溴化锂水溶液物性参数表达式

中国科学院广州能源研究所　陈伟康　夏文慧

摘要

本文用线性回归分析的方法，将“国产溴化锂水溶液物性图表集”中给出的物性参数实测值整理成数学表达式。

引言

为了较方便地在计算机上处理试验数据和进行溴化锂吸收式制冷机的优化设计计算，需将溴化锂水溶液（LiBr-H_2O）的物性参数公式化。目前国内通用的物性参数为“国产溴化锂水溶液物性图表集”，应用其实测数据表，采用回归分析的方法，可以归纳出比重 d，浓度 x，粘度 η，热传导系数 K，表面张力系数 σ 等物性参数的表达式。

在一些文献里，可以找到比热 C_p，热焓 H 与溶液温度 t、浓度 x 的关系式，即 $C_p = C_p(t, x)$，$H = H(t, x)$。同时，溶液的平衡方程可以表示为：$t = f(p, x)$，这里 p 是溶液的平衡压力 P。所以，测出溶液的平衡压力 P 温度 t 和比重 d，就能推算出各物性参数。

一、多元线性回归分析的基本原理和计算步骤

若随机变量 Y 随自变量 x_1，x_2，…，x_n 变化且存在线性组合的相关关系，则可以采用一定的方法对 m 组观测数据（x_{it}，x_{2t}，…，x_{nt}）$_{t=1,2,\dots,m}$ 进行处理，寻找 Y 与 x_1，x_2，…，x_n 的关系式。用最小二乘法进行线性回归分析是最古老的也是最简便的方法之一。具体计算方法如下：

记 $Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_n x_n$　（1）

将 m 组观测数据（x_1，x_2，…，x_n）代入（1）式，可以得到 m 个 Y 的计算值，记为 $\hat{Y}$，用这 m 个计算值与 Y 的 m 个观测值求差的平方和，并使之最小，来确定 a_0，a_1，a_2，…，a_n 各个系数，这就是最小二乘法，而 a_0，a_1，a_2，…，a_n 叫做回归系数。

用数学式子表示如下：

$$Q = \sum_{t=1}^{m} (Y_t - \hat{Y}_t)^2$$

$$= \sum_{t=1}^{m} [Y_t - (a_0 + a_1 x_{1t} + \cdots + a_n x_{nt})]^2$$

$$= \min \qquad (2)$$

由数学分析的极值原理可知：若使 a_j 满足下列方程组：

$$\frac{\partial Q}{\partial a_j} = 0 \qquad j = 0, 1, 2, \dots, n \qquad (3)$$

则 a_j 就是使 Q 最小的各个回归系数。

由 $\frac{\partial Q}{\partial a_0} = 0$ 可以得到：

$$\sum_{t=1}^{m} [Y_t - (a_0 + a_1 x_{1t} + a_2 x_{2t} + \cdots + a_n x_{nt})] = 0$$

This paper was published in September 1987 No.3, Refrigeration, Guangzhou, China, page 15-20

即 $a_0=\overline{Y}-(a_1\overline{x_1}+a_2\overline{x_2}+\cdots+a_n\overline{x_n})$

$$=\overline{Y}-\sum_{j=1}^{n}a_j\overline{x_j} \qquad (4)$$

式中：$\overline{Y}=\frac{1}{m}\sum_{t=1}^{m}Y_t$

$\overline{x_j}=\frac{1}{m}\sum_{t=1}^{m}x_{jt}$ j ＝１，２，…, n

将式（４）代入式（２）得：

$$Q=\sum_{t=1}^{m}[Y_t-\overline{Y}-\sum_{j=1}^{n}a_j(x_{jt}-\overline{x_j})]^2$$

将上式代入式（３），且取ｊ＝１，２，…, n 就可以得到 n 个联立方程组：

$$\sum_{t=1}^{m}\{[Y_t-\overline{Y}-\sum_{j-1}^{n}a_j(x_{jt}-\overline{x_j})][-\sum_{j=1}^{n}(x_{jt}-\overline{x_j})]\}=0$$

