

普通高等教育



“十五”

规划教材

PUTONG
GAODENGJIAOYU
SHIWU
GUIHUA JIAOCAI

制冷与低温工程

周远 王如竹 主编



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

华北水利水电学院图书馆



208583200

TB6

Z815

普通高等教育



“十五”

规划教材

PUTONG
GAODENGJIAOYU
SHIWU
GUIHUA JIAOCAI

制冷与低温工程

主 编 周 远 王如竹

撰稿人 (以编写篇幅为序)

王如竹 陈国邦 吴业正 朱瑞琪

张 亮 陈光明 华泽钊 陆 震

陈芝久 徐 烈 吴剑峰

主 审 袁竹林



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

858320

内 容 提 要

本书为普通高等教育“十五”规划教材。

本书主要内容包括制冷与低温工程概述, 制冷技术, 低温技术和 21 世纪制冷与低温工程的发展趋势等四部分。

本书论述深入浅出, 图文并茂, 内容选取具有较强的针对性和实用性, 便于读者学习和参考。

本书主要作为制冷与低温工程及相关专业的教材, 也可作为专科、高职及函授教材和该专业工程技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

制冷与低温工程/周远, 王如竹主编. —北京: 中国
电力出版社, 2003

普通高等教育“十五”规划教材

ISBN 7-5083-1336-4

I. 制… II. ①周…②王… III. ①制冷工程-高等
学校-教材②低温工程-高等学校-教材 IV. TB6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 073538 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2003 年 11 月第一版 2003 年 11 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 18.5 印张 432 千字

印数 0001—3000 册 定价 28.00 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换)

由中国电力教育协会组织的普通高等教育“十五”规划教材，经过各方的努力与协作，现在陆续出版发行了。这些教材既是有关高等院校教学改革成果的体现，也是各位专家教授丰富的教学经验的结晶。这些教材的出版，必将对培养和造就我国 21 世纪高级专门人才发挥十分重要的作用。

自 1978 年以来，原水利电力部、原能源部、原电力工业部相继规划了一至四轮统编教材，共计出版了各类教材 1000 余种。这些教材在改革开放以来的社会主义经济建设中，为深化教育教学改革，全面推进素质教育，为培养一批批优秀的专业人才，提供了重要保证。原全国高等学校电力、热动、水电类专业教学指导委员会在此间的教材建设工作中，发挥了极其重要的历史性作用。

特别需要指出的是，“九五”期间出版的很多高等学校教材，经过多年的教学实践检验，现在已经成为广泛使用的精品教材。这批教材的出版，对于高等教育教材建设起到了很好的指导和推动作用。同时，我们也应该看到，现用教材中有不少内容陈旧，未能反映当前科技发展的最新成果，不能满足按新的专业目录修订的教学计划和课程设置的需要，而且一些课程的教材可供选择的品种太少。此外，随着电力体制的改革和电力工业的快速发展，对于高级专门人才的需求格局和素质要求也发生了很大变化，新的学科门类也在不断发展。所有这些，都要求我们的高等教育教材建设必须与时俱进，开拓创新，要求我们尽快出版一批内容新、体系新、方法新、手段新，在内容质量上、出版质量上有突破的高水平教材。

根据教育部《关于“十五”期间普通高等教育教材建设与改革的意见》的精神，“十五”期间普通高等教育教材建设的工作任务就是通过多层次的教材建设，逐步建立起多学科、多类型、多层次、多品种系列配套的教材体系。为此，中国电力教育协会在充分发挥各有关高校学科优势的基础上，组织制订了反映电力行业特点的“十五”教材规划。“十五”规划教材包括修订教材和新编教材。对于原能源部、电力工业部组织原全国高等学校电力、热动、水电类专业教学指导委员会编写出版的第一至四轮全国统编教材、“九五”国家重点教材和其他已出版的各类教材，根据教学需要进行修订。对于新编教材，要求体现电力及相关行业发展对人才素质的要求，反映相关专业科技发展的最新成就和教学内容、课程体系的改革成果，在教材内容和编写体系的选择上不仅要有

