

# 低温技术 热力学基础

[苏] B. M. 布罗江斯基 A. M. 谢缅诺夫 著

DWJSRLXJC

机械工业出版社

# 低温技术热力学基础

[苏] B. M. 布罗江斯基 著  
A. M. 谢缅诺夫  
钱鸿章 等译  
蒋能照 校



机械工业出版社

本书以热力学为基础,系统地阐述和分析低温技术中的基本原理。书中论述低温系统的装置及其单元设备的工作原理和特性,对低温装置各种结构特性进行分析,用焓的分析方法评定它们的热力学效率;叙述低温系统及设备热力学的优化法;介绍低温技术中某些新的发展动向;阐述物质在低温下的热物理性质和有关的基础理论等。本书内容较全面新颖,是国内外第一次公开出版的低温技术热力学专著。

本书可作为高等院校低温、制冷、航天工程和热物理等专业的教学参考书,也可供从事低温设计、研究人员参考。

**Термодинамические основы криогенной техники**

Бродянский В. М. и Семенов А. М.

Москва. Энергия 1980

**低温技术热力学基础**

〔苏〕 В. М. 布罗江斯基 著  
А. М. 谢缅诺夫

钱鸿章 等译

蒋能照 校

责任编辑: 蒋有彩

封面设计: 刘代

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)

北京市密云县印刷厂印刷

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 16<sup>3</sup>/<sub>4</sub>·字数 406 千字

1988年5月北京第一版·1988年5月北京第一次印刷

印数 0,001—2,500·定价: 4.10 元

ISBN 7-111-00498-1/TB·26

## 序 言

低温技术是制冷技术的一部分。低温技术所论述的是 120 K 以下低温的获得、贮存和应用<sup>⊖</sup>。

低温技术与制冷技术一样,其工艺流程的确定是以热力学、传热与传质学及流体动力学这三门基础科学为依据的。但是,当将这些基础理论用于解决低温温区的实际问题时,有可能出现一些特殊的问题。

毫无疑问,在这三门基础科学中,热力学是至关重要的。这不仅由于它为低温技术的基本原理和计算方法提供了理论基础,而且要进一步发展获得低温的方法和技术也应以热力学为依据。

因此,近几年来热力学(特别是工程热力学)与低温技术密切相关的某些方面,得到了较快的发展。从热力学对于阐明物质在低温下的性能、低温工艺流程的特征,直至某些具体技术问题上的理论指导作用,更可以看出这种发展趋势。但总的来讲,这方面的研究远还不能满足要求。

低温技术在最近 25 至 30 年的发展,促使人们必须应用和发展曾经与低温技术并非直接相关的某些热力学理论。

首先,传统的热力学就有待于发展。因为用传统的热力学的整个理论体系,已无法解决某些新的,更加复杂的课题。低温过程和可逆循环的稳态和非稳态热力学理论,其中包括热力学和热力经济学的最优化,以及低温技术各过程(节流、再生热交换、工质的某种形式膨胀以及混合物的分离等)的热力分析。目前,二组分和多组分混合物应用愈来愈广泛,从而促进了对低温下混合物的物理性质以及含有几种液相或液-固相等复杂体系相平衡的研究。

除了传统的热力学外,近代低温技术还广泛地采用物理学和热力学的最新成就,如量子液体、磁热和电热现象等理论。

由于热力学理论在这方面所取得的成就,不仅可以基于新的原理(如  $\text{He}^3$ - $\text{He}^4$  溶液、鲍麦兰丘克效应、磁热和电热现象等)建立新的流程,而且可以对某些早已熟知的流程和循环(例如,逆斯特林循环及其改进型,节流过程和节流再生循环)给予重新评价。

正如从国内外的科技文献所看到的那样,所有这些都与低温技术有关的热力学原理的大量课题,人们已进行了不同程度的研究。这些研究成果分别发表在热力学和低温技术的书籍中,并以科学论文的形式散布于大量的杂志和论文集中。

作为热力学的著作,以论述基本原理、性质为主,而应避免过细地去讨论某些具体技术问题,自然这就规定了热力学著作的特点。相反,在低温技术的专著中,热力学问题通常被用来解释某一具体问题,从而无法对热力学问题进行系统的阐述。与此相反,首先应给出大量的与低温技术密切相关的资料。例如,图表、工艺流程以及设备装置(机器、设备和控制系统等)。

<sup>⊖</sup> 低温学 (*Криогенный*) 这个术语是低温技术的奠基人卡麦林-昂奈斯最早采用的。按照希腊文的原意“Криос”是“冷”、“冷的”,“Генос”是“制造”的意思。根据第十三届国际制冷大会(1971年)的建议和苏联国家标准 ГОСТ 21957-76 的规定,将 120 K 以下的低温区划为低温技术领域;将从环境温度  $T_{\text{amb}}$  到 120 K 划为制冷技术的领域。

因此,正如实践所证明了的,既无法在普通热力学教程中,更不可能在低温技术专著中,以充分而又统一的观点来阐明低温技术的热力学原理。

基于上述理由,显然很有必要将与低温技术有关的基础理论问题,特别是热力学适当地集中到一本专著中加以系统的论述。这样就可以避免在热力学和低温技术著作中,在讨论这样一些问题时,势必造成重复而又难以充分阐述的弊病。

本书着重论述低温系统的热力学理论。此外,也讨论了工作在现代低温技术各个领域的专家们,经常要用到的某些热力学基础知识。

在热力学各章节中,首先讨论了关于工质(单一工质和混合工质)在低温下的性质。为阐明热力学性质,讨论了统计力学(经典和量子的)基本原理。

其次,低温技术专家们,还必须掌握低温过程的热力学分析方法。这种分析方法是建立在经典的宏观热力学<sup>⊖</sup>理论上的。其理论基础是热力学第二定律的推广。所研究的是以恒定参量来表征的周围环境发生相互作用的系统。

