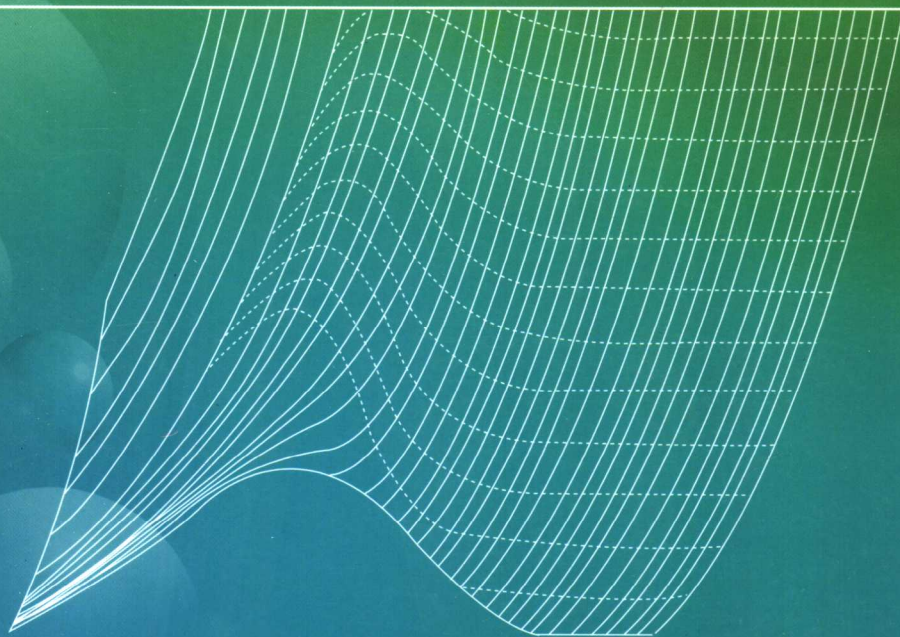




低温技术与设备丛书

低温流体 热物理性质

陈国邦 黄永华 包锐 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

低温技术与设备丛书

低温流体热物理性质

陈国邦 黄永华 包锐 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书介绍了16种低温流体的基本热物理性质及各自的状态方程,给出了每种低温流体的饱和热力学性质数据表、以压力划分的最新热力学性质数据表以及工程上常用的温熵图和压焓图等。书中具体参数包含了温度、压力、密度、焓、熵、定压比热容、定容比热容、声速、导数性质等热物理性质和黏度、热导率等输送性质。

本书可供从事制冷与低温工程、热物理工程、化学工程、低温物理等专业以及从事空间技术、超导技术、气体工业等的科研、设计、生产和管理的工程技术人员以及高等院校相关专业的师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

低温流体热物理性质 / 陈国邦等著. —北京: 国防工业出版社, 2006. 1

(低温技术与设备丛书)

ISBN 7-118-04001-0

I. 低... II. 陈... III. 低温-流体-热物理性质
IV. TQ021. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070155 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 32½ 900 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3000 册 定价: 60.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

《低温技术与设备丛书》编委会

总主编 陈国邦 王如竹 华泽钊

委 员 (按姓氏笔画)

王如竹 王惠龄 华泽钊 陈国邦

吴裕远 罗二仓 张 鹏

序

当今低温工程的应用领域包含了航空航天、高能物理、电子技术、机械系统、空间模拟、红外遥感、生物医学、食品加工、材料回收、过程工业等各个方面。可以说,低温技术已经渗透到了国民经济的许多领域。

低温技术的发展可以追溯到 1877 年,是 Cailletet 和 Pictet 液化了氧气。1879 年 Linde 创立了 Linde 公司,使得空气的液化和分离变成了产业,并在许多工业领域以及基础研究中获得了应用。

在此之前,一般工业气体的液化可以通过蒸气压缩式制冷来实现,而对于那些临界温度低于 273K 的气体,则在室温下不可能用蒸气压缩的方法使之冷凝。后来的研究发现,这些“永久性气体”需要采用具有预冷的气体绝热膨胀制冷,或者绝热放气制冷,或者气体多级节流等方法来实现液化。可见低温气体的液化制冷方法与普通制冷流体不同,但是低温流体与普通制冷工质之间并没有严格的分界线。根据第 13 届国际制冷大会(1971)的建议,将沸点低于 120K 左右的流体定义为低温流体。当然,获得低温需要消耗更多的功,要获得纯质的低温气体或液体(氮、氧、氢、氦等)需要专门的气体液化和分离技术,并涉及低温绝热问题。总之,低温的获得、保持和应用构成了低温系统的三个要素。

