

第十五届国际制冷大会 论文译丛

中 册

《制冷学报》编辑部

一九八一年六月

目 录

B 1—1	蒸发器翅片表面结霜时的热质传递及热容量和压力损失的变化情况	1
7	液氮和稠密氮气的比热 C_V 的测定	6
9	二元混合物 SF_6-CBrF_3 的表面张力 and 折射率试验研究	11
13	强制对流泡核沸腾试验: 热壁厚度和热力性质的影响	16
19	去湿翅片热交换器中的热质传递对翅片效率的研究	21
20	制冷剂蒸汽在横管上的膜状冷凝	28
26	R_{22} 在横管中沸腾时的传热和压力梯度	35
27	液态 R_{12} 的 $P-V-T$ 关系的试验研究	41
28	R_{12} 制冷剂在毛细管中流动的研究	44
31	测量真空绝热物质热导率的小型装置	53
34	日本制冷学会发表制冷剂热物理性质表的近况	57
35	R_{502} 的压缩系数和维里系数	60
36	二元混合制冷剂的 $P-V-T-X$ 性质的测量	63
37	冷凝温度达120℃的热泵工质的选择	67
44	气态二氧化碳(R_{744})等压比热的实验测定	73
46	R_{12} 和 R_{22} 混合制冷剂在强迫对流蒸发环流状态下的放热系数	77
47	二元制冷剂混合物沸腾放热的试验研究	82
51	倾斜流道中的泡核沸腾变化	90
61	焓在制冷工程最优化中的应用	99
71	R_{22} 在水平管上膜态冷凝	114
72	运用焓的概念对蒸汽压缩式与吸收式制冷机的性能进行比较	119
87	在稠密气相和液相区域内轻质碳氢混合物的导热系数、相互关系, 试验和实验结果	124
89	非共沸制冷剂实际使用的两个问题	128
91	制冷剂沸腾传热中, 表面空穴和稳定气泡核的大小分布	131
102	有效的低温循环是改进氨制冷机的基础	139
103	制冷剂液体导热系数的估算	143
108	氨泡核沸腾的传热机理与临界点	148
112	在1.5-6K温度范围内制冷的有效氨制冷和液化循环	154
117	气液相平衡的通用状态方程	161
B2 1-5	蒸汽压缩式制冷系统的瞬态分析	172
	第一部分: 数学模型	

4/5	蒸汽压缩式制冷系统的瞬态分析	182
	第二部分: 计算机模拟及其结果	
7	制冷系统的最优化	197
10	制冰热泵为能量节约提供新工具	205
11	往复式制冷压缩机的数学模拟	209
12	有能量控制的自由活塞电动压缩机	215
15	用单螺杆压缩机直接压缩水蒸汽	220
16	在直接与间接蒸发冷却中同时发生的热质传递	227
18	提高空气涡轮制冷机效率的途径	235
21	热带地区的风冷冷凝器	241
22	直燃式家用热泵的发展	246
24	使用 R_{22}/R_{12} 共沸混合制冷剂的窗式空调器	250
25	活塞式压缩机条片阀的计算	255
30	固体吸收过程的计算机模拟	259
31	制冷系统中喷射器的最佳运行工况研究	264
35	螺杆式压缩机中喷入油和液体制冷剂可以节约能量的理论和实验研究	272
37	制冷系统中节能的可能性	280
40	家用供应热水的小型空气—水热泵的试验研究	293
44	工业及船用高速往复式压缩机效率的改进	299
46	新的制冷方法	304
47	两级螺杆式压缩机组一对制冷机提高节能的贡献	308
50	封闭式压缩机的活塞泄漏	312
54	太阳能吸收式制冷装置的研究与发展	321
57	带热水系统的家用吸收式冰箱	325
60	用太阳能驱动的吸收式制冷机	330
65	小型往复式压缩机中的高效率阀	337
66	间歇式热能驱动的具有贮能装置的工业吸收式制冷机	343
68	风冷式冷凝器中空气参数的影响	350
69	某些工作参数对半封闭式压缩机系统可靠性的影响	353
70	在结霜工况下翅片式空冷器的结构形状及其运行	356
71	翅片式空气冷却器表面结霜的特性	359
77	制冷系统的微型电子计算机控制	363
79	工业用离心式压缩机技术方案选择	370
81	余热利用, 大型溴化锂吸收式制冷机的绝热—等压吸收过程	374
92	单螺杆压缩过程的理论和实验研究	376
94	用混合模拟法改进压缩机阀的设计	381
97	单缸往复式压缩机减振、消音的停车装置	390
99	压缩机自动阀的动态性能	396

100	用废热的制冷透平机组.....	403
102	珀尔帖热泵研究简介.....	408
103	关于珀尔帖热泵的流量—温度图.....	415
104	空气涡轮制冷机的发展前景.....	421
P_0	制冷及世界资源的保护.....	425
P_1	超导的应用.....	440
P_{2-1}	气体液化和世界资源.....	447
	第一部分: 液化天然气的贡献	
P_{2-2}	气体液化和世界资源.....	455
	第二部分: 合成天然气对世界资源的贡献及用超低温法 节省能量	
P_3	生物组织的低温储存库.....	459
P_4	热带和亚热带产品的低温储藏.....	465
P_{5-1}	卤化碳的污染问题.....	472
P_{5-2}	卤化碳的污染问题.....	475
P_6	热泵: 趋向和可能性.....	480