这两部分内容极其丰富。当然,即使只限于涉及低温温区,也无法用该书的前三章篇幅进行详尽的论述。因此,作者们侧重于讨论关于物质的性质,而对用来解释低温问题的热力学基本原理,只给予简单的讨论。对于在文献中资料较少或难以弄懂的问题,则作稍为详细的论述。

本书比较详细地讨论了低温系统及其组件的热力学分析。其中着重讨论了各过程和系统(其中包括开式)的效率概念、效率的确定以及节流过程的分析、混合物的分离、热交换和混合等问题。为了避免对大量的个别问题,如装置图及其各种特性做孤立的论述,在这一部分,我们采用分类法加以论述。这样,就可以略去从连续性角度应该谈到的一些陈旧的内容。因此,本书的取材与传统的著作有所不同。

A. H. 克雷洛夫院士有一句名言:“最重要的是设法使工程师们能够根据需要选用工具,而不一定需要学会制造工具”。作者们总是设法给低温工程技术人员这样一个可供选用的工具。因此,本书不讨论热力学研究本身的处理方法以及热力学性质的计算方法等问题。

考虑到读者已有大量文献手册,故本书只给出最低限度所必需的关于物质性质和各种低温系统的特性方面的资料。

本书通篇比较重视某些基本概念明确性;过程和系统分类的科学性以及低温技术中目前尚未成定论的名词术语。本书的某些章节所论及的过程或系统,尚处于初步研究阶段,因此,作者对某些问题的发展趋势所做的评述,绝非是最后的结论。

阅读本书的读者应具备动力或机械制造专业的大学生所需要掌握的物理和热力学方面的基础知识。

本书借鉴了莫斯科动力学院培养大学生和研究生时,与低温技术有关的各门课程的教学经验。同时也吸取了工业部门和其他大学的专家们的宝贵经验。

绪论、第三至五章、第七至九章及结束语由 B. M. 布罗江斯基编写;第一、二章由谢缅诺夫编写;第六章由 H. H. 阿伽波夫工程师和 B. M. 勃罗强斯基编写。在本书第三至九章中采用了技术科学副博士 A. B. 格拉契夫、A. B. 马尔透诺夫、H. B. 卡里宁、Ю. B. 西涅夫斯基、M. Ю. 波雅尔斯基、Д. И. 阿盖也夫、E. И. 卡里尼娜、Г. И. 阿勃拉莫夫和 A. I. 塔许娜等人协同工作和讨论的一系列结果。(下略) 作者

⊖ “Классическая феноменологическая Термодинамика” 俄文原意为“经典的唯象热力学”,这种古老的命名在我国已长期不用,我国今称“经典的宏观热力学”。——译者注

# 目 录

译者的话

序 言

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 绪 论 低温领域的特点、某些概念及定义             | 1   |
| 第一节 低温过程的热力学特点                  | 1   |
| 第二节 低温技术的某些基本热力学概念              | 3   |
| 第三节 低温系统按用途分类                   | 6   |
| 第一章 纯物质的热物理性质                   | 8   |
| 第一节 物质热物理性质的理论方法                | 8   |
| 第二节 理想气体的热力学性质                  | 11  |
| 第三节 实际气体的热力学性质                  | 12  |
| 第四节 凝聚状态的物质热力学性质                | 15  |
| 第五节 纯物质的相平衡                     | 17  |
| 第六节 热力学相似                       | 19  |
| 第七节 外部磁场及电场中物质的热力学              | 21  |
| 第二章 混合物和溶液的热物理性质                | 23  |
| 第一节 混合物的组成及分热力学函数               | 23  |
| 第二节 理想气体混合物的热力学性质               | 26  |
| 第三节 实际混合物的热力学性质                 | 28  |
| 第四节 溶液中相平衡的条件、吉布斯相律、杜亥姆定律       | 34  |
| 第五节 理想溶液的液-气平衡                  | 35  |
| 第六节 在实际溶液中液-气的平衡、临界现象、共沸现象      | 39  |
| 第七节 液-液和气-气相平衡有不可混合区域的溶液的液-气相平衡 | 43  |
| 第八节 溶液中的结晶和溶解                   | 47  |
| 第九节 多相多组份系统的热力学性质               | 49  |
| 第三章 低温技术系统热力学分析方法的原理            | 56  |
| 第一节 热力学分析的任务、基本概念和定义            | 56  |
| 第二节 焓函数和参数                      | 59  |
| 第三节 焓的状态图                       | 63  |
| 第四节 系统的焓平衡及其各部件                 | 69  |
| 第五节 具有开式过程的系统的热力学特性             | 79  |
| 第四章 低温系统及其各部分的热力学特性             | 83  |
| 第一节 低温系统的能量平衡及焓平衡               | 83  |
| 第二节 内部冷却及与其有关过程的一般分析            | 87  |
| 第三节 热交换及外部冷却的一般分析               | 91  |
| 第四节 低温系统的构成、工作区的划分和单元设备的分类      | 94  |
| 第五章 热力的内冷却法                     | 104 |
| 第一节 热力的内冷却法一般特点与分类              | 104 |
| 第二节 利用工质的分子(或原子)相互作用力制冷         | 107 |