我国低温技术的发展已有 50 多年历史,它与我国的国防工业、航天技术、冶金工业及能源工业关系密切,发挥了重要作用。改革开放后,由于电子工业、化学工业等现代工业的需求,我国气体工业得到了飞速发展。最近几年则由于天然气资源的开发和利用,液化天然气工业得到了新的发展机遇。

国民经济和国防技术的需求,以及从事低温技术研究和应用的技术人员的明显增长,迫切需要相应的低温技术参考书籍,作为学校教材的补充或满足深入研究的向导。《低温技术与设备丛书》正是在这个背景下应运而生的,它包括了《低温流体热物理性质》、《氮-3 与氮-4 及其应用》、《热声制冷技术原理及应用》、《低温工业气体制取技术及应用》、《超导应用低温技术》等。可以看出,这些新书既是一般的低温原理与技术教材的深化,又是对现有低温图书的补缺。

应国防工业出版社之约,我们组织了这套丛书,并分别审查了有关书稿。书稿作者都是工作在低温技术与设备领域的研究人员,不乏资深教授和卓有成绩的青年学者,例如西安交通大学的吴裕远教授长期从事气体液化和分离的研究和教学工作,对国内外低温气体行业的发展有深刻的把握;上海交通大学的张鹏教授从事低温液氮研究近十年,深深懂得氮-3 和氮-4 的重要性的

规律性;中国科学院理化技术研究所的罗二仓研究员执着研究热声制冷多年,近年来在热声发动机及其与脉管制冷机结合制冷方面取得了一系列显著成绩;华中科技大学的王惠龄教授长期从事低温超导的相关理论基础及其实验技术工作,曾经在此领域发表了系列研究论文;浙江大学陈国邦教授长期从事低温制冷研究,在此过程中积累了低温流体热物理性质的大量数据,并形成了具有自己特色的低温流体热物理性质处理方法,使得大多数的低温流体热物理性质有案可查。在与低温流体相关的两本书中,浙江大学的黄永华博士等在数据整理以及模型化、图形化和数据化方面做了深入的工作,这些工作使得数据不再单调枯燥,并使查找、使用低温数据变得容易。

相信《低温技术与设备丛书》将为我国低温技术研究和设计人员提供不少方便,也会给我国低温领域的研究生和教师提供很多有价值的参考。诚然这些书不可能提供低温领域的所有信息,但是它们却为低温领域的广大读者提供了方便的工具。

《低温技术与设备丛书》编委会
2005年6月

前 言

低温流体的热物理性质是从事热物理工程、制冷与低温工程、材料与化学工程以及从事空间技术、超导技术和气体工业等领域的科研、设计和生产人员进行科学研究、流程计算和设备设计必不可少的基础数据,也是相关专业大学生和研究生在学习和科研过程中的必要参考。为了适应新世纪低温技术的快速发展和普遍应用,广大科研工作者、工程技术人员、学校师生急需有一本数据精确可靠、内容全面新颖、使用简捷方便的低温流体热物理性质数据和图表手册。

本书在简单介绍低温流体的基本性质和流体状态方程的基础上,给出了 16 种典型的低温流体热物理性质图表,包括饱和热物理性质数据表、以压力划分的热物理性质数据表以及工程上常用的温—焓图、压—焓图等。每种流体的数据表都给出温度、压力、密度、比焓、比熵、比定容热容、比定压热容、声速、普朗特数和一阶导数等热力学性质以及黏度和热导率两个重要传输性质。其中,氮-3 的数据和图表是我们近年研究成果的首次发表,这些数据已经得到有关权威单位和学者的认同,填补了国内外文献关于氮-3 图表的空缺,对于关心极低温物理现象和从事液氮温区低温制冷研究的低温工作者具有重要参考价值。特别值得指出的是,本书中列出的低温流体温—焓图、压—焓图等均为作者单位师生自己绘制,其质量完全可以与来自国外的热力图表相媲美。本书全部采用最新的 1990 温标和 SI 单位制,给出的数据资料反映了国内外的最新研究成果。

