幂排列，即

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (1-5)$$

在此式中，假若温度 T 保持不变，则在 $p-v$ 图上可画出等温曲线来表示 p 与 v 的关系。不同温度可有不同的曲线，这些曲线就是范德瓦耳方程的等温线。因为式(1-5)是 v 的三次方程式，在等温曲线上对应于一定的 p 值， v 应该有三个根：可以是三个不等实根、三个相等实根、或一个实根两个虚根。

安德鲁^[8]用二氧化碳做实验说明了这个现象。他在各种温度下等温压缩 CO_2 而测定相应的 p 与 v 值，实验结果可在 $p-v$ 图上绘成一些不同温度的等温线，如图 1-2 所示。

从图可见，当温度低于 31.1°C 时，各等温线间有一段是水平直线，如 AB 、 CD 、 EF 等，这些线段相当于气体凝结成液体的过程，在点 A 、 C 、 E 开始凝结，至点 B 、 D 、 F 处凝结完毕。当温度等于 31.1°C 时 (LKM 线)，等温线上不再有水平线段，而在 K 处有一转折点。将 E 、 C 、 A 、 K 、 B 、 D 、 F 等点联结起来，得一条物态分界线，通常称为饱和曲线。当温度高于

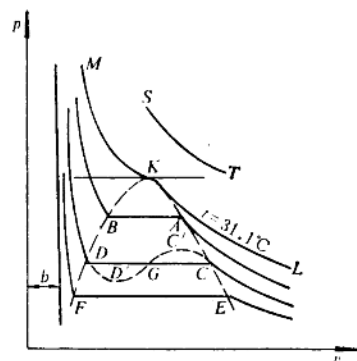


图1-2 二氧化碳的等温线

31.1°C 时，等温线具有连续曲线形式 (如 TS 线)，不再有水平段， CO_2 不再能液化。因此 31.1°C 是 CO_2 可能液化的最高温度，称为临界温度。转折点 K 的状态称为临界状态，点 K 叫做临界点。临界状态时的压力 p_c 叫做临界压力，温度 T_c 叫做临界温度，比容 v_c 叫做临界比容。

从图可见，当 $t > 31.1^\circ\text{C}$ 时，即在气相区内，对应于每一个压力 p 只有一个 v 值，这相应于式(1-5)具有一个实根和两个虚根；当 $t = 31.1^\circ\text{C}$ 而 $p = p_c$ 时，此处为转折点， v 有三个相等的实根，即相应于临界状态时的比容。在以上这些区域，范德瓦耳方程均能与实验结

果相吻合,并得出关于物质临界点存在的正确结论。当 $t < 31.1^{\circ}\text{C}$ 时,实验所得曲线与按方程绘出的曲线不能完全一致,实验测得的等温线中间部分有一水平段,而范德瓦尔等温线的中间部分则是具有最高点与最低点的波形曲线(如 $D-D'-G-C'-C$)。这段波形曲线部分的存在以及它的物理意义已由精确的实验得到证实和阐明。当气体等温压缩至 C 点后,如果其中含杂质极少,而又未受扰动,则可以观察到压力继续升高而延迟凝结的现象,即仍保持气态而沿曲线 $C-C'$ 变化。因为这时蒸汽的温度已低于相应压力下的饱和温度,所以称为过冷蒸汽,或过饱和蒸汽。但这种状态很不稳定,如果蒸汽中有杂质即不能出现 $C-C'$ 这一段;当受到扰动时也迅速引起凝结而回到 $C-D$ 水平段所表示的状态。同样,可看到液体的延迟蒸发,即指液体 $D-D'$ 这一段变化其状态,这叫做过热液体,也是不稳定的。中间 $C'-G-D'$ 这一段曲线所表示的状态则是完全不稳定的状态,实际上是不可能存在的。

当 $t < 31.1^{\circ}\text{C}$ 时,对应于某一压力的水平线与等温线波形段交于三点,在交点 C 、 G 、 D 上的 v 值,即为方程式(1-5)的三个不等的实根,其中,最大的根 v_g 为气态比容,最小的根 v_l 为液态比容,而第三个根 v_c 所表示的状态实际上不可能存在。

范德瓦尔方程是一个连续函数,它所描述的物质的状态和热力学性质是连续地逐渐变化的。波形段曲线 $D-D'-G-C'-C$ 表明液体在定温下逐渐膨胀。分子间距逐渐扩大,可以不解成两相而连续平稳地过渡为气体的路径。在全部过程中,物质始终是单相的均匀状态。实际上气态和液态间的相互转变不是通过平稳的连续过程完成的,而是通过如直线 $C-D$ 所示的在一定条件下分离为物理性质完全不同的两种相的不连续过程完成的。

考虑到临界点是临界等温线转折点的特性,可从范德瓦尔方程求得临界参数 p_{cr} 、 v_{cr} 、 T_{cr} 和范德瓦尔常数 a 、 b 之间的关系。

经过临界点的等温线 $M-K-L$ 在点 K 的切线与横坐标平行,因此有 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ 的关系,所以

$$-\frac{RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^2} + \frac{2a}{v_{cr}^3} = 0$$

又因临界点是等温线 $M-K-L$ 的转折点,故又有 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ 的关系,所以

$$\frac{2RT_{cr}}{(v_{cr} - b)^3} - \frac{6a}{v_{cr}^4} = 0$$

将临界点的参数代入范德瓦尔方程,得到

$$\left(p_{cr} + \frac{a}{v_{cr}^2}\right)(v_{cr} - b) = RT_{cr}$$

联立求解这三个方程可得

$$\left. \begin{aligned} v_{cr} &= 3b, & T_{cr} &= \frac{8a}{27Rb} \\ p_{cr} &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

或