本学科(专业)的特色,而且注意体现素质教育和创新能力与实践能力的培养,为学生知识、能力、素质协调发展创造条件。考虑到各校办学特色和培养目标不同,同一门课程可以有多本教材供选择使用。上述教材经中国电力教育协会电气工程学科教学委员会、能源动力工程学科教学委员会、电力经济管理学科教学委员会的有关专家评审,推荐作为高等学校教材。

在“十五”教材规划的组织实施过程中,得到了教育部、国家经贸委、国家电力公司、中国电力企业联合会、有关高等院校和广大教师的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

教材建设是一项长期而艰巨的任务,不可能一蹴而就,需要不断完善。因此,在教材的使用过程中,请大家随时提出宝贵的意见和建议,以便今后修订或增补。(联系方式:100761北京市宣武区白广路二条1号综合楼9层 中国电力教育协会教材建设办公室 010-63416222)

中国电力教育协会

二〇〇二年八月

前 言

我国自 1956 年在交通大学首先创办制冷与低温工程专业以来,已经培养了大量人才,为我国制冷行业的发展作出了贡献。改革开放后,制冷行业发生了翻天覆地的变化,广泛的市场需求拉动了教学发展。据不完全统计,我国设置制冷与低温工程专业高校已经从最早的西安交通大学、上海交通大学、华中科技大学、浙江大学、上海理工大学发展到目前的近百所大学。近年来,我国制冷与低温工程研究生教育也发展迅速,已经产生了一批国家博士点重点学科和省部级重点学科,制冷与低温工程研究生培养在动力工程与工程热物理一级学科领域发展最快,在近几年的全国优秀博士论文评选中,已有多名制冷与低温工程博士生入选。

目前,我国已经形成了年产值 3000 多亿元的制冷行业,制冷技术已经走向发展期。从目前国际形势看,可以肯定,中国将成为国际上最大的制冷空调制造基地,中国对制冷专业技术人才的需求将更加旺盛。

显然,出版一本关于制冷与低温工程原理、技术、发展历史与学科前沿的高质量教材就显得非常必要了。从国内教材情况看,有关制冷与低温工程的教材已经比较多,但还有一些不足,例如①总体上比较陈旧,目前出版的教材与 20 年前差别不大,而用人单位对所培养的学生在新技术的了解方面普遍感到不够;②制冷原理及设备往往与教材分开、低温技术教材也单独存在;③控制技术在制冷空调及低温技术教材中没有得到重视,而这正是目前专业教材跟不上技术发展的重要原因;④有关学科前沿新技术未得到充分认识,以往教材总体上受“教学内容一定要是很成熟的内容”观念上的束缚,这也是制冷与低温教材较大落后于技术发展的重要原因。

为此,我们组织邀请了国内制冷与低温工程领域有代表性的教授专家编写了本书。该书既有制冷与低温原理基础知识,又有设备内容;既有学科历史,又有学科前沿。读者通过阅读本书,能较全面了解学科历史、内容及其发展趋势。

参加本书编写工作的有全国制冷与低温工程学科的多位著名教授。本书共分四章,其中,第一章由上海理工大学华泽钊教授编写;第二章第一节由西安交通大学吴业正教授、朱瑞祺教授编写,第二节由上海交通大学王如竹教授、陆震教授编写,第三节由浙江大学陈光明教授编写;第三章第一节由中科院低温技术实验中心张亮研究员负责编写,第二、三节由上海交通大学王如竹教授完成;第四章第一节中的 CFCs 替代、制冷

系统设计方法更新、制冷系统机电一体化由上海交通大学陈芝久教授编写，新型制冷循环、热泵由浙江大学陈光明教授编写，冰蓄冷由同济大学范存养教授和浙江大学陈光明教授供稿，第二、三节由浙江大学陈国邦教授完成。

由于篇幅所限，原稿中的“20世纪制冷与低温工程在中国的发展”最后未列在本教材中，浙江大学陈国邦教授、上海交通大学陈芝久教授和徐烈教授、中科院理化所吴剑峰研究员、同济大学范存养教授、上海水产大学徐世琼教授等做了大量编写和整理工作，在此深表歉意！