为了让读者明确手册中数据的精度及可靠度,我们给出了详尽的原始文献资料,以供查考。此外,在附录中还给出了常用数学插值方法和相应的计算机程序,以方便读者获取表中没有直接列出的状态点的数据。

本书得到了国家自然科学基金的资助。

本书由陈国邦主编,黄永华负责各低温流体物理性质数据的收集、计算和校核,包锐负责全书的章节、公式、参考文献编排及打印等工作。在撰写过程中,得到了浙江大学制冷与低温研究所陈光明教授、邱利民教授,甘智华副教授、金滔副教授等的支持和帮助;研究生赖碧萱、汪世清、寿琳、张晓峰和曹卫华等参加了书稿热物理性质数据的计算、数表制作和焓—焓图、压—焓图的计算机绘制工作,在此表示衷心感谢。

为方便读者,本书将有配套光盘出版,欢迎读者联系。

由于时间和水平的限制,书中谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

陈国邦 黄永华 包 锐
于浙江大学求是园
2005 年 6 月

主要符号表

符号	物 理 量	单 位	符号	物 理 量	单 位
A	亥姆霍兹自由能	J	R	气体常数	J/(kg · K)
a	比亥姆霍兹自由能	J/kg	S	熵	J/K
B	第二维里系数	m ³ /kg	s	比熵	J/(kg · K)
C	第三维里系数	m ⁶ /kg ²	T	温度	K
C_v	定容热容	J/K	U	内能	J
c_v	比定容热容	J/(kg · K)	u	比内能	J/kg
C_p	定压热容	J/K	v	比容(=1/ ρ)	m ³ /kg
c_p	比定压热容	J/(kg · K)	w	声速	m/s
D	第四维里系数	m ⁹ /kg ³	Y	统计权重	
G	吉布斯自由能	J	Z	压缩因子	
g	比吉布斯自由能	J/kg	α	无因次亥姆霍兹能 $\alpha = A/RT$	
H	焓	J	β	容积膨胀系数	1/K
h	比焓	J/kg	β_s	绝热压缩系数	1/MPa
i	基本方程中 δ 的指数		δ	对比密度($\delta = \rho/\rho_c$)	
j	基本方程中 τ 的指数		ρ	密度(=1/ v)	kg/m ³
k	等熵膨胀系数		τ	对比温度倒数($\tau = T_c/T$)	
k_r	等温膨胀系数		K_r	等温压缩系数	1/MPa
l	基本方程中指数项里 δ 的指数		γ	基本方程指数项中 δ 的乘子	
m	基本方程的项数		μ_J	焦耳—汤姆逊系数	K/MPa
N	基本方程中的系数		ω	偏心因子	
P	压力	MPa	λ	热导率	W/(m · K)
P_r	普朗特数		μ	黏度	Pa · s
注：下标 c 表示临界点性质； 下标 k 表示基本方程项中的参考指数(序号)					

目 录

第一章 低温流体热物理性质的热力学基础	1	4.3 标准氢	82
1.1 热力学定律	1	4.4 仲氢	102
1.2 基本热力学关系式	1	4.5 氖	124
1.3 特性函数	2	4.6 氦	151
1.4 麦克斯韦关系	2	4.7 氮	190
1.5 常用热力学参量的定义	2	4.8 空气	231
1.6 简明低温流体热物理性质总表	3	4.9 一氧化碳	259
第二章 低温流体的状态方程	6	4.10 氟	285
2.1 压力显式状态方程	6	4.11 氙	307
2.2 多常数方程	7	4.12 氧	345
2.3 基本状态方程	8	4.13 甲烷	380
2.4 混合气体的状态方程	10	4.14 氦	408
第三章 低温流体的热物理性质计算	14	4.15 氙	441
3.1 物理性质数据表	14	4.16 乙烷	473
3.2 压—焓图和温—熵图	18	附录1 常用数学插值法及程序	498
第四章 低温流体的热力学性质表和图	19	附录1.1 数学插值方法	498
4.1 氮-4	19	附录1.2 二元拉格朗日插值 ...	501
4.2 氮-3	59	附录2 常用热物理常数及单位换算表	505
		附表2-1 常用热物理常数	505
		附表2-2 单位换算	505
		参考文献	510