|             |   |            |
|-------------|---|------------|
| 第三节         | 对外力作功的制冷  | 117        |
| 第四节         | 工质流中借能量再分配的冷却(兰克效应)   | 131        |
| <b>第六章</b>  | <b>以量子磁热和电热效应为基础的内冷却方法和制冷机</b>  | <b>134</b> |
| 第一节         | 接近绝对零度时的制冷特点  | 134        |
| 第二节         | 超低温区内冷却方法的分类和对比特性   | 135        |
| 第三节         | 氦同位素及其溶液的内冷却过程  | 137        |
| 第四节         | 借助磁场和电场的内冷却方法   | 145        |
| <b>第七章</b>  | <b><math>R_n</math>类制冷和低温恒温工程系统热力学分析及计算</b>                           | <b>155</b> |
| 第一节         | $R_n$ 类低温系统的基本特性及预冷段的分析   | 155        |
| 第二节         | 按林德级及非冷却预冷段的西门斯级低温制冷机 $R_n$   | 171        |
| 第三节         | 具有冷却预冷段的林德级和西门斯级的 $R_n$ 低温制冷机   | 182        |
| <b>第八章</b>  | <b>具有不稳定过程的低温制冷机(<math>R_n</math>类及 <math>R_n-R_s</math>类)、微型低温系统</b> | <b>191</b> |
| 第一节         | $R_n$ 类低温制冷机的综合构成系统及分类  | 191        |
| 第二节         | $R_n$ 类低温制冷机的基本型式,特点及性能   | 196        |
| 第三节         | $R_n$ 类低温制冷机的计算方法基础   | 205        |
| 第四节         | $R_n-R_s$ 综合系统  | 206        |
| 第五节         | 微型低温系统  | 208        |
| <b>第九章</b>  | <b>气体液化系统(L类)和混合气体分离系统(D类)热力学分析及计算方法</b>                              | <b>216</b> |
| 第一节         | 气体冷凝过程的一般特性、理想过程  | 216        |
| 第二节         | 仅以冷凝低温工质冷却的 L 类工业系统   | 220        |
| 第三节         | 具有外界冷却的液化系统   | 236        |
| 第四节         | 固态及浆状低温工质的制取  | 243        |
| 第五节         | 分离混合气体的低温制冷系统原理   | 244        |
| <b>结束语</b>  |   | <b>253</b> |
| <b>符号表</b>  |   | <b>254</b> |
| <b>参考文献</b> |   | <b>256</b> |

# 绪论 低温领域的特点、某些概念及定义

## 第一节 低温过程的热力学特点

首先,低温( $T < T_{0,0}$ )的最重要的特点是,它的获得及保持在原则上要比高温( $T > T_{0,0}$ )所采用的相应过程困难得多。这是因为,在自然界中,高温可以自发产生并且经常遇到,而比环境温度低的温度,通常在自然界中却是遇不到的。

著名的英国低温专家 H. 库迪曾经以一个例子很好地说明了这一规律:“……即使冬天也往往会发生火灾;但是夏天水管自行冻结是不可思议的,或者是咄咄怪事了”<sup>[1]</sup>。

如考虑到下述情况后,则这一事实即可得到解释。在相对平衡的外界环境(大气、海水等)中的系统或对象,或者是超越该环境范围而存在的、按任何参数——如温度、压力或化学势方面与环境有所区别的系统或对象,可作为任何工业过程(或生物过程)的能源。属于这种外界的对象有燃料、太阳辐射、流动能、深地层能等。核能源(铀、重氢等)也属于此。

相对于环境客观存在的能量的利用有两种途径:按用途直接使用(例如风能、海水或河水流动、太阳能),或者是使用某种推动力或自发地使能量预先释放利用(例如,库迪曾经写过的在燃料-空气系统中燃料的燃烧或火焰)。

但是,能量可传给其他物体而与该物体利用能量的方法无关。此时,能量传给物体,可能加热物体,提高物体的热力学势——温度。相反,要冷却则应降低物体的温度,取出组成物体分子热运动的能量。

在自然界地面,没有直接造成这种取出能量的条件。要冷却任何物体,则必须要有更低温度的另一种物体。在获得这另一种物体时,又产生了冷却第一种物体时的同样的问题。由较冷的物体将热量自行传给较热的物体是不可能的,否则就违反了热力学第二定律。因此,库迪写到了夏天水管的自行冻结是不可能的。只可以利用与季节、纬度或海拔高度有关的相当小的环境温度的变化。

难怪 Φ. 伯康对于“自然界给予我们的冷量是如此贫乏”表示很为惋惜<sup>[2]</sup>。

这样,外界冷却的途径不可能将任何物体明显地冷却到环境温度  $T_{0,0}$  以下。因而,为了得到低温就必须建立某种人工过程,其最终结果是要达到自然界中不会遇到的,能将温度明显降低至  $T_{0,0}$  以下的效应。归根到底,这就意味着熵的转移方向与一般的方向相反<sup>[3,4]</sup>,也就是由  $T < T_{0,0}$  的较冷物体向  $T = T_{0,0}$  的外界环境转移。

这种过程进行的条件可由热力学第二定律来确定:过程只可能在消耗功的情况下进行。

在建立及完善为实现这一过程而适用的技术系统时,应当考虑到这样的情况:转向低温领域时,过程的许多热力学特性显著变化,这是低温领域具有某些实际上的重要特点。

第一,进行可逆过程消耗的功以及在小的  $T$  值时补偿的不可逆损失,其数值变化是很大的。

大家知道,在可逆过程时(过程终了时系统的状态与开始时的状态没有差别)热量及功的



相互转变可由卡诺比来确定:

$$-l = q \cdot \frac{T - T_{0,e}}{T} \ominus \quad (0-1)$$

或者是更简略的形式:

$$-l = q \tau_e \quad (0-1 a)$$

式中  $q$ ——在  $T$  温度时传入系统的热流;

$\tau_e$ ——卡诺因子(焓的温度函数)<sup>[5]</sup>。

$$\tau_e = \frac{T - T_{0,e}}{T}$$

在  $T > T_{0,e}$  时(高温过程),  $1 > \tau_e > 0$ ; 在  $T < T_{0,e}$  时(低温过程),  $-\infty < \tau_e < 0$ 。

这就意味着, 在低温范围内, 为了在温度为  $T < T_{0,e}$  的情况下从外界物体取出一单位热量送至系统, 所需消耗的功可在 0 至  $-\infty$  之间的宽广范围内变化<sup>⊖</sup>。

在  $T > T_{0,e}$  时, 则在类似的系统条件下取出  $T$  温度水平的单位热量所产生的功, 只在 0 至 1 相当小的范围内变化。

因此, 在  $T < T_{0,e}$  时, 热量流(热流量焓)品质上的特性随温度的降低而非常急剧地变化, 达到非常大的绝对值, 这样大的值在  $T > T_{0,e}$  的范围内是不存在的。