蒸发器翅片表面结霜时的热质传递 及热容量和压力损失的变化情况

(法国) S. 维纳, M. 瓦特梅茨, A. 马莱克

一、导 言

空冷器肋片表面上结霜是一个极其复杂的过程。因为, 肋片表面的结霜和肋片表面与变参数流体之间复杂的传热与传质现象有关, 而流体的参数是随着空间和时间而变化的。此外, 在结霜过程中, 霜特性的变化使过程复杂化。传热与传质的计算要想从一些无量纲之间的关系着手 (Nu, Re, Pr, Sc 等等) 并要找到传热与传质间的数学模拟是极其困难的, 甚至是不可能的。因为这些无量纲参数与一些实际上未知量有关, 例如:

- 热边界层中的温度梯度,
- 传质边界层中的分压力梯度,
- 沿着热交换表面的分压力梯度。

二、用于联系传热与传质的关系式

在本题中, 为了建立传热与传质之间关系, 采用了如下简化关系式:

$$\sigma = \frac{Q_{tot}}{S\Delta h\tau} = \frac{q_{tot}}{\Delta h} \quad (1)$$

在关系式 (1) 中, Q_{tot} 表示传热与传质总能量。

有热质交换时的传热量 Q_i 应以热焓势能来表示 (热焓势能是随 Q_i 的选择而定的) 因为, 人们用一种模拟法把势能和传热与传质联系起来。

Q_{tot} 值可用积霜的重量与传热表面上显热交换的函数形式来表示:

$$Q_{tot} = SP(lv + lf)\tau + uS\Delta\theta\tau \quad (2)$$

上式表示潜热与显热二者之和。

用单位面积和单位时间来表示时, 式 (2) 就成为:

$$q_{tot} = P(lv + lf) + u\Delta\theta \quad (3)$$

将 (1) 式代入 (3) 式可得:

$$P = \frac{\sigma\Delta h - u\Delta\theta}{lv + lf} \quad (4)$$

$$\text{令 } \frac{u}{\sigma} = u, \quad (4) \text{ 式可写为: } P = \frac{\Delta h - u\Delta\theta}{u(lv + lf)} \quad (5)$$

在方程 (5) 中, 在单位时间、单位面积上积霜的重量 P 被表示为一些容易测量的数

值的函数。再通过系数 u 来建立传热与传质之间的关系。比值 u 取决于上述所列举的一系列系数。

在某些条件下, Nu/Sh 之比是一个恒值, 并且等于 1。 u 是与 Nu/Sh 有关的。在某些条件下, 人们能够预计比值 u 同样是一个恒值。

如果水蒸汽与空气的分压比的那些相似条件得到满足后, 其余留下来的条件就与那些边界层的分布有关。

要使用关系式 (5), 就要知道 u 值。 u 值可能是恒量也可能是变量, 它与热交换器的各种参数以及空气动力与传热情况有关。其中, 热交换器的几何形状很重要。因为, 它的几何形状能影响边界层。

在食品工业的冷却系统中, 大部分热交换器的几何形状都是十分相似的, 都具有间距约为 8 ~ 20 mm 左右的平片。

为了求得 u 值的变化情况, 我们曾进行了三个阶段试验:

——用一块平坦的金属板代表热交换器的一个元件进行风调试验。

——用一段肋片的管簇进行风调试验。

——用一段肋片管簇进行大功率现场试验。

三、霜 的 容 重

霜的容重对于确定热交换器的传热情况与空气动力工况是一个十分重要的参数。因为, 对于一个已知的单位质量来讲, 霜层的厚度是比重的函数, 霜的容重取决于一系列系数。例如:

——热交换面的温度。

——空气与表面之间的温差。

——空气的绝对湿度与相对湿度。

——空气流动的速度。

同样地, 霜的容重也是随时间而变化的。由于, 霜是各向异性多孔的物质, 所以这种极复杂的扩散现象所引起的变化, 除了与上述那些系数有关外, 还与积霜的组织有关。

基于上述原因, 要建立一个理论上的关系式来描写霜的容重变化是非常困难的。通过实验室的试验, 以及特别是在“现场”低温条件下的试验, 可以建立一个经验的关系式即:

$$\zeta_g = K \Delta \theta \alpha^{0.2} V_{pe} t^{0.2} \quad (6)$$

$$\text{或流速 } V_{pe} = \sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta p_0} \frac{\zeta_0}{\zeta}}$$

在下列诸参数范围内, 根据关系式 (6) 计算所得的各值的允许误差范围为 $\pm 15\%$

$\theta_{\text{空气}}$	-30°C ~ 5°C
θ_{fc}	-32°C ~ -5°C
$\Delta \theta_{\text{近似最大值}}$	15°C
τ	1 ~ 200 小时
φ	20 ~ 100%
V_p	2 ~ 12 米/秒

四、试验研究

(A) 实验室试验研究

(1) 试验装置

试验装置由截面为 $400 \times 400\text{mm}$ 的闭式循环的风洞组成的。该风洞能调节空气的温度与湿度。试验期间用一组制冷机来冷却载热流体。

(2) 平板表面上的结霜试验

平板表面上的结霜试验参数就是前面所提到的试验参数。

之所以选用这种平板表面,一方面是因为:因为平板表面的几何形状与连续的平板式肋片的几何形状相似。另一方面是因为:因为,所选择的平板表面能够在热交换面上得到一个均匀的温度场。而在整个试验期间,空气动力工况是非常确定和不变的。