第一章 低温流体热物理性质的热力学基础

1.1 热力学定律

热力学第一定律即能量守恒定律,描述热过程能量在量上的守恒为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

式中 ΔU 为系统的能量变化, U 称为内能。式(1-1)写成微分形式为

$$dU = \partial Q - \partial W \quad (1-2)$$

热力学第二定律描述能量质的贬值,引入熵 S 的概念。可逆过程熵的定义为

$$dS = \partial Q/T \quad (1-3)$$

1.2 基本热力学关系式

联立式(1-1)~式(1-3)可以得到以下重要关系式:

$$dU = TdS - PdV \quad (1-4)$$

式(1-4)直接由热力学定律导出,表达了热力学基本定律对系统平衡态参数关系的限制,是推导其他热力学关系式的基本依据,称为基本热力学关系式。

除熵之外,另一个重要热力学状态性质焓 H 定义为

$$H = U + PV \quad (1-5)$$

对式(1-5)微分可得

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1-6)$$

代入式(1-4)得到

$$dH = TdS + VdP \quad (1-7)$$

用上面的推导方法,结合自由能(又称亥姆霍兹能) A 的定义式为

$$A = U - TS \quad (1-8)$$

可得

$$dA = -SdT - PdV \quad (1-9)$$

同样,结合自由焓(又称吉布斯自由能) G 的定义式为

$$G = H - TS \quad (1-10)$$

可得

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-11)$$

式(1-7)、式(1-9)和式(1-11)是基本热力学关系式(1-4)用各组合参数(焓 H 、自由能 A 、自由焓 G)表达的其他形式。

1.3 特性函数

基本热力学关系式(1-4)、式(1-7)、式(1-9)和式(1-11),分别是以特定参数为独立变量的状态函数 $S(U, V)$ 、 $U(S, V)$ 、 $H(S, P)$ 、 $A(T, V)$ 、 $G(T, P)$ 的全微分表达式。这些函数的两个偏导数各给出一个状态函数,称为特性函数,具体依次如下:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1-12) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (1-13)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (1-14) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (1-15)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1-16) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1-17)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-18) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-19)$$

1.4 麦克斯韦关系

对基本热力学关系式(1-4)、式(1-7)、式(1-9)和式(1-11)应用全微分条件,可得到著名的麦克斯韦关系。麦克斯韦关系关联了压力、比容、温度和熵4个热力学基本参数,是推导热力学表达式最有用的关系式。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (1-20) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (1-21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (1-22) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (1-23)$$

1.5 常用热力学参量的定义

1. 定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1-24)$$

2. 定压热容

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1-25)$$

3. 等温压缩系数

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1-26)$$

4. 绝热压缩系数

$$\beta_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s \quad (1-27)$$

5. 热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1-28)$$

6. 焦耳—汤姆逊系数

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (1-29)$$

7. 内能方程

第一内能方程

$$dU = C_V dT - \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV \quad (1-30)$$

第二内能方程

$$dU = \left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT - \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \quad (1-31)$$

第三内能方程

$$dU = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P \right] dV \quad (1-32)$$

8. 焓方程

第一焓方程

$$dH = \left[C_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (1-33)$$

第二焓方程

$$dH = C_P dT - \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (1-34)$$

第三焓方程

$$dH = \left[V + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \right] dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (1-35)$$