本书涉及了制冷与低温工程基础知识、历史发展、发展趋势以及本学科发展的相关领域，又有许多学科交叉的内容。各章节内容上既有相互关联，也有相对独立之处。我们试图发挥各位编写人员的各自专长来写好这本书，各参编人员对各自编写的内容负责。作为主编，我们制定了编写框架，进行了协调工作，最后对本书进行了修改和整合。东南大学袁竹林教授对本书进行了详细审核，提出了许多宝贵意见，在此深表谢意。

希望本书能对我国制冷与低温工程学科教学和科研起到积极作用。

编者

2002年6月

目 录

序

前言

第一章 制冷与低温工程概述	1
第一节 制冷与低温工程的热力学基础	1
第二节 制冷与低温工程的降温方法和循环分析的热力学基础	8
第三节 制冷与低温工程与其它学科的交叉	17
第二章 制冷技术	28
第一节 蒸气压缩式制冷	28
第二节 吸收和吸附式制冷	95
第三节 其它形式的制冷	141
第三章 低温技术	154
第一节 气体液化与分离	154
第二节 低温小型制冷机	180
第三节 低温绝热	213
第四章 制冷与低温工程的发展趋势	227
第一节 制冷技术的发展趋势	227
第二节 低温技术的发展趋势	248
第三节 制冷与低温工程学科与人类健康和经济发展	268
参考文献	287

第一章

制冷与低温工程概述

第一节 制冷与低温工程的热力学基础

一、制冷与低温温区的划分

制冷作为一门学科和技术是指用人工的方法在一定时间和一定空间内对某物体或对象进行冷却，使其温度降到环境温度以下。这里所说的“冷”是相对于环境温度而言的。灼热的铁块放在空气中，通过辐射和对流向环境传热，逐渐冷却到环境温度，是一种自发的传热降温，不属于制冷。但是在炎热的夏季，气温高达 35°C ，要使房间温度维持在 25°C 左右，就须采用制冷技术进行空气调节；在室温为 25°C 的情况下，要使电冰箱冷冻室内食品保持在 -18°C ，也同样需要采用制冷技术。

只有通过一定的方式将物体冷却到环境温度以下才称为制冷。为了降低房间的温度，最开始人们采用搬进一些冰，靠冰的融化吸热来降低室温，但这不能形成连续的制冷。人们关心的是如何通过连续的方法使某些流体介质（被称为制冷剂）降温；并让制冷剂从被冷却对象中吸热，达到对象被冷却降温的目的。

制冷的温度范围是从环境温度开始，一直可达接近绝对零度，即 0K 。人们习惯于把较低温度称为低温。制冷与低温并没有明确的温区的划分界限。根据研究对象和人们习惯的不同，可以有不同的温区划分。例如对于空气调节来说， 0°C 就可称为低温；对食品冷冻来说， $-30\sim-60^{\circ}\text{C}$ 可称为低温。

按照目前制冷学界多数人的观点，可以将制冷的温度划分为如下几个领域：

(1) 120K 以上称为制冷；

(2) 4.2 ~ 120K 称为低温制冷；

(3) 4.2K 以下称为超低温制冷。

二、制冷与低温工程的热力学分析研究方法

(一) 热力系统与热力学状态参数

在研究任何热力问题时，首先需要根据研究的目的，按照现象的具体特点，从该现象所涉及的实体或空间中，选取某一个或几个指定实体（称控制质量）或某一部分指定空间（称控制容积）作为分析研究的直接对象。这个被选定的分析对象，热力学中称之为热力系统，简称系统。

构成系统的指定实体或指定空间是由其边界面从周围物体中划分出来的。系统之外的所有其他实体统称为外界。

边界面可以是静止的，也可以是运动的；可以是实际的，也可以是虚拟的。若边界面的结构不容许有质量流入或流出系统，则该系统是定质量的，称“闭口系统”；反之，若边界面能容许质量流入、流出，则称为“开口系统”；如边界面的绝热性能良好，系统与外界之间的热传递十分微弱，系统可称为“绝热系统”；若系统的边界面不容许它与外界有任何能量与物质的传递，则该系统称为“孤立系统”。