平板结构如图 1 所示。它是由三块并列着的板所组成的。

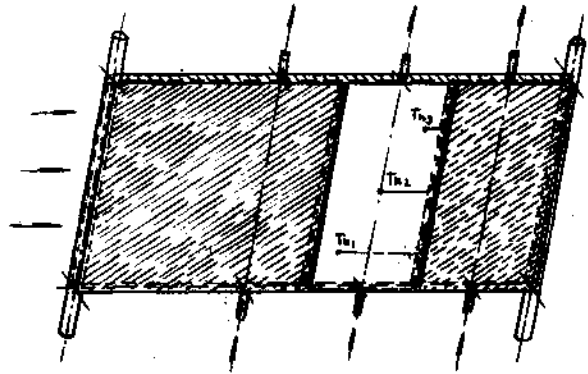


图 1

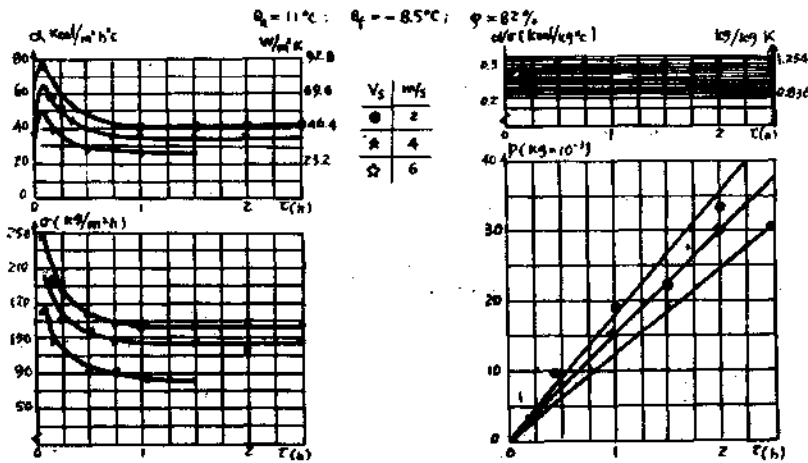


图 2

其中二块是防护板,其作用是用来监视中间一块板的试验情况。

试验结果

试验结果示于图 2。可以看出,霜的厚度是随时间成线性变化的。这说明,在试验期

间中, 传质的情况是与所形成的霜的厚度无关的。这种线性的变化是与比值 α 为恒值相符合的。

(3) 肋片管簇积霜的风洞试验

试验所用的肋片管簇是由四排管子组成, 每排有 6 根直径为 6 mm 的铜管, 管排的纵向间距与垂直间距各为 30 mm, 铜肋片的厚度为 0.5 mm, 截距为 10 mm, 面积为 $30 \times 30 \text{ mm}^2$

· 试验参数的变化范围:

空气的温度	2 ~ 16°C
空气的相对湿度	70 ~ 95%
空气的流速	2.2 ~ 4 米/秒
制冷剂的温度	-17 ~ -25°C

试验结果

积霜重量是以时间为函数近几乎线性地变化的。原则上讲, 这是相应于 α 的很少变化的情况。

即使是在积霜重量随时间以线性规律变化时, 参数 α 仍可能有变化, 特别由于不均匀的结霜引起热交换器的空气流动工况发生变化。在积霜不均匀的情况下, 空气可能冲刷整个表面。有一部分的热交换面 (如近肋根部) 未被空气冲刷而引起传热效果的急剧下降。因此, 影响式 (5) 精确度的一个重要因素就是积霜的不均匀性。

试验同样还表明了, 在积霜时, 热交换器的传热能力的急剧减小是直接和空气流动工况相关的。阻力的损失随着积霜厚度的增加而急剧地增加。对于这种类型的热交换器, 空气几乎都是用风机输送的。流量随着阻力损失的增大而减少。通过热交换器的空气流量的减少通常是传热量下降的主要因素。霜的热阻虽也有影响, 但是, 影响是不大的。因而, 明确阻力与空气流量的减小是影响传热能力变化的基本因素。

为了能够计算肋片管热交换器的阻力, 人们已经研究了阻力系数与积霜厚度和空气流速的变化关系。如图 3 所示。这种关系不是线性的。因为, 它是与热交换器的空气流动情况有关。

(B) 大功率制冷装置的“现场”试验研究

该装置被用来冷却容积为 8000 立方米的仓库。它的制冷量 10^6 大卡/小时被分配到相同的 10 个储藏室。

每个储藏室的蒸发器的特性参数如下:

空气侧热交换面积	1175 m^2
排列数	10
肋片间距	前 4 排 16 mm, 后 6 排 12 mm
管子外径	22 mm
正方形肋片边长	71 mm
肋片厚度	0.5 mm
热交换器的材料	镀锌的钢材