9. 熵方程

第一熵方程

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (1-36)$$

第二熵方程

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (1-37)$$

第三熵方程

$$dS = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (1-38)$$

1.6 简明低温流体热物理性质总表

表 1-1 给出若干低温流体的简明热物理性质的典型数据, 以方便读者快速查阅。

表 1-1 低温流体物理性质表

名称	化学式	相对分子质量 M_r	密度 ^① $\rho/[\text{kg}/\text{m}^3]$	比重 (空气 =1)	摩尔体积 ^① V_m /(L/mol)	气体常数 $R/(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$	临界点			熔点		正常沸点				三相点			比热容 ^②			气体热 导率 ^① $\lambda/[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	气体动力 黏度 ^① $\eta/[\text{Pa}\cdot\text{s}]$	
							临界温度 T_c/K	临界压力 P_c/MPa	临界密度 $\rho_c/[\text{kg}/\text{m}^3]$	熔点 温度 T_{melt}/K	熔化热 /[kJ/kg]	沸点温度 T_b/K	汽化热 $\gamma/[\text{kJ}/\text{kg}]$	液体密度 /[kg/m ³]	气体 密度 /[kg/m ³]	温度 T/K	压力 P/MPa	固体 密度 /[kg/m ³]	液体 密度 /[kg/m ³]	气体定 压比热 容 C_p	气体定 容比热 容 C_v			气体绝 热指数 $\kappa=C_p/C_v$
空气 Air	混合物	28.96	1.2928	1	22.4	287.14	132.45	3.774	316.6	59.15	—	78.67	207.34	875.15	4.561	60.15	—	—	1.007	0.72	1.399	0.02433	17.26×10^{-6}	
氩 Argon	Ar	39.948	1.784	1.38	22.39	208.128	150.687	4.863	535.599	84	26.534	87.302	161.138	1395.4	5.774	83.8058	0.06889	1623	1416.8	0.52161	0.3124	1.6697	0.016373	20.956×10^{-6}
一氧化碳 Carbon monoxide	CO	28.0106	1.2505	0.9674	22.399	296.85	132.86	3.4935	303.91	68.15	29.89	81.64	215.83	793.213	4.361	68.127	0.01545	929	849.67	1.042	0.7436	1.4014	0.02474	16.515×10^{-6}
氘 Deuterium	D ₂	4.0282	0.1796	0.13893	22.43	2064.024	38.34	1.6653	69.8	18.7	49.195	23.3097	322.216	163.835	2.105	18.71	0.019457	196.7	174.72	7.2511	5.1862	1.3982	0.122	11.8×10^{-6}
乙烷 Ethane	C ₂ H ₆	30.07	1.3551	1.0483	22.19	276.498	305.33	4.8718	206.581	89.85	95.195	184.552	489.465	543.967	2.053	90.352	1.1309×10^{-6}	698	651.45	1.7382	1.4522	1.1969	0.01795	8.613×10^{-6}
氟 Fluorine	F ₂	37.9968	1.6963	1.3122	22.399	218.88	144.41	5.1724	592.86	50.15	13.45	85.037	173.366	1501.8	5.6413	53.481	—	1907	1875	0.8224	0.6027	1.3646	0.02559	21.87×10^{-6}
氦-3 Helium-3	He ³	3.016	0.1345	0.104	22.42	2756.731	3.3162	0.11466	41.191	0.32	8.089	3.1968	6.817	57.361	25.026	—	—	—	—	—	—	1.64	—	—
氦-4 Helium-4	He ⁴	4.0026	0.17849	0.1381	22.425	2077.225	5.1953	0.22746	69.641	1.55	5.715	4.23	20.752	124.73	16.757	—	—	—	—	5.193	3.116	1.6665	0.1462	18.695×10^{-6}
氪 Krypton	Kr	83.798	3.749	2.9	22.35	99.218	209.48	5.525	909.208	116.2	19.551	119.735	107.054	2416.61	8.818	115.27	0.0735	2900	2446.7	0.24926	0.14904	1.6724	0.00864	23.22×10^{-6}

(续)