描述系统在任一瞬间热力状态的参数称为“状态参数”。如压力、温度、体积、密度等宏观量都是状态参数。由于状态参数是表征状态的参数，对于确定的状态，其状态参数就被确定，而与过程无关。任一状态参数 Y 的微分 dY 必然是全微分。因此当系统经历一系列变化又回到初始状态时，其循环积分一定为零，即

$$\oint dY = 0 \quad (1-1)$$

状态参数按其是否与系统所含物质的多少有关，可区分为“强度量”和“广延量”两类。与所含物质多少无关的状态参数称为强度量，如压力、温度等参数；而与物质多少成正比的状态参数称为广延量，如总体积、总内能等。一个系统若分为 n 个部分，则其广延量 X_s 将等于各部分的相应广延量 X_i 之和，即

$$X_s = \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-2)$$

描述热力系统状态的参数除了压力、温度、体积外，还有内能、焓和熵等。从微观意义上来说，物质内部分子、原子以及电子等都在不停地运动，且彼此间有相互作用。物质微观运动的动能和位能的量度称为内能，以符号 U 表示。只要物质的热力状态确定，物质拥有的内能就是确定的。若系统的总内能为 U ，其单位质量的内能（比内能）为

$$u = U/m \quad (1-3)$$

式中 m 为此系统的质量。

为了方便对系统进行热力分析，人们还定义了一些其他状态参数，如焓、熵、化学势等。焓的定义如下

$$H = U + pV \quad (1-4)$$

单位质量的焓称为比焓，其定义式为

$$h = u + pv \quad (1-5)$$

由于 u 、 p 和 v 都是状态参数，所以 h 也一定是状态参数。

为了便于对过程和循环的效率进行分析，人们定义了另一个状态参数熵，其定义式为

$$ds = \left(\frac{dq}{T} \right)_R \quad (1-6)$$

这里，下标 R 是指可逆过程； dq 是此可逆过程中的吸热量； T 是绝对温度。

在后面的分析中我们将知道：虽然熵增是与过程有关的量，但是熵却是完全由状态所确定的参数，与过程无关。

(二) 系统与外界之间的能量交换：功和热量

功是系统与外界交换能量的一种方式。在力学中，功的定义为系统所受的力和沿力作用方向所产生位移的乘积，其数学表达式为

$$W = \int_1^2 F dx \quad (1-7)$$

而热力学意义上的功是指系统与外界在边界上发生的一种相互作用，是通过有序运动的方式来传递能量的。对于闭口的定质量系统，在可逆过程中，系统对外界所作的功为

$$W = \int_1^2 p dV \quad (1-8)$$

热力学中规定：系统对外界作功取为正值，而外界对系统作功为负值。

单位质量的系统所作的功称为比功，用 w 表示，单位为 J/kg ；单位时间内完成的功称为功率，单位为 W 。

热量是系统与外界交换能量的另一种方式，与功不同，热量是在温差的推动下，通过微观无序的方式传递的能量。热量用符号 Q 表示。热力学中规定：系统吸热时热量取正值，放热时取负值。国际单位制 (SI) 中，热量的单位和功的单位相同。

热量和功量是能量传递的两种不同方式。具有一定的类比性，两者均为过程量。实现可逆过程容积变化功的推动力是无限小的压力势差；而可逆过程传热的推动力为无限小的温度势差，而压力与温度均为系统强度参数。类似地，可逆过程容积变化功的标志是广延参数容积的微小增量 dV ，即

$$\delta W = p dV \quad (1-9)$$

那么，作为可逆过程传热的标志也一定可以表示为某个广延参数的微小量的形式

$$\delta Q = T dS \quad (1-10)$$

我们把这个新的广延参数叫做熵，以符号 S 表示，这样，熵的定义式为

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \text{ 或 } S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (1-11)$$