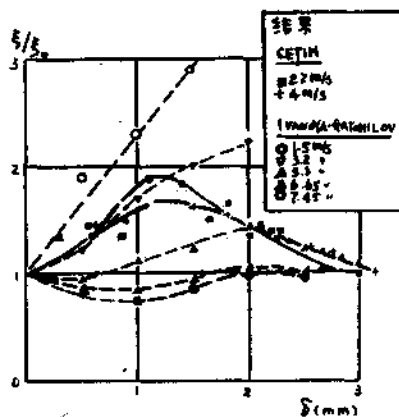


图 3

试验结果

试验表示：积霜重量随时间成线性变化。这说明参数 α 差不多是个恒值，约为0.25。应该提到，在以上所进行试验的特有低温工况下（-20~-25℃）传质的质量平衡能足以评定霜的重量。（要注意到在莫里埃图表上空气范围的局限性）。

经验公式（6）的大多数实验数据是在三个试验中取得的。

五、计算的方法

通过以上叙述，我们可以取一段时间，根据热交换器传热情况，计算出积霜的厚度；再根据霜的厚度，能够计算出空气通道的截面积，推算出空气流速，就能求出空气的流量和阻力损失。

所求得的运行点工况（用一组流量—阻力的数据来确定后，就与通风机的特性曲线进行核实）。要在通风机特性曲线上确定运行点的位置看来是需要一个复核的过程。空气流动工况就是采用这种方法所确定的。人们就能进而计算热交换器的传热情况。

通过上面计算程序所确定的运行参数对第二个计算程序来讲，被当作原始的数据。这样，人们能够继续演算热交换器的参数，一直到全部结霜：即热交换器被堵塞为止。

根据上述计算结果，人们就可以按考虑经济因素和技术因素（如流量、温度、制冷量的允许变化范围、热交换器的代价等等……）来确定二次除霜之间的最佳运动周期。

符	号	单	位
Q_{tot}	——热交换面上总的传热量	J	[焦尔]
S	——换热面积	m^2	[米 ²]
Δh	——热交换器进口处空气的焓与载热流体的焓之间的差值	J/kg	[焦尔/公斤]
τ	——时间	S	[秒]
q_{tot}	——在单位时间内，换热器单位表面积的传热量	w/m^2	[瓦/米 ²]
P	——在单位面积和单位时间内的积霜重量	kg/m ² s	[公斤/米 ² 秒]
lv	——蒸发潜热	J/kg	[焦尔/公斤]
lf	——融化潜热	J/kg	[焦尔/公斤]
α	——空气与换热器表面的对流传热系数	w/m^2K	[瓦/米 ² K]
$\Delta\theta$	——空气与载热流体间的温差	K	
g	——霜的容重	kg/米 ³	[公斤/米 ³]
Δx	——在热交换器进口处，空气的绝对湿度和载热流体饱和湿度之间的差值		
V_p, V_{pg}	——分别为在无积霜与积霜情况下的热交换器通道截面处的空气速度。	m/s	[米/秒]
$\Delta p_0, \Delta p$	——分别为无积霜热交换器与积霜热交换器压力损失。	Pa	
ζ_0, ζ	——分别为无积霜热交换器与积霜热交换器的阻力系数。		

徐雪琴 译

袁林森 周启勤 校

液氮和稠密氮气的比热 C_v 的测定

(美国) L. A. WEBER

一、引言

表示流体 PVT 立体图的状态分程式可以借助于公认的热力学公式来计算平衡的热力学性质。但是对比热而言, 精度一般是低的, 因为比热的计算决定于近似直线的等容线的曲率。因此我们测量了氮的比热来对计算进行校核。这些数据应用多参数拟合法, 在将来也可以用于氮的热物理性质数据的综合整理。此外, 二相比热可以与目前采用的蒸汽压方程式的情况进行对照。

二、实验

仪器设备

在这里所使用的设备是对最初由 Goodwin [1] 所提出的设备作了稍微的改进。简单地讲量热器是一个不锈钢球, 直径为 5 cm, 壁厚为 0.15 cm, 公称体积为 72 cm³, 在球上装有一个重量很轻的园柱形铜罩以保护绕在球上的加热器。这个铜罩也用作二支热电偶的支架, 这些热电偶用于控制保护环和绝热屏蔽的温度。一支铂电阻温度计安装在焊接于球的底部的管子里。这只仪器装在通常使用的金属低温恒温器里。输入到量热器内的加热器功率由两只电位差计用电测法来计量, 而时间间隔则由一只电子计数器来测定。所应用的温度间隔由 2 K 变至 15 K。量热器的体积已经校验过, 由温度和压力变动所引起的变化也考虑到了。重度, 也就是试样的量是根据充填压力和温度应用状态方程式求得的。

输入功率一般是常数, 精确度约在 0.02% 以内, 时间间隔的确定具有较高的精确度。总精确度是由温度间隔 (一般在 2-10 mK) 和重度 (大约 0.1%) 的测定来限制的。基本的量热测量取决于空热量计的数据, 具有大约 0.07% 的精度, 可见误差大约为 0.1%。由于试样在总比热中所占百分数从 20% 变到 67%, 因此可以说总的最大误差值从最重的试样的 0.25% 到最轻试样的 0.6%。我们还对加给热量计的 Pv 功做了修正, 这些修正值大约在 1% 到 3%。在饱和液体的比热计算中, 对于蒸汽存在的修正有时可达 20—30%。