按式(0-1), 在液氮温度级时, 1 kJ 热量的能量“价值”约为 2.9 kJ, 而对于液氢温度级(20 K)时, 约为 12 kJ, 液氦温度级时(4.2 K), 约为 79 kJ; 如果取出 0.1 K 温度级的 1 kJ 热量, 则必须耗最小功约 3000 kJ。

在实际系统中, 功耗  $l_p$  要显著增大, 这是因为还必须考虑到装置的焓效率  $\eta_e$ , 它是表示装置中的过程接近可逆过程的程度<sup>⊖</sup>:

$$l_p = q \tau_e \frac{1}{\eta_e} \quad (0-2)$$

通常  $T$  越低时, 则  $\eta_e$  的数值就越小, 因此实际功的数值  $l_p \gg l$ 。因而对低温系统而言, 其特征是单位功耗随工作温度的降低而急剧增大。

低温范围的第二个特点是, 表征低温过程的许多效应与高温时类似过程的效应有显著差别。节流过程可作为最有代表性的例子。

众所周知, 在  $T > T_{0,e}$  的范围内, 节流总是被认为是一种无热力效果的过程(只计其损失), 因为节流过程并不产生任何积极的效应。

相反, 在温度低于  $T_{0,e}$  时, 在一定的条件下, 节流过程既可作为降低工质温度的高效率方法, 也可作为形成冷凝相的高效率方法。

低温范围内, 像压力提高或压力降低等其他过程, 也涉及到类似性质的变化。

其中包括, 在  $T > T_{0,e}$  的范围内, 向外界环境放出热量的压缩是一个普通的过程, 而在  $T < T_{0,e}$  时, 如果没有在特殊的冷却系统中消耗附加的功, 就不可能实现向外界放出热量的压缩。

低温范围的第三个特点, 是存在一些高温时根本没有的新的现象。其中有许多现象已经用在低温技术中。

属于这类新现象的, 首先就有依靠量子液体性质产生的一些过程, 像  $\text{He}^3$  在  $\text{He}^4$  中溶解

⊖ 负号表明, 在热传入系统时消耗功, 而不是产生功。

⊖ 本段文句改为这样表述为宜: ……为了在温度为  $T < T_{0,e}$  的情况下, 从系统中取出一单位热量至外界环境, 所消耗的功可在  $>0$  至  $\infty$  之间的宽广范围内变化。——校注

⊖  $\eta_e$  的详细分析见第三章。

时伴随的效应, 在压力提高时,  $\text{He}^3$  温度的降低(鲍麦兰丘克效应), 或者是超流及正常组份  $\text{He}^4$  的分离。

在超导状态转向正常状态时, 超导体热物理性质的变化, 就有可能将超导性在工业上用于冷却或者是用于辅助设备中(热开关、热绝缘等)。

最后, 涅能斯特(Нерст)规律(特别是比热的显著减小)的不同结果, 明显影响到氢温度(约 20 K) 或更低温度水平的系统中所用的一些技术措施。

普通热力学规律的特殊解释以及新现象的出现, 决定了在低温范围内对许多工程任务的独特的解决办法。因而在开始讨论时, 就必须确定并明确属于低温范围内某些基本的热力学概念。

## 第二节 低温技术的某些基本热力学概念

“冷却”与“冷量”两个热力学概念, 以及它们所派生的概念, 在低温技术中占有最重要的地位。

### 一、“冷却”概念

作出“冷却”概念的一般定义的详细说明, 是有一定困难的。问题在于这一概念包括了两个不同形式的过程<sup>[7]</sup>:

1. 任何对象或物质在导出热量  $Q$  (或者同样地传入冷量) 时的状态变化过程——所谓外部冷却。

2. 降低及保持任何物质或对象的低温的过程, 这一过程与是否向外界导出热量(或传入冷量)无关——所谓内部冷却。

在  $T > T_{0.0}$  时, 冷却可自发地进行, 当然这对低温技术并无兴趣<sup>⊖</sup>。因此, 下面仅讨论  $T < T_{0.0}$  的情况。

为了进行外冷却, 必须要有能造成比冷却对象更低温度的外部系统。而且必须在外部系统及冷却对象之间进行热交换。外部冷却可以在被冷却系统的参数作任何变化时进行, 只是被冷却系统的熵(如果系统与外界环境或其它热源隔绝以致漏入热流小于导出的)将减小。

因此, 在图 0-1 a 上由点  $\alpha$  向左偏离等熵线的任何过程, 可称之为外部冷却过程(其中也包括温度增加的过程<sup>⊖</sup>)。

当然, 在低温技术中, 被冷却对象绝不会达到完全热绝缘。这时进入被冷却对象的热量应当小于导出系统的热量, 即产生的冷量。但是往往会遇到极限情况, 进入及导出的热量相等, 这时对象的熵不变 ( $s = \text{定值}$ )。

对象保持在固定的(实际上是在一定的允许范围内)热力状态的这种过程, 一般情况下称之为热恒定; 而在深低温范围内, 则称之为低温恒温。因此低温恒温是外冷却在  $s = \text{定值}$  及  $T = \text{定值}$  时的一种个别情况。

内冷却过程相应于图 0-1 b 上给定物质温度降低的状态变化(没有熵的减小), 其中包括等熵过程及等焓过程。这些过程往往是与某些热力参数, 如压力  $p$ 、磁场强度  $H$  等的降低相联系的。内部冷却过程最常见的是利用压力  $p$  的降低。在低温技术中(特别是深低温技术),