上式表明两个任意平衡态之间的熵变化，可沿连接这两个状态的任意一个或几个可逆过程，按式 (1-11) 进行积分计算。由于熵是状态函数，因而，在初、终两个状态确定的情况下，不管所经历的过程是否可逆，其熵变化总是相同的，但计算时必须沿可逆过程进行。

(三) 热力学基本定律

热力学第一定律是自然界的普遍规律—能量守恒及转换原理在热力系统中的应用。能量

守恒和转换原理指出：一切物质都具有能量，能量可以从一个区域传递到另一个区域，并且在一定的条件下，不同形式的能量可以相互转换，在转换中能量的总和保持不变。热力学第一定律给出了系统和外界之间的各种能量相互作用的过程与系统状态参数变化之间的关系。对任意闭口系统，第一定律表示式为

$$Q_{1-2} = E_2 - E_1 + W_{1-2} \quad (1-12)$$

对一个微小过程，式 (1-12) 变为

$$\delta Q = dE + \delta W \quad (1-13)$$

其中 Q 是系统从外界吸收的热量； W 是系统对外界所作的功； E 是系统的总能量，包括系统的内能、宏观动能和宏观势能。

对于定质量工质的闭口系统

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1-14)$$

对于可逆过程

$$TdS = dU + pdV \quad (1-15)$$

对流动的开口体系

$$\delta Q = dH + \delta W' \quad (1-16)$$

式中 W' 为技术功。

对于可逆过程

$$TdS = dH - Vdp \quad (1-17)$$

技术功为

$$\delta W' = -Vdp \quad (1-18)$$

热力学第二定律是描述过程发展方向的，它有各种各样的表述方式，但它们反映的是同一个规律，各种表述有内在的联系，是统一的，它们具有等效性。

历史上最早提出热力学第二定律的是克劳修斯 (1850 年) 和开尔文 (1851 年)。克劳修斯以温差传热的不可逆性来表述热力学第二定律：不可能将热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。开尔文则从热功转换的角度将热力学第二定律表达为：不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其他影响。开尔文的说法也可表述为：第二类永动机是不可能制成的。

热力学第一定律否定了创造能量和消灭能量的可能性，我们把违反热力学第一定律的热机称为第一类永动机。那么假设有一类热机，能使从单一热源获取的热完全转变为功而不引起其他变化，它并不违反热力学第一定律，但却违反热力学第二定律，被称为第二类永动机。

热力学第二定律也可以概括地表述为：一切自发热力过程都是不可逆的。它指出唯一的效果是要将一个自发过程或不可逆过程所产生的影响 (包括系统和外界) 完全消除而不留下任何变化的过程是不可能实现的。例如功热转变就是具有单向性的自发过程，因此系统不可能通过一个循环变化将从外界某一热源吸收的热量完全转变为功。又如若在一个由隔板隔开的容器的两个腔内盛有不同的气体，那么将隔板抽去时，两腔内的不同气体就会自发地扩散混合，直到整个容器中两者的成分到处均匀为止。这是一个自发的扩散过程，要使这已混合

的气体再分离成初始状态的两种气体则必需消耗外功。即只可能有自发的混合，而不可能有自发的分离。

现在我们定义 $\int \frac{\delta Q}{T}$ 或 $\frac{\delta Q}{T}$ 为系统与外界发生热交换时，伴随着换热而引起的熵的传递，称为熵流。其定义式为

$$(S_2 - S_1)_f = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \text{ 或 } \delta S_f = \frac{\delta Q}{T} \quad (1-19)$$

式中下标 f 表示由于与外界换热而引起的“熵流”； T 为系统与外界换热时外界的温度。

根据熵流的定义可知熵流的符号与热量的符号相同。系统与外界之间的热传递必定伴随有熵流的能量传递作用。

对于可逆过程来讲，系统的“熵变化”恒等于熵流，即

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = (S_2 - S_1)_f \quad (1-20)$$