名称	化学式	相对分子质量 M_r	密度① $\rho/[\text{kg}/\text{m}^3]$	比重 (空气=1)	摩尔体积① $V_m/(\text{L}/\text{mol})$	气体常数 $R/(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$	临界点			熔点		正常沸点				三相点			比热容②			气体热导率① $\lambda/[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	气体动力黏度① $\eta/[\text{Pa}\cdot\text{s}]$	
							临界温度 T_c/K	临界压力 P_c/MPa	临界密度 $\rho_c/[\text{kg}/\text{m}^3]$	熔点 温度 T_{melt}/K	熔化热 $/[\text{kJ}/\text{kg}]$	沸点温度 $/T_b/\text{K}$	汽化热 $\gamma/[\text{kJ}/\text{kg}]$	液体密度 $/[\text{kg}/\text{m}^3]$	气体密度 $/[\text{kg}/\text{m}^3]$	温度 T/K	压力 P/MPa	固体密度 $/[\text{kg}/\text{m}^3]$	液体密度 $/[\text{kg}/\text{m}^3]$	气体定压比热容 C_p	气体定容比热容 C_v			气体绝热指数 $\kappa=C_p/C_v$
甲烷 Methane	CH_4	16.043	0.7175	0.555	22.36	518.251	190.564	4.5992	162.658	90.65	58.189	111.667	510.828	422.356	1.816	90.6941	0.01696	—	451.48	2.2206	1.6973	1.3083	0.03093	10.366×10^{-6}
氖 Neon	Ne	20.179	0.8998	0.696	22.42	412.027	44.4918	2.6786	481.915	24.57	15.994	27.104	85.7524	1206.96	9.577	24.562	0.04346	1442	1252.3	1.0304	0.61814	1.6669	0.045412	29.385×10^{-6}
氮 Nitrogen	N_2	28.0134	1.2504	0.9673	22.4	296.797	126.192	3.3958	313.3	63.29	25.703	77.355	199.176	806.084	4.612	63.151	0.01252	947	867.22	1.0413	0.7431	1.4014	0.024	16.673×10^{-6}
氧 Oxygen	O_2	31.9988	1.429	1.1054	22.39	259.832	154.581	5.043	436.144	54.75	13.917	90.1878	213.056	1141.17	4.467	54.361	0.000146	1370	1306.1	0.91895	0.65772	1.3972	0.024486	19.055×10^{-6}
正氢 O-Hydrogen	$\text{O}-\text{H}_2$	2.016	0.08988	0.06953	22.43	4124.3	33.19	1.315	30.1181	13.947	58.197	20.39	445.443	70.797	1.339	13.957	0.0077031	86.79	76.903	14.286	10.16	1.4061	0.17258	8.397×10^{-6}
仲氢 P-Hydrogen	$\text{P}-\text{H}_2$	2.016	0.08988	0.06953	22.43	4124.3	32.938	1.28377	30.407	13.834		20.277		70.798	1.395	13.801	0.007042			14.859	10.733	1.3844		
氙 Xenon	Xe	131.293	5.898	4.5625	22.26	63.326	289.733	5.842	1102.86	161.65	17.619	165.05	95.5863	2942	10.009	161.4	0.081748	3540	2966.2	0.16019	0.095476	1.6778	0.00511	21.216×10^{-6}

① (在0℃及101.325 kPa下); ② (在25℃及101.325 kPa下)

① (在0℃及101.325 kPa下); ② (在25℃及101.325 kPa下)

第二章 低温流体的状态方程

2.1 压力显式状态方程

常见的压力显式状态方程有理想气体状态方程、范德瓦尔方程、Redlich - Kwong 方程(R - K 方程)、Peng - Robinson 方程(P - R 方程)和 Benedict - Webb - Rubin 方程(BWR 方程)等。本书只介绍和低温流体紧密相关的几种。

所有的状态方程都来源于理想气体状态方程

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

式中: P 为气体压力; v 为气体的摩尔体积; T 为绝对温度; R 为通用气体常数。

应用理想气体状态方程时须注意: ① 通用气体常数 R 的单位必须和 P, v, T 的单位相适应; ② 压力是绝对压力; ③ 温度是绝对温度。

理想气体方程式具有一定的局限性, 没有一种真实气体能在宽范围内服从该方程。一般单原子气体比较能符合该方程。气体分子越复杂, 偏差也就越大; 离开临界点越远, 压力越低, 越符合该方程。在高压下, 因为误差很大, 不能使用该方程, 必须应用实际气体状态方程。

本书按照压力显示的实际气体方程中常数的数量和方程提出的先后顺序来介绍。

首先介绍立方型方程(二常数半经验方程)。

一、范德瓦尔方程

要推算并关联高密度下气体和液体的容积性质, 就要用到经验或半经验状态方程。至今已提出过几百个状态方程, 这些方程包含与气体性质有关的两个以上的常数项。其中范德瓦尔方程^[1]是第一个有实用意义的状态方程, 该方程推动了对气体的 P, v, T 关系的理论和实验研究。它从分子间有相互作用力和分子总是占有容积出发, 对理想气体方程进行了修正, 得出以下形式:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-2)$$