结果

对二相系统在 78-125 K 的温度范围内总共进行了 43 次测量, 对于单相液体进行了 56 次测量, 用了 11 种填充重度, 从 8.2 变到 27.5 莫尔/升 ($P_c = 11.2$)。温度范围在 250 K 以下, 压力范围在 300 巴以下。低阶平滑和插值函数对数据的拟合表明具有比 0.1% 更高的精度。单相的数据由图 1 表示, 由二相数据得出的饱和液体的比热表示在图 2 中。由于篇幅的限制数据准备以后发表。

单相数据

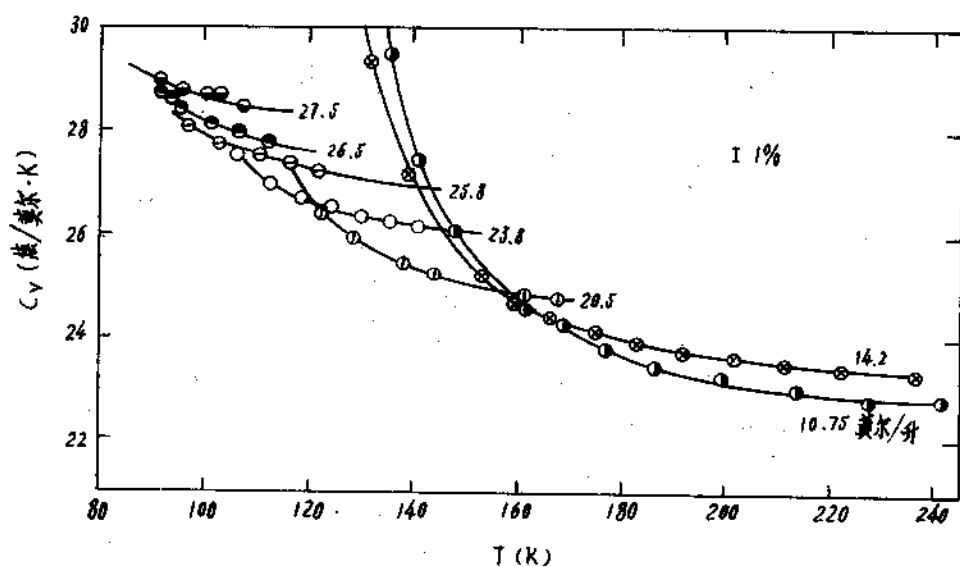


图1 单相液氮的定容比热曲线

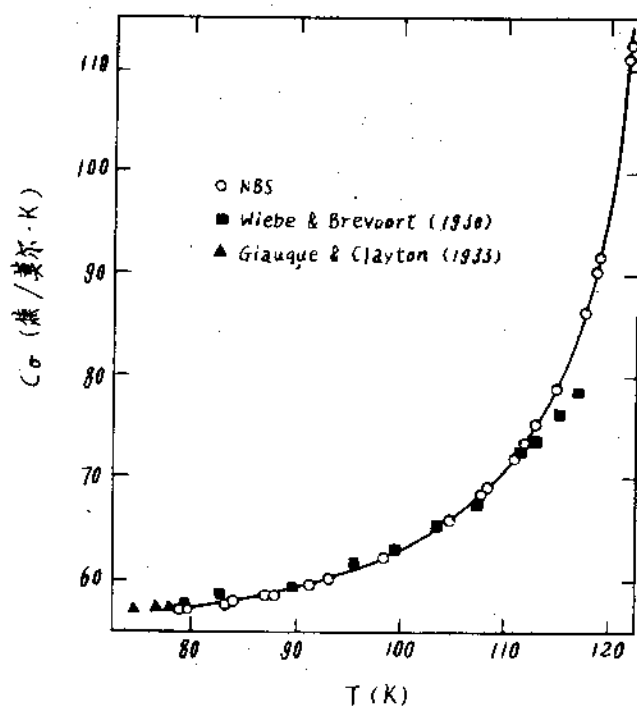


图2 饱和液氮的比热

定容比热是由理想气体的性质和真实气体的 PVT 立体图用下列关系式标出的,

$$C_v(T, \rho) = C_v^0(T) - 1/T \int (\partial^2 P / \partial T^2) d\rho / \rho^2 \quad (1)$$

在这里我们应用了 Jacobsen 等 [2] 所采用的 32 项展开的 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 状态方程式来计算氮的热力性质。这个方程式是根据十三个不同来源得到的 PVT 数据加以综合而成的范围宽广的关系式。因此, 可以料到在不同的来源之间, 这个方程式会有虽然小但仍易见的系统差别的影响。这些影响在高阶导数中将最为显著。一般来说, BWR 方程并不以能计算比热而著名。Jacobsen 通过引入一些“假想”比热数据来补偿这种缺陷, 这些假想数据是从 Goodwin 和 Webb 的氧气数据通过对应状态来推导出的 [3]。使用这种方法所得的结果是成功的, 计算和实验数据的不一致性大约在 1% 以内。只有在接近二相边界处计算值才出现了恶化情况, 实验与计算的不一致性降到 5%。这种情况对于计算的比热来说一般是确实的, 无疑地这是因为在 PVT 立体图中接近二相边界处结构非常致密, 它用状态方程式是无法模拟的。

在方程 (1) 中积分函数是等容线的曲率, 在气相与压缩液相内都是负值。但是在临界重度处开始有一个围绕临界点的大椭圆区域, 在这里面为正值。这个正值区域的边界通常被称为等容线的拐点轨迹。它是等温线上 C_v 随重度而变的极大和极小值的轨迹。这个轨迹的大概位置可由图 1 中各定容比热线的交叉看出来, 虽然要精确地算出它的位置则还需要间隔更靠拢的数据。