这里 T 是系统的温度。

对不可逆过程来说，无论是吸热过程还是放热过程，系统的“熵变化”总是大于由于换热而引起的“熵流”。系统在过程中的熵变化和熵流的差值我们称为“熵产”，用 S_g 表示

$$S_{g,1-2} = (S_2 - S_1) - (S_2 - S_1)_f \quad (1-21)$$

在系统初终状态相同时，系统的熵流将视过程是否可逆而有所不同。在过程为不可逆时，其熵流恒小于过程为可逆时的熵流，也即恒小于过程的熵变化，其差值即为熵产。熵产将随过程不可逆性的增大而增大。

自然界中的一切可行过程，其熵产是恒正的，极限情况下熵产为零。这是热力学第二定律施予过程的限制条件。它指出，熵产为负的过程是违反热力学第二定律的，因而是不能实现的。孤立系统内发生的一切过程，都将促使系统的熵值增加；或在极限情况下，过程为可逆时，保持系统的熵值不变。这一根据热力学第二定律推得的结论，称为孤立系统熵增原理。由孤立系统的熵增原理表明：孤立系统的熵变化表征过程不可逆的程度。孤立系统熵增越大，表明过程的不可逆程度越甚。对于一般的过程，熵产表征了过程的不可逆程度，熵产越大，则表明过程的不可逆程度越甚。

三、工质的热力性质与热力学微分方程

(一) 纯物质

纯物质是指化学成分均匀、不变的简单系统。它可以是固态、液态、气态或任意两种或三种物态的混合物。换句话说，化学成分均匀不变的简单物质，不管它是以单相还是以多相存在，都称为纯物质。

(二) 理想气体和真实气体

理想气体是指在任何压强、温度情况下，都严格遵守玻意尔定律的气体，即一定质量的气体，在一定的温度下，其压强 p 和体积 V 的乘积是一个常数。理想气体在平衡态下的三个状态参量 p 、 V 、 T 之间满足下面的关系式

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (1-22)$$

这被称为理想气体状态方程。式中 m 是气体质量； μ 是气体摩尔质量； R 是气体常数。

实质上理想气体是不存在的，它只是实际气体在一定条件下共性的抽象概念，是一种理想模型。在低压、高温情况下，可以近似地用这个模型来概括实际气体的性质。压强越低，温度越高，这种概括的精度就越高。

对于理想气体，内能、焓都只是温度的函数，即

$$u = f(T) \quad (1-23)$$

$$h = \psi(T) \quad (1-24)$$

对于实际气体，针对不同的工况，人们提出了各种形式的状态方程。如比奈狄特-韦勃-鲁宾 (Benedict-Webb-Rubin) 方程，简称 BWR 方程

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{V^2} + \frac{RTb - a}{V^3} + \frac{aa}{V^6} + \frac{c}{T^2 V^3} \left[1 + \frac{\gamma}{V^2} \right] \exp\left[\frac{\gamma}{V^2} \right] \quad (1-25)$$

式中 A_0, B_0, C_0, a, b, c 是实验参数系数， $\gamma = c_v/c_p$ 。

式 (1-25) 是针对低分子量的碳氢化合物的。

又如马丁-侯 (Martin-Hou) 方程适合用来计算氟利昂气体

$$p = \frac{RT}{V - b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + C_i \exp[-KT/T_c]}{(V - b)^i} \quad (1-26)$$

式中 T_c 是临界温度； A_i, B_i, C_i, b 是实验参数系数。

(三) 热力学微分方程

选择不同的独立变量，就有不同的特性函数。应用最普遍的特性函数有自由能 $F(T, V)$ 和自由焓 $G(T, p)$ 。自由能的定义为

$$F = U - TS \quad (1-27)$$

自由焓的定义为

$$G = H - TS \quad (1-28)$$

在介绍热力学微分方程以前，有必要先介绍一下麦克斯韦关系式，它给出了一些可测量与无法直接测量量之间的关系，在热物性计算和热力分析中十分有用。

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_s &= \left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_p \\ \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v &= \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T \\ \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v &= - \left[\frac{\partial S}{\partial p} \right]_T \\ \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_s &= - \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_v \end{aligned} \quad (1-29)$$