⊖  $T_{0.0}$  很低的情况例外(例如, 在宇宙空间, 利用平衡辐射的低温, 可借助于自发冷却获得深低温)<sup>[8]</sup>。

⊖ 工质在被冷却的压缩机或泵中, 在  $T < T_{0.0}$  下的压缩可作为温度增加过程的例子。

内部冷却占有特别的地位：低温系统毫无例外地都是以此为基础的。内部冷却在第四章中详细分析。

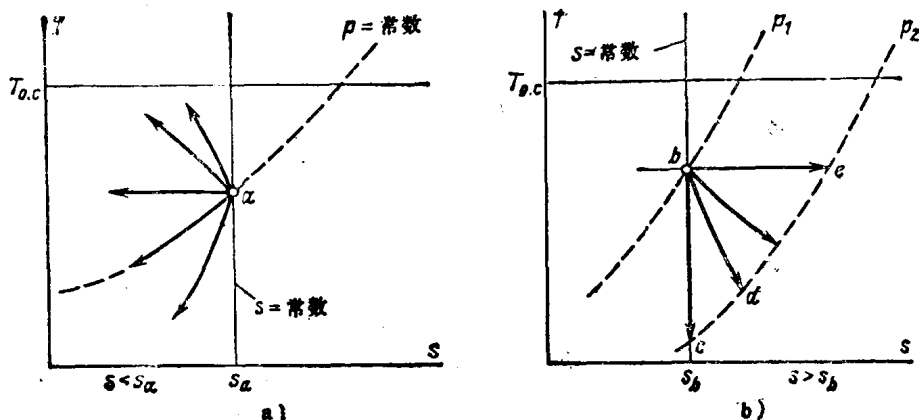


图 0-1  $T$ - $s$  图上的冷却过程。

a) 外部冷却 b) 内部冷却

因为任何低温系统，只能利用内部冷却达到最低温度  $T_0$ （最后冷却温度），因而任何低温系统，都应当具有任何型式的能够实现内部冷却的组件。

外部冷却及内部冷却原则上也可同时进行。在这种情况下，表征这种“共同”过程的线，在  $T$ - $s$  坐标图中将处在图 0-1 a 所示的等压线及等熵线之间的区域。在这一区域中，外部冷却和内部冷却都不可能单独分开。

冷却过程可以是稳定工况（此时系统各点的工质参数为不随时间而变化的定常数值），也可以是不稳定工况（此时系统各点参数随时间而变化）。

参数的周期性变化（参数按一定规律变化，经过相等的时间间隔回复到同样的状态），可作为不稳定流动系统的特征。工质及结构零件的温度及焓随时间而降低的这种参数的非周期性变化，通常是表征了低温系统的起动过程，此时系统由热状态进入工作状态。这种非稳定冷却过程有时称为系统的降温制冷过程。

## 二、“冷量”概念

首先要指出，“冷量”概念是与“热”“热量”概念密切相关的<sup>[1,3]</sup>，它相应地表征了过程而不是表征状态。

当任何物体与低温系统相互作用时，如在  $T < T_{0,c}$  时，系统从物体取出热量，通常就说系统产生冷量，而物体得到冷量。因此，利用“冷量”概念，就可表示一种与物体至低温系统（冷量发生器）热量流动符号相反的流动，按绝对数值而言，它等于热量流的数值。换言之，“冷量”概念是外部冷却过程的定量特性。

问题在于可不可以在低温系统（制冷系统及深低温系统）工作时，不用“冷量”概念及其派生的名词（制冷量、冷量损失）？这些名词与人们熟悉的“热量”、“发热量”及“热量损失”并无新颖之处，只不过符号相反而已。

在解决这一问题时，首先应当考虑到一个重要的情况。“冷量”概念仅仅适用于  $T < T_{0,c}$  时导出的热量。在  $T > T_{0,c}$  时，导出热量的过程原则上是与  $T < T_{0,c}$  时导出热量的过程不相同的。其差别系由功的符号决定。在  $T > T_{0,c}$  时，由任何物体导出热量可自发地进行，因为它不仅不需要消耗功，相反，还可得到功。而在  $T < T_{0,c}$  时，则必须消耗功。这种情况可在图 0-2 的

示意图中举例说明。图中  $A$  表示温度  $T_A > T_{0,c}$  时的物体，而  $B$  则为温度  $T_B < T_{0,c}$  的物体。

在温度水平  $T_{0,c}$  处，从物体  $A$  取出热量可有两种途径——或者是直接的（图左），或者是利用某种设备（例如热力发动机，在其中利用热流产生功），如图右边所示。

对于温度  $T_B < T_{0,c}$  的物体  $B$ ，要直接取出热量至外界环境是不可能的（图左）。为了由物体取出热量  $Q$ ，专门的设备——制冷机是必需的，它要消耗功  $L$ 。

因为在  $T < T_{0,c}$  时取出热量，与  $T > T_{0,c}$  时取出热量相比完全是另一种情况。在  $T > T_{0,c}$  时具有相反符号的热量流并不是冷量流。

利用“冷量”术语可着重指出这种差别。但是导致“冷量”概念广泛使用的主要优点是它具有实用性，并与组成低温系统能量平衡紧密相关。

首先概括讨论一下高温 $\ominus$ 及低温系统能量平衡 $\ominus$ 的某些特点。

系统每一部分完成的任务原则上是各不相同的。在高温系统中，不管它的用途怎样，主要任务是使大部分的输入能量  $W$ （例如燃料的能量）能按其用途加以利用（得到功或任何技术效果），而小部分能量按任何其他途径排出系统外（热量损失  $\sum Q_{0,c}$ ） $\ominus$ 。

相反，在低温系统中，任务是从系统取出最大数量的能量，以便获得冷量或任何技术效果。高温系统及低温系统相对于外界环境介质温度水平的配置是不同的。

高温系统全部处于  $T > T_{0,c}$  的温度范围内；低温系统不可避免地一部分处于  $T < T_{0,c}$ ，而另一部分则处于  $T > T_{0,c}$  温度范围内。在低温系统中具有某种“热部分”是不可避免的。因为只有  $T > T_{0,c}$  的情况下，热量才能传至外界环境（没有这点系统就无法工作）。当然，对系统的“热”部分来说，“冷量”概念是不使用的。