式中: a 和 b 为两个与气体种类有关的常数, a 反映了分子相互吸引的强度; b 表示分子不能自由活动的空间, 和分子本身占有容积相关。 a 和 b 的值可以通过对物质 P, v, T 实验数据的拟合而确定, 也可以根据状态方程在临界点的数学特征推算得到, 即

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2-3)$$

式中: T_c, P_c 分别为临界温度和临界压力; R 为气体常数。

当 $T \rightarrow \infty$ 或 $p \rightarrow 0$ 时, 范德瓦尔方程就退化为理想气体方程。一般情况下, 该方程是 v 的三次方程, 在临界点处, v 有三个相等的实根; $T > T_c$ 时, v 有一个实根和两个虚根; 在 $T < T_c$ 的两相区 v 有三个不相等的实根, 也就是从范德瓦尔方程得出的等温线形状和实验结果明显不符合。因而, 原则上它只能适用于单纯的气相和液相, 而且在临界点附近也是不够准确的。与理想气体方程相似, 只有当压力较低时才比较准确。

虽然范德瓦尔方程从提出至今已经 100 多年了, 但是它所提出的物理模型对于后来发展起来的更加精确的状态方程具有重要的指导意义。

二、R-K 方程

R-K 方程^[2]是从范德瓦尔方程衍生出来的典型二常数状态方程,它考虑了温度对分子间相互作用力的影响,其原型为

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(T)}{v(v+b)}, f(T) = T^{-0.5} \quad (2-4)$$

式中的常数 a , b 为各种物质所固有的数值,最好直接从实验数据用最小二乘法拟合求得,但在缺乏这些数据时,仍可根据临界点参数的数据来确定,其关系式如下:

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5}/P_c, b = 0.08664RT_c/P_c \quad (2-5)$$

R-K 方程相对于范德瓦尔方程有所改进,它用于计算非极性或者轻微极性方程,甚至少数极性物质的 P, v, T , 所得的结果都比较满意。该方程适用密度可略超过临界密度 ρ_c 的一半。当 $T > T_c$ 时,即使压力很高也能获得很好的结果。用于推算气相容积,一般误差不会超过 5%,在临界点附近误差会增大。但该方程对饱和和汽相密度的计算效果较差。

三、R-K-S 方程

为了提高 R-K 方程式的计算精度,特别是提高用于计算气液相平衡时的精度,许多研究者对方程进行了改进,其中比较成功的有 Soave 的修正式,称为 Redlich-Kwong-Soave 方程(R-K-S 方程)^[3]。考虑到原 R-K 方程未能准确反映温度的影响,将式(2-4)中采用的 a 和 $f(T)$ 修改为

$$f(T) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2, T_r = T/T_c \quad (2-6)$$

该方程中, $a = 0.42748R^2T_c^2/P_c$, b 的表达式不变。式(2-6)中 ω 为偏心因子,表示分子的偏心程度或非球形程度。因此,对于单原子气体 $\omega = 0$,对于甲烷,它仍然非常小。使用偏心因子的关联式只限制应用于正常流体,对于 H_2 、He、Ne 等量子流体及强极性或非键类流体,不适用。

四、P-R 方程

P-R 方程^[4]是 R-K 方程的另一种修正式,它考虑分子吸引力项的关系式较 R-K 方程复杂,具体形式为

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2-7)$$

$$f(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad (2-8)$$

$$a = 0.45727R^2T_c^2/P_c, b = 0.0778RT_c/P_c \quad (2-9)$$

P-R 方程既适用于气相,也适用于液相,计算气相容积的精度与 R-K-S 方程相当,但在液相及临界区的精度高于 R-K-S 方程。P-R 方程使用了偏心因子,和 R-K-S 方程一样,不适用于量子气体及强极性气体,比如 He, H_2 和 NH_3 等。