1. 焓的一般关系式

以 T, V 为独立变量时

$$dS = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V dT + \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T dV = \left[\frac{C_V}{T} \right] dT + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V dV \quad (1-30)$$

以 T, p 为独立变量时

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

以 p, V 为独立变量时

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

2. 内能的一般关系式

因为 $dU = TdS - pdV$, 将熵的关系式代入得

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

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

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

3. 焓的一般关系式

因为 $dH = TdS + Vdp$, 将熵的关系式代入得

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-36)$$

$$dH = \left[C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (1-37)$$

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

四、单组分体系的两相平衡

(一) 单组分体系的相图

在研究多相平衡的体系时, 相律具有重要的指导意义。它指明已知组分数及相数的平衡系统, 需要几个强度性质才能确定系统的状态。

关于相平衡的 Gibbs 相律给出

$$f = 2 + C - p \quad (1-39)$$

这里 f 为系统的自由度; C 为系统的组分数; p 为系统的相数。

对于单组分的系统, $C = 1$ 。对于单相状态, $p = 1$, 系统的自由度为 2, 即需要两个独立参数如压力、温度来描述系统; 对于两相共存的状态, $p = 2$, 系统的自由度为 1, 即只需要一个独立参数, 如压力或温度, 就能确定状态。

整个系统状态如何随系统压力、温度组成等性质的改变而发生变化, 可以应用解析法、表格

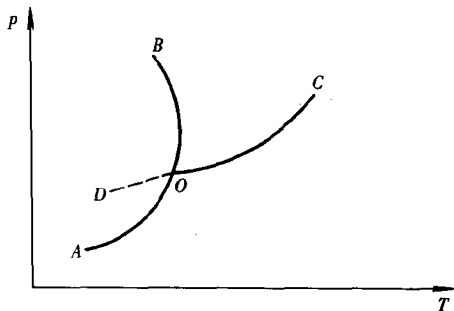


图 1-1 水的相图

法和图像法,但更多应用图形法来表示系统状态的变化,这种图称为相图。以水为例,分别以压力 p 和温度 T 为纵、横坐标构成单组分的相图,如图 1-1 所示。

相图上有三个区域,即水、水蒸气和冰,由三条实线分界。线 OC 是水蒸气 and 水的平衡线,即水在不同温度下的蒸汽压曲线。 OB 是冰和水的平衡线。 OA 是冰和水蒸气的平衡线,就是冰的升华曲线。点 O 是冰的三相点,温度为 273.16K ,压力为 610.62Pa 。在一个标准气压 (101325Pa) 下,水的冰点是 273.15K 。

C 点是临界点 ($p_c = 2.2 \times 10^7\text{Pa}$, $T_c = 647\text{K}$),液体在此点的密度和蒸汽的密度相等,液态和气态之间的界面消失,对于温度高于临界温度的区域,不可能用加压的方法使气体液化,所以通常称之为气相区。 OD 是 CO 的延长线,是水和水蒸气的介稳平衡线,代表过冷水的饱和蒸汽压和温度的关系。由图可见,在同一温度下,过冷水的蒸汽压比稳定状态的冰的蒸汽压要大,因此过冷水处于不稳定的状态。

水的相图非常形象,直观地将水在不同温度和压力下的相态明确地表示出来,利用相图可以迅速地判断在指定条件下系统的相态,也可以方便地说明系统的相态随外界条件的改变而变化的情况。

(二) 两相平衡的克拉贝龙方程

两相平衡的温度与压力之间的关系除了用相图中两相平衡曲线表示外,还可用函数关系表示。某物质由 a 相变到 b 相时,其压力和温度的变化满足下面的关系式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_a^b H_m}{T \Delta_a^b V_m} \quad (1-40)$$

式中: $\Delta_a^b H_m$ 为物质由 a 相变到 b 相的摩尔焓变; $\Delta_a^b V_m$ 表示在等温定压两相平衡条件下,物质由 a 相可逆转变到 b 相的摩尔体积变化。