二相数据

在二相系统对八种不同的填充重度总共测量了 43 点数据。温度范围从 78.4 K 到 124.8 K, T_c 为 126.20 K。在所有情况下这些值单调地上升, 在“临界点”温度处达到极大值, 在这一点新月形曲线中断, 然后又不连续地下降到相应于单相系统的数值。每个实验的重度都分别地通过拟合下列方程对数据进行了平滑与修正,

$$C_v^{(2)} = A + BT + CT^2 + DT / (T_c - T)^{0.1} \quad (2)$$

这些拟合表明, 这些数据具有优于 0.1% 的精度。方程 (2) 也允许进行曲率修正, 为的是对这样的事实进行校正, 即实验数据是有限差而不是导数。这些修正值一般是十分小的,

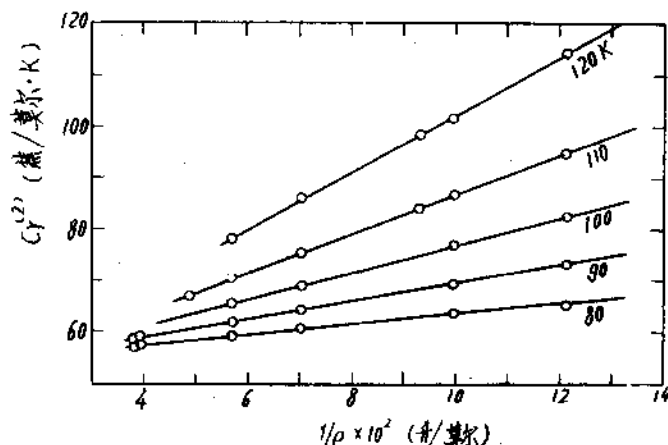


图 3 氮的两相比热随着平均重度倒数的变化关系

但是在接近临界点时就变大了, 在某种情况下可达2.5%。为图3所示, 各种重度的数据都整理到一组整体温度线上并相对于重度的倒数进行了绘制。所得出的这些直线的斜率与蒸汽压力的二阶导数 d^2p/dT^2 成正比。由此导出的值与已发表的氮的三种蒸汽压力曲线即Jacoleen等[2] Wagner[4]及Goodwin[5]的方程进行了对比, 使用了更新的数据进行了整理。这些结果在表1中列出。

表 I 由比热导出的蒸汽压二阶导数与三种蒸汽压曲线得出的数值的比较

T (K)	$d^2P/dT^2 \times 10^4$ (巴/K ²)			
	本实验结果	Jacobsen	Wagner	Goodwin
80	128	125	126	124
90	195	194	198	194
100	270	269	274	271
110	355	357	356	355
120	462	468	477	463

从中可以看出与所有三种方程都吻合得很好。

二相数据也可以应用到饱和液体比热 C_σ 的计算上, 通过关系式:

$$C_\sigma = C_v^\sigma - (T/\rho_\sigma) [(d_\rho/dT)_\sigma (dP/dT)_\sigma / \rho_\sigma + (\bar{\rho}_\sigma/\rho - 1) (d^2p/dT^2)_\sigma] \quad (3)$$

这里下标 σ 用来表示饱和液体的重度和压力。 $\bar{\rho}$ 是量热计的平均填充重度。图2所显示的结果与Giauque和Clayton[6]的数据有良好的一致性, 这些数据一直伸展到三相点。Wiebe和Brevoort[7]的数据除了较高温度时以外, 一致性也很好。在高温部分方程(3)中的修正值项变大了。

方程(3)也可以与比热数据一起来检验参考文献[2]的PVT关系式的正确性。由PVT立体图上的不同点所测得的压力和温度使获得了八种填充重度(由8.2至27.5莫尔/升)。方程(3)的应用应使这些数据都聚集到一条 C_σ 曲线上来。这种情况发生的程度是重度以及方程(3)中的各项曲面导数的准确性的量度。这个实验被应用到了由(2)得出的立体图, 也应用到了来自本实验室Straty与Diller[8]的新的氮气PVT数据。所得到的 C_σ 数据用下列形式的曲线平滑:

$$C_\sigma = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/(T_c - T)^{0.5} \quad (4)$$

由两种情况的曲线所得到的偏差

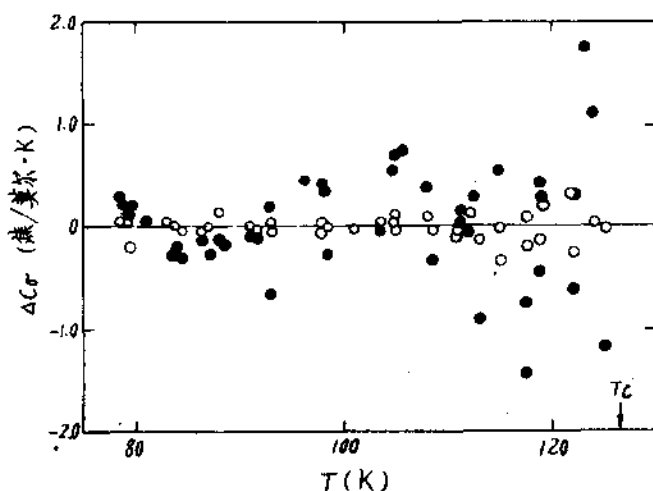


图4 应用PVT立体图拟合饱和液氮的比热的偏差:
Jakobsen[2]及Straty[8]