在低温系统中，利用“冷量”概念派生出的术语“制冷量”、“冷量损失”时，可以像热系统中那样保持同样的处理办法，自然地考虑热流的符号变化。

为了保持热系统及低温系统能量平衡方程式的形式及处理方法的一致性，引用了下述概念：将能量收入看作为冷量消耗，而将能量支出看作为产生冷量。这样就避免了变更低温系统能量流数值的符号。在精确地遵守这一规则时，计算是完全严格的，而且避免了任何错误。两种情况下的能量平衡式是一样的。

高温装置中的生产量，是由输出热量或功来表征；低温装置的生产量，相应地是由输出冷

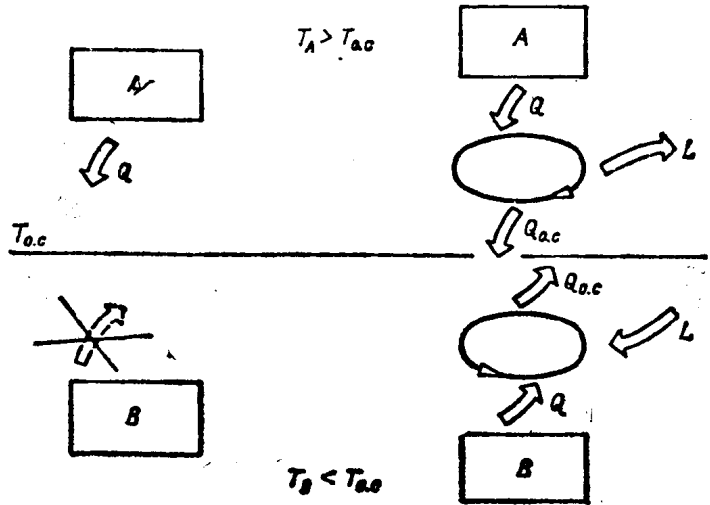


图 0-2 从温度高于  $T_{0,c}$  的对象取出热量的过程 (A)，以及由温度低于  $T_{0,c}$  的对象取出热量的过程 (B)

① 这里及以后指的高温，意思是所有单元设备均在  $T > T_{0,c}$  下工作的任何热工系统。

② 有时在参考文献中“能量平衡”的术语被“热量平衡”的术语所替代。这只有在系统边界没有物质交换的封闭系统才是允许的。这时平衡中包括了功，没有考虑功与热量品质上的差别。对于通常在平衡中包括物质流能量数值（这里没有热量）的开式系统，只可以利用能量平衡。

③ 热量损失  $\sum Q_{0,c}$  既包括按热力学第二定律不能加以利用的部分热量，又包括与不可逆性技术损失有关的部分热量。

量来确定。高温系统中的损失,是由热量或功的损失来确定;而低温系统中的损失,则用冷量损失来确定。

如果这些数值还考虑到时间(为了评价功率),则制冷量及其损失就与供热量与热损失相对应。

因此,总制冷量就是系统在单位时间内由温度低于 $T_{00}$ 的对象导出的总热量。扣除掉所有形式的冷量损失(与外界传入系统的任何能量有联系),就是净制冷量或有效制冷量 $Q_0$ 。

一般型式的低温系统能量平衡式将在第四章中讨论。

### 第三节 低温系统按用途分类

在近代技术中应用了各种不同用途的多种型式的低温系统。但是它们大多数均可按用途特征分为三种基本类型:制冷系统(低温制冷机);液化装置(低温液化器);分离装置(混合气的低温分离设备)。

这种按用途特征的分类,能够显示出低温系统与其应用相关连的许多其他特征。现较详细地讨论其中每一类的原则特点。为简略起见,采用了下列符号:

R——制冷机(来自 refrigeration——制冷);

L——液化器(来自 liquefaction——液化);

D——分离装置(来自 division——分离)。

#### 一、低温制冷机(R类)

R类系统是用来从包括 $T < 120\text{ K}$ 的温度范围中的任何物体取出热量。按照某一个(或几个)冷却对象或低温恒温对象的型式及用途,R系统可在一个或几个给定温度水平产生冷量 $Q_0$ 。

R类低温系统包括产生冷量 $Q_0$ 的系统以及利用冷量效应的组件,这些组件是将该冷量传给冷却(低温恒温)对象(或几个对象)。所用组件数等于冷却对象数。

#### 二、低温液化器(L类)

L类系统是用来将温度近于 $T_{00}$ 的物质由气态转变为温度低于 $120\text{ K}$ 的冷凝态(固态、液态或浆态 $\ominus$ )。

因此,它的应用范围要比单纯的液化器来得宽广。但是,因为气体液化装置在这类装置中占统治地位,属于这类装置的各种系统,在暂时还没有适当的术语时,还是归入为液化器。

L类系统与R系统的主要区别,在于制冷量 $Q_0$ 归根结底不是以 $T < T_{00}$ 时经由系统轮廓传入的热流形式实现的,而是利用通过系统的边界面物质流的焓的减小而实现的。由冷凝物质传出热量的过程,在L系统内是在所有温度范围内进行的。

与R类一样,L系统可以是单用途的,也可以是多用途的。例如,可以同时或依次液化两种不同的气体,或者是在蒸发温度下引出一部分液体或将另一部分冷却到低于该压力下的蒸发温度。与制冷机不同的是,L系统的功不仅是由能量源保证,而且是由气体源保证。液化的或凝固的气体是由低温系统送至用户。

还存在RL型综合系统,它是同时地或者是经过改变工况而使对象保持低温恒温,并且

$\ominus$  Шляра (英文 Slush)——两相系统,是晶体及液体的混合物。

(或者)产生一定的液化(或冷却至冷凝程度)气体。

这种制冷机-液化器对于低温阻抗型的对象或者是超导线圈或电缆是最适宜的。这时冷量是用于低温恒温,而冷工质流用来在  $T_0$  至  $T_{0.}$  的变化温度内把电流导线中产生的热量带走。

### 三、分离装置(D类)

这类低温系统是用于气体混合物的低温分离,例如空气、天然气、焦炉气、石油气及其他工业气体,由工业氢中分离出氢-重氢(HD)等。这些分离过程的绝大多数是根据冷凝-蒸发的方法(在各种变型及精馏中为连续蒸发或冷凝)以及吸收的方法(吸附及解吸)。