总之,以上 4 个二常数方程是最基本的二常数方程,同时它们也都适用于某些低温流体。还有其他的二常数方程没有列出,读者可以参考相关的书籍。所有这类方程(立方型方程)都具有简单的结构形式,在实际应用中,如仿真和优化工业过程时使用非常方便、速度快捷。但它们也有一个共同的缺点,在满足一定精度要求的前提下,适用范围相对狭窄。工程人员在设计热力系统时,应该在计算速度和精度之间权衡。

2.2 多常数方程

1. 维里方程

这里我们把维里方程(The Virial Equation of State)^[5~7]归入多常数方程。1901 年提出的维里方程从热力学动能理论发展而来,是理想气体方程对密度或者比容的无穷幂级数展开:

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \cdots \quad \text{或者} \quad \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots \quad (2-10)$$

式中: B, C, D 等分别称为第二、第三、第四维里系数, 以此类推, 它们仅是温度的函数。维里系数可以通过微观热力学, 特别是分子之间的势能函数模型来计算, 但是至今没有通用的和精度足够高的函数。通常应用第二和第三维里系数来描述密度低于临界密度一半的气体性质时就已具有足够的精度。更高的维里系数一般通过实验很难获得。因此该方程不可能应用于非常宽的温度、密度或压力范围, 特别是跨越不同相区的情况。

需要指出的是, 工程上计算低密度或低压力气体时, 一般采用以上维里方程的二阶截断式, 即

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + B\rho \quad (2-11)$$

因此, 各种书籍中给出的第二维里系数, 如果没有作特别说明, 通常指的都是截断式的第二维里系数。

2. B-B 方程

1928 年 Beattie 和 Bridgeman^[8] 提出了著名的五常数 B-B 方程为

$$P = RT(1 - \varepsilon)\rho(1 + B\rho) - A\rho^2 \quad (2-12)$$

式中: $B = B_0(1 - b\rho)$, $A = A_0(1 - a\rho)$, $\varepsilon = c\rho/T^3$ 。

式(2-12)的形式由理论分析得到, 常数 A_0, B_0, a, b, c 通过实验数据拟合得到。B-B 方程适用于流体的气相, 一般是用于 $v > 2v_c$ 的情况, 在临界点附近不够准确。

3. BWR 方程

1940 年提出的 BWR^[9] 方程属于完全的经验状态方程, 表达式如下:

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (2-13)$$

BWR 方程具有 8 个常数, 即 $B_0, A_0, C_0, b, a, c, \alpha$ 和 γ 。这个方程最先是根据拟合轻烃的实验数据而导出的, 应用于烃类气体及非极性和轻微极性气体时具有较高的准确度。当 $\rho < 1.8\rho_c$ 时, 用 BWR 方程计算这些气体压力的最大偏差为 1.75%, 平均偏差 0.35%。该方程还可以用于计算纯物质的蒸气压及相平衡特性, 也可以用于液相。后来进一步修正的 BWRS 方程有 11 个常数, 应用范围得到扩大, 在对比温度 $T_r = 0.3$, 对比密度高达 3 倍临界密度时仍然适用。对于推算如 CO_2 和 N_2 等气体的容积, 误差范围在 0.5% ~ 2% 之间。文献[10]给出了氢、氮、氧、氩、甲烷和乙烷等部分低温流体的 BWR 常数, 可供使用。

还有其他各种压力显式的状态方程, 比如我国学者侯虞钧教授和马丁提出的 M-H 方程等, 本书给出的这些例子是对曾经用于低温流体(特别是纯质)的状态方程的回顾。

2.3 基本状态方程

以上压力显式的状态方程包含了明确和直观的 $P-\rho-T$ 状态信息。但是, 当利用该方程进行其他热力学性质如焓、熵的推导时, 就需要进行积分。式(2-14) ~ 式(2-17)给出了利用 $P-\rho-T$ 三个参量推导定容比热容、焓、熵的表达式为

$$C_v = C_p^0 - R - \int_0^\rho \left[\frac{T}{\rho^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho \right] d\rho \quad (2-14)$$

$$H = H_{T_0}^0 + C_p^0(T - T_0) + (Z - 1)RT + \int_0^\rho \left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] d\rho \quad (2-15)$$