由图 4 表示。从中可以看出，新的单独来源的 PVT 数据和由多种来源得出的关系式的 PVT 数据相比，其结果要平滑得多，因而在任何新的氮的热物理性质的关系中应该形成一个重要部分。

张 华 译

杨思文 校

二元混合物 SF_6 - CBrF_3 的表面张力和折射率试验研究

(西德) T. DO VUONG, 等

一、前言

在有存在两相的物理系统中,例如在沸腾、冷凝、两相流动等情况下,为了解两相现象以及为实际计算这类问题起见,必须知道表面张力。但对于二元混合物来说,在广泛的温度范围内却存在着很宽的数据空白,从而只能在很小的温度与浓度范围内对关系式进行校核。因此我们从测量二元混合物的表面张力开始,包括从三相点起直到临界点为止的整个液-汽区域。

这里所报告的第一批结果是属于三种不同平均浓度的 SF_6 - CBrF_3 混合物的。之所以选这种混合物,是因为它们的组分是非极性的和具有等莫尔浓度的,而且这些纯物质都有从三相点直到临界点的数据。

表面张力是用毛细上升法 (Capillary rise method) 确定的,这种方法首先要测定毛细常数,并同时测定密度,随后就可确定表面张力。因此同时测量了液相与汽相的折射率,应用劳伦茨-劳伦士 (Lorentz-Lonrenz) 方程来求得密度值。另外在同一温度下测量了混合物的蒸汽压,这样就得到了二元混合物在两相区内相关的一套数据。

二、测量方法

应用最初由 Sugden [1] 提出并经过改进的毛细上升法,测量 SF_6 - CBrF_3 二元混合物在不同浓度下与它们自身的蒸汽处于平衡状态时的表面张力。假设液体会湿润玻璃毛细管,亦即液体与玻璃的接触角为零 [3], 则表面张力就可由下式计算:

$$\sigma = a^2 \cdot g \cdot (\rho_L - \rho_V) / 2 \quad (1)$$

式中 a^2 为在两支不同直径的毛细管中直接测量液体高度差求得的毛细常数。 $g = 9.80723 \text{ 米/秒}^2$ 为重力加速度。液相密度 ρ_L 与汽相密度 ρ_V 是由同时测出两相的折射率,并应用下列劳伦茨-劳伦士方程式而算得:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = LL \quad (2)$$

假定直线混合规则是成立的,则混合物的分子量与莫尔折射 LL 可由两种纯组分各自的值和莫尔浓度 X 算出:

$$M = XM_1 + (1 - X)M_2 \quad (3)$$

$$LL = XLL_1 + (1 - X)LL_2 \quad (4)$$

Hellev [2] 已经指出, 对于二元液体, 这个混合法则 (4) 在两种纯组分的莫尔折射的精度范围内是成立的。已知纯液体的莫尔折射在整个液-汽区内只有微不足道的变化[4], 因此 LL_1 及 LL_2 实际上可看作为常数。于是液相与汽相之间的密度差就可由下式求得:

$$\rho_L - \rho_V = \left[\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_L - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_V \right] \cdot \frac{M}{LL} \quad (5)$$

在计算相密度的方程的有效区域内, (5) 式的正确性可以得到校验。

图1示意地表明了测量原理和在试样容器中毛细管与三棱镜的安置情况, 这是由 Rathjen [4, 5] 所设计并用于测量纯流体的表面张力。试样容器的详细情况已在文献 [5] 中说明, 因而这里只提一些特殊的地方:

——采用四支内径不同的毛细管 (由0.122毫米至0.778毫米) 以包括由三相点直至临界点的全部温度范围。每支毛细管内液体的升高由测高计测量, 可量到 ± 0.005 毫米以内。

——应用波长为 $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ($\lambda = 5.46 \times 10^{-7}$ 米) 的水银蒸汽灯作为测量折射率的光源。用一个连到光学圆盘上的自动对准的望远镜来调整棱镜的光线并观察折射角, 读数的误差小于 $\pm 5''$ 。棱镜 (石英玻璃) 的折射率与温度的依变关系已用同样方法测定。

——采用一支 Pt.100 型铂电阻温度计作为温度感受件, 并在西德勃劳恩施瓦格联邦工程物理学院用标准电阻温度计校验过 (与国际实用温标 IPTS68 相对照, 其绝对温度精度约为 $\pm 0.03 \text{ K}$)。