分离过程的低温供应有一个原则特点,就是不允许直接利用通常的R类系统。这一特点在于分离要求同时导出冷凝热量  $Q_K$ , 并将热量  $Q_K$  供给系统的蒸发部分;这两个过程应在低温下进行。

当一个分离产品或几个分离产品应在液态下获得时,低温的供应系统应当同时起液化器的作用(DL类)。

D系统及DL系统原则特点的热力学分析见第九章。

在许多著作中<sup>[8~11]</sup>,对各种用途的这类系统,特别是精馏系统都有详细讨论。

# 第一章 纯物质的热物理性质

## 第一节 物质热物理性质的理论方法

对低温技术的设备要进行热计算与设计以及热力学分析,则必须要有相应工质、载热剂及结构材料的可靠知识。物质的热物理性质可分为热力学的(平衡的)及迁移的(不平衡的、运输的)。

用平衡热力学的关系确定的所有的物质性质<sup>[3, 12]</sup>,称为热力学性质,比如容 $v$ ,内能 $u$ ,焓 $i$ ,比热 $c_p, c_v$ ,亥姆霍兹自由能 $f$ 及吉布斯自由能 $\phi$ 等,还有相应的摩尔热力学函数 $\mu v, \mu u$ 等。任何单位热力学函数 $\psi$ 是热力学函数 $\Psi$ (表征含有 $G(\text{kg})$ 物质的系统的性能)与系统质量之比:

$$\psi = \Psi / G \quad (1-1)$$

相应的摩尔热力学函数 $\mu\psi$ 是 $\Psi$ 与系统物质摩尔数 $X$ 的比值:

$$\mu\psi = \Psi / X \quad (1-2)$$

而按定义

$$X = G / M \quad (1-3)$$

式中  $M$ ——物质的分子量( $\text{kg/k mol}$ )。

注意,一摩尔(千摩尔)任何物质中,包含有同样的分子数,等于阿伏加德罗数 $N_A = 6.02252 \times 10^{23} / \text{k mol} \cdot \text{m}$ ,摩尔质量 $M$ 正比于一个分子的质量 $m$ ,而摩尔数则正比于系统中的分子数量 $N$ :

$$M = m N_A; \quad X = N / N_A \quad (1-4)$$

由此可见,单位及摩尔热力学函数只相差一恒定的乘数:

$$\mu\psi = M\psi \quad (1-5)$$

在第一及第二章中,主要应用摩尔热力学函数。为简便起见,在相应的热力学函数的标志前,各处都将省掉符号 $\mu$ 。

物质的所有热力学性质取决于状态参数——温度 $T$ 及压力 $p$ 。 $T, p$ 及容积 $v$ 之间的关系称为物质的热力状态方程式; $s(T, p), c_p(T, p)$ 等关系称为热量状态方程式。

物质的热力学性质可通过实验确定。例如,根据物质的状态、温度及压力的水平,目前比容测量误差为 $0.05 \sim 0.1\%$ ;比热测量误差为 $0.1 \sim 0.5\%$ <sup>[3]</sup>。但是,在利用了热力状态方程式及热量状态方程式之间的热力学关系后,为得到物质热力学性能的详尽数据而必须的测量范围便可显著减小。由热力学第一及第二定律的方程式,可得出所有的类似关系。对单位质量(或一个摩尔)物质,具有下列形式:

$$du = T ds - p dv - \sum_k a_k dz_k \quad (1-6)$$

式中  $a$ ——系统可能处在外界场的参数;

$z = Z / X$ ——相应的热力学函数,其变化将导致这一外界场中工作系统的改善。

对于与外界环境没有热量、功及物质交换的开式系统,式(1-6)中出现附加项:

$$dU = T dS - p dV - \sum_k a_k dZ_k + \mu dX \quad (1-7)$$

式中  $\mu$  ——物质的化学势, 数值上等于单位(摩尔)吉布斯能:

$$\mu \equiv \varphi = u - Ts + pv + \sum_k a_k z_k \quad (1-8)$$

下面抄录一些定义以及由式(1-6)得出的最常用的关系式<sup>[3, 12]</sup>(假设没有外界场):

$$p = -(\partial f / \partial v)_T; \quad s = -(\partial s / \partial T)_v \quad (1-9)$$

$$v = (\partial \varphi / \partial p)_T; \quad s = -(\partial \varphi / \partial T)_p \quad (1-10)$$

$$u = f + Ts = f - T(\partial f / \partial T)_v \quad (1-11)$$

$$i = u + pv = \varphi - T(\partial \varphi / \partial T)_p \quad (1-12)$$

$$c_v = (\partial u / \partial T)_v = T(\partial s / \partial T)_v = -T(\partial^2 f / \partial T^2)_v \quad (1-13)$$

$$c_p = (\partial i / \partial T)_p = T(\partial s / \partial T)_p = -T(\partial^2 \varphi / \partial T^2)_p \quad (1-14)$$

$$(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v; \quad (\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p \quad (1-15)$$

$$(\partial u / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p; \quad (\partial i / \partial p)_T = v - T(\partial v / \partial T)_p \quad (1-16)$$

$$(\partial c_v / \partial v)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_v; \quad (\partial c_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 v / \partial T^2)_p \quad (1-17)$$

$$c_p - c_v = T(\partial p / \partial T)_v (\partial v / \partial T)_p \quad (1-18)$$

作为计算物质热力学性质时应用热力学关系式的典型例子, 将式(1-17)第二项积分:

$$c_p(T, p) = c_p(T, p_0) - T \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (1-19)$$

由式(1-19)可见, 如果在给定温度下, 于某一压力范围内  $p_1 \leq (p_0, p) \leq p_2$  由实验得出的热力状态关系式  $v(T, p)$ , 以及在压力  $P_0$  时的比热  $c_p(T, p_0)$ , 则不要进行任何附加测量, 即可计算出任何压力  $p_1 \leq p \leq p_2$  时的比热  $c_p(T, p)$ 。这时, 除了微分、积分引起的数值误差外, 不管物质是什么物理-化学性质, 也不管物质处于什么样的物态等, 不会引起新的误差。