这就是著名的克拉贝龙方程,它适用于纯物质的蒸发、升华、溶化等一级相变的情况。

第二节 制冷与低温工程的降温方法和循环分析的热力学基础

制冷循环应完成三个主要任务:①制冷剂的降温;②制冷剂从被冷却对象中吸热;③完成制冷循环。

就一个简单的蒸汽压缩式制冷循环而言 [图 1-2 (a)]:其“降温”过程是在制冷剂通过

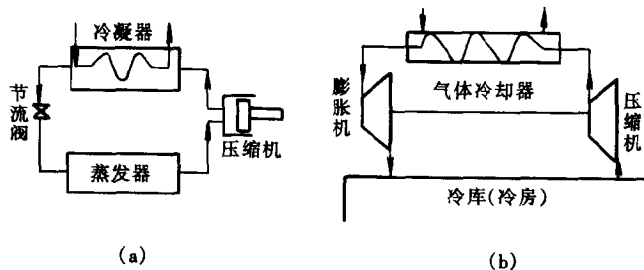


图 1-2 简单的蒸汽压缩式制冷循环和气体制冷循环

(a) 蒸汽压缩式制冷循环; (b) 气体制冷循环

节流阀的过程中进行的；“吸热”过程主要是靠制冷剂在蒸发器中通过液汽相变的蒸发潜热来实现的；最后，通过蒸汽压缩机和蒸汽冷凝器使制冷剂完成循环。

就一个简单的气体制冷循环而言 [图 1-2 (b)]：其“降温”过程是在制冷剂（气体）通过膨胀机膨胀做功的过程中进行的；“吸热”过程主要是靠制冷剂（气体）在冷库中通过温度升高的显热来实现的；最后，通过气体压缩机和气体冷却器完成循环。

一、制冷与低温过程的主要降温方法

使制冷剂降温的主要方法有等焓节流过程和等熵膨胀过程。

(一) 等焓节流过程

节流是高压流体（气体、液体或汽液混合物）在稳定流动过程中，快速通过阻力元件（节流阀、细管等）达到低压的过程。如果节流过程进行得很快，流体与外界的换热可以忽略不计，且没有技术功输出，则该过程被称为绝热节流过程。

根据稳定流动过程热力学第一定律：由于 $\delta q = dh + \delta w'$ ， $\delta q = 0$ ， $\delta w' = 0$ ，得 $dh = 0$ 。流体节流前后的焓值保持不变，因此这一过程也被称为等焓节流过程。

等焓节流后，流体的温度是否降低取决于此流体的热物理性质。其温度变化效应称为绝热节流效应，又称焦耳—汤姆逊效应。焦耳—汤姆逊效应定义为

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (1-41)$$

若 $\mu_{JT} > 0$ ，则称为降温效应。即通过节流后，流体压力降低，温度亦降低。

$\mu_{JT} \leq 0$ ，则节流后，温度并不降低。

(1) 对于理想气体，焓是温度的单值函数，等焓过程即等温过程，所以等焓节流后温度不变。

(2) 对于非理想气体，焓是压力和温度的函数。等焓降压过程中，温度升高、不变和降低三种情况均可能出现，取决于实际气体在此温度、压力区域的热力学性质。

由热力学微分方程可推导得出

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (1-42)$$

当 $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v > 0$ 时， $\left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_h > 0$ ，降压时，产生冷效应。

当 $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0$ 时， $\left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_h = 0$ ，降压时，无温度变化。

当 $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v < 0$ 时， $\left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_h < 0$ ，降压时，产生热效应。

在一定压力下，对应 $\mu_{JT} = 0$ 的温度被定义为转换温度。将转换温度和压力绘成工质的转换曲线，见图 1-3。表 1-1 列出了几种气体最高转换温度 $T'_{m\alpha}$ 和临界温度 T_c 对照表。

图 1-4 给出处于 p, T 的氦气绝热节流到 0.1MPa 所引起的温度变化积分效应

$$\Delta T = \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h dp \quad (1-43)$$