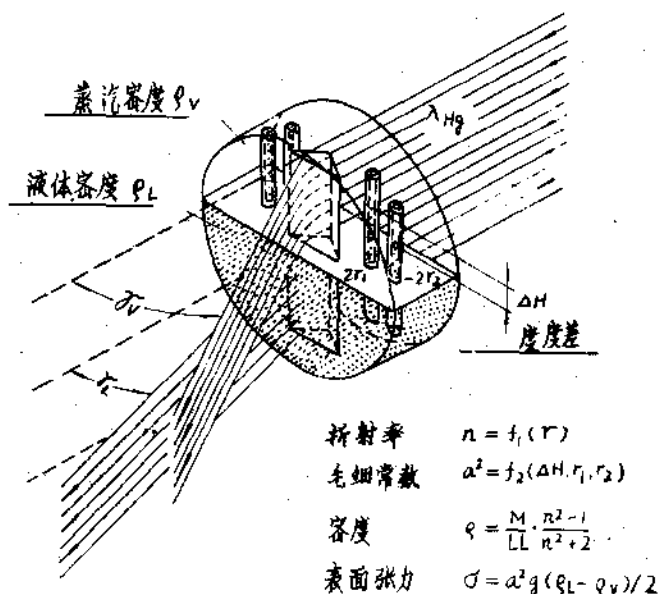
现有的实验装置也被扩展到用于测量混合物的蒸汽压力。图2中给出了压力测量装置的示意图。

灵敏度为 ± 1 毫巴的压力变送器将试样容器内的混合物与补

偿氮隔开。测量时在变送器膜上的压力用气体压缩机、压力氮瓶和真空泵各一与之平衡。平衡氮的压力用油压计测量或在低压下则用水银压力计测量。

为了防止大地的压力影响和在连接管内产生凝结起见, 压力变送器作为零位指示器被放置在与试样容器同一高度, 并保持在高于混合物临界温度的恒定温度下 (恒温器内)。压力测量的误差可以估计为 6 毫巴。

所研究的气体是由林得公司生产的, 其成分列于表1中。成分已由制造厂分析过, 并在测量前后两次用气体色谱仪进行了校核。



M : 分子量 LL : 莫尔折射

g : 重力加速度

图1 测量原理

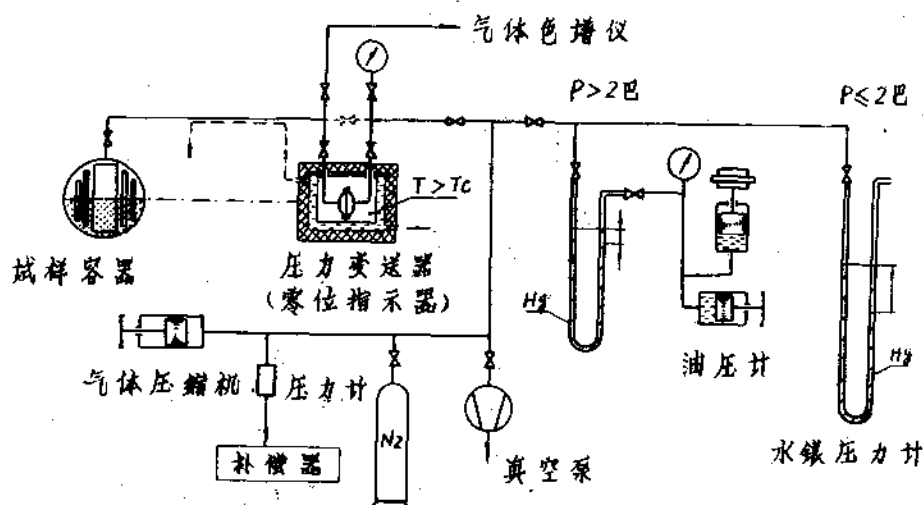


图2 压力测量的示意图

表1 视成分而定的 $\text{SF}_6\text{-CBrF}_3$ 系的临界数据

序号	$\text{SF}_6 + \text{CBrF}_3$ 莫尔 %		T_c K	P_c 巴	文献
1	100	0	318.63 ± 0.02	37.72	[6, 4]
2	75	25	320.65	37.78	估计
3	50.2	49.8	325.36 ± 0.03	38.355 ± 0.008	测得
4	24.8	75.2	332.15	39.30	估计
5	0	100	340.185 ± 0.02	40.63	[4, 7]

三、试验结果

进行试验时所遇到的困难是在玻璃观察窗与金属压力容器之间的密封问题，因为玻璃与金属的热膨胀系数相差很大，因而在广阔的温度范围内我们必须由低温到高温区域变换密封。因此延长了实验时间。关于实验结果及其与文献中数据的比较，以及与计算混合物表面张力的方程式进行比较的完整说明将在大会上报告并在论文集中发表。

临界温度与临界压力的结果示于表1中，并在图3中画成为组分的函数。

图4显示了蒸汽压力与温度的相依关系。这种简单混合物的临界值不能由纯组分的数据按直线关系算出。

在图5与图6中，将折射率 n 与毛细常数

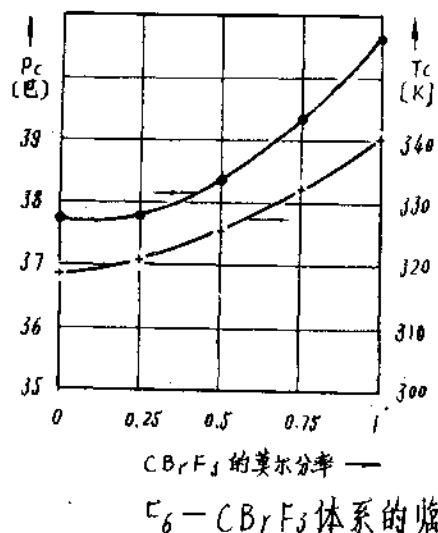


图3 $\text{SF}_6\text{-CBrF}_3$ 体系的临界温度及临界压力与组分的关系