物质的热力学平衡条件是热力学第二定律的重要结果<sup>[3, 12]</sup>。如果物质是由处于平衡状态的  $\phi$  个部分组成, 则系统的所有这些部分均为同样的温度  $T^{(\alpha)}$ , 压力  $p^{(\alpha)}$  及化学势  $\varphi^{(\alpha)}$ :

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\phi)} = T; \quad p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(\phi)} = p \quad (1-20)$$

$$\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)} = \dots = \varphi^{(\phi)} = \mu \quad (1-21)$$

如果在系统的  $\alpha$  及  $\beta$  部分的分界处, 作用有表面张力  $\Delta p^{(\alpha, \beta)}$ , 则这两部分的压力差为:

$$p^{(\alpha)} - p^{(\beta)} = \Delta p^{(\alpha, \beta)}$$

利用式(1-9)~(1-21)来计算物质的热力学性质, 是物质热物理性质理论的热力学方法的基础。如果具有了同样状态参数范围内的其他数据, 则这些方法可计算出物质的一些热力学性质。但是热力学方法不可能预测出物质的热力或热量状态方程式, 也不可能在所实验考察的状态参数之外, 对测量结果实行外推法。类似这种性质的任务, 只能在统计热力学的范围内得到解决<sup>[14~16]</sup>。

统计方法的目标, 是根据系统微观结构的知识来预测宏观系统性能。在知道了分子常数、分子特征性质及构造、分子相互作用力后, 就能够确定所研究系统的能量谱, 即它的能级:

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots \quad (1-22)$$

也可确定系统的统计重量(蜕变度)  $g_0, g_1, \dots, g_n \dots$  (注意, 能级  $E_n$  的统计重量  $g_n$ , 是具有同样能量  $E_n$  的系统各种不同微观量子状态的数目)。知道了温度  $T$  时容积为  $V$  并含有  $N$  个分子的系统的能量谱后, 即可计算出系统的统计总和:

$$Z_N(T, V) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp[-E_n(V, N)/kT] \quad (1-23)$$



式中  $k = 1.38054 \times 10^{-23}$  J/K 是波耳茨曼常数, 而亥姆霍兹能量:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_N(T, V) \quad (1-24)$$

然后利用热力学关系式(1-11)~(1-13), 得出热力学状态方程式  $p(T, V, N)$  及热量热力学函数  $S, C_V$  等。

应当指出, 实际上可以确定的并非能级  $E_n$  及其统计重量  $g_n$  本身, 而仅仅是系统的各种不同状态的能级差值以及统计重量的比值。换言之, 基本(最低)能级  $E_0$  的数值及其统计重量  $g_0$  的数值是任意的, 仅仅是数值  $E_n - E_0$  及  $g_n/g_0$  是确定的。因此, 式(1-23)、(1-24)可方便地写成:

$$F = E_0 - kT \ln g_0 - kT \ln Z_N^\circ \quad (1-25)$$

$$Z_N^\circ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} e^{-(E_n - E_0)/kT}$$

而统计总和  $Z_N^\circ(T, V)$  已不包括不确定的数值。由式(1-25)可得出, 任何系统的内能  $U$ , 可确定到任意读数起点  $E_0$  的精确度:

$$U = E_0 + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_N^\circ}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (1-26)$$

而熵含有任意项  $k \ln g_0$ :

$$S = k \ln g_0 + k \left[ \ln Z_N^\circ + T \left( \frac{\partial \ln Z_N^\circ}{\partial T} \right)_{V, N} \right] \quad (1-27)$$

这种情况一点也不影响物理结果, 因为实验确定的不是  $U$  及  $S$  本身, 而仅仅是它们的变化。同时, 像压力及比热这些直接测量的数值, 当然不含有不定的数值  $E_0$  及  $g_0$ :

$$\left. \begin{aligned} p &= kT \left( \frac{\partial \ln Z_N^\circ}{\partial V} \right)_T \\ C_V &= kT \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Z_N^\circ}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 \ln Z_N^\circ}{\partial T^2} \right)_V \right] \end{aligned} \right\} \quad (1-28)$$

由式(1-25)~(1-28)即可得出涅能斯特原理, 它是用来确定温度趋于绝对零度时物质的热力学函数, 并构成了热力学第三定律的内容:

$$\left. \begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} U &= E_0; & \lim_{T \rightarrow 0} S &= k \ln g_0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} C_V &= 0; & \lim_{T \rightarrow 0} (\partial p / \partial T)_V &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-29)$$

式(1-29)只是在温度低于下述数值时才能成立:

$$kT < E_1 - E_0 = \Delta E \quad (1-30)$$

式(1-30)条件意味着, 为了传给系统最小份量(量子)能量  $\Delta E$  (激励系统所需要), 环绕所讨论系统的一个介质微粒平均占有的能量  $kT$  是不够的。因此, 特别是在  $T \rightarrow 0$  时, 系统不能由外界环境接收热量, 而其比热等于零。

实现物质热力学性质的统计计算方法, 会碰到确定系统能量谱(1-22)的困难, 以及计算系统统计和(1-23)的困难。只是在最简单的情况下, 这些任务才得以精确地解决。建立了物质的简化的分子模型, 多半就有可能得到数字结果, 只不过多少有些实用性。但是随着统计物理方法的发展及完善, 其效果提高了, 而前不久似乎还是未解决的那些问题, 现在成功地解决了。

只是根据统计物理方法才得以实现物质中不平衡过程的定量分析, 计算出物质的迁移性质——扩散系数、粘度、热导率、电导率等<sup>[15, 17]</sup>, 并求出各种不同迁移系数之间的关系式。如果已有其它迁移系数的实验数据, 则可利用这些关系式求出一种迁移系数。

依靠实验数据以及用热力学方法及统计物理方法对实验数据的分析, 进而讨论低温技术