整理后得到：

$$\sum_{j=1}^{n}[\sum_{t=1}^{m}(x_{jt}-\overline{x_j})(x_{it}-\overline{x_i})]a_j$$

$$=\sum_{t=1}^{m}(Y_t-\overline{Y})(x_{jt}-\overline{x_i}) \qquad (5)$$

其中：ｉ＝１，２，…，ｎ

这个方程组称为“正则方程”或“法方程”。通过解此线性方程组就可以将ａｊ求出，而ａ０可以通过式（４）求出。

把式（５）写得直观一点：

$$\begin{cases}A_{11}a_1+A_{12}a_2+\cdots+A_{1n}a_n=A_{1y}\\ A_{21}a_1+A_{22}a_2+\cdots+A_{2n}a_n=A_{2y}\\ \cdots\cdots\\ A_{n1}a_1+A_{n2}a_2+\cdots+A_{nn}a_n=A_{ny}\end{cases} \qquad (6)$$

上式中：

$$A_{ij}=\sum_{t=1}^{m}(x_{jt}-\overline{x_j})(x_{it}-\overline{x_i})$$

$$=\sum_{t=1}^{m}x_{it}x_{jt}-\frac{1}{m}[\sum_{t=1}^{m}x_{jt}]\bullet[\sum_{t=1}^{m}x_{it}]$$

$$A_{iy}=\sum_{t=1}^{m}(Y_t-\overline{Y})(x_{it}-\overline{x_i})$$

$$=\sum_{t=1}^{m}Y_tx_{it}-\frac{1}{m}[\sum_{t=1}^{m}x_{it}]\bullet[\sum_{t=1}^{m}Y_t]$$

二、检验回归分析的几个统计量

为了估计以上回归分析得到的系数ａｊ的可靠程度，要进行方差分析，对Ｙ的残差平方和Ｑ，回归平方和Ｕ，剩余标准差Ｓ和相关系数Ｒ进行统计计算。

残差平方和：$Q=\sum_{t=1}^{m}(Y_t-\hat{Y}_t)^2$

回归平方和：$U=\sum_{t=1}^{m}(\hat{Y}_t-\overline{Y})^2$

Ｕ和Ｑ的比值越大则表示Ｙ与这些自变量的线性关系越密切，回归出来的规律性越强，回归出来的结果可信程度越高。

剩余标准差：$S=\sqrt{\frac{Q}{m-n-1}}$

Ｓ可以看作是排除了ｘｉ对Ｙ的线性影响以后（或者说当ｘｉ取固定值时）衡量Ｙ值随机波动大小的一个估计值。根据正态分布的性质，对于固定的ｘｉ值，Ｙ的取值是以$\hat{Y}_0$为中心而对称分布的。越靠近$\hat{Y}_0$的地方出现的机会越大，而离$\hat{Y}_0$较远的地方出现的机会就越小，且与剩余标准差之间有如下的关系：

落在$\hat{Y}_0$±0.5S 的概率为 0.38
落在$\hat{Y}_0$±S 的概率为 0.68
落在$\hat{Y}_0$±2S 的概率为 0.95
落在$\hat{Y}_0$±3S 的概率为 0.997

由此可见Ｓ越小，从回归方程计算Ｙ就越精确。因此Ｓ是预报精度的标志，在实际使用中只要比较Ｓ值与

允许的偏差就行。S 是检验一个回归是否有效的极其重要的标志。

处理溴化锂水溶液物性参数时，我们认为测量值是正态分布的，测量值与真实值Y的误差$\varepsilon = |Y_t - Y|$也是随机变量。在这里各统计量表示了测量值Y_t的统计特征。

相关系数

$$R = \sqrt{\frac{U}{S_{yy}}} = \sqrt{\frac{S_{yy} - Q}{S_{yy}}} = \sqrt{1 - \frac{Q}{S_{yy}}}$$

式中 $S_{yy} = Q + U = \sum_{t=1}^{m}(Y_t - \overline{Y})^2$

$$= \sum_{t=1}^{m} Y_t^2 - \frac{1}{m}[\sum_{t=1}^{m} Y_t]^2$$ 称为离差平方和。

由R的定义可知，R^2实质上是Y的回归平方和U与Y的离差平方和S_{yy}的比值，这个比值的大小表示了Y与x_1，x_2，…，x_n的线性关系的密切程度。

显然$0 \leqslant R \leqslant 1$，R越接近1，表明Y与$x_1$，$x_2$，…，$x_n$的线性关系越密切。我们用R进行显著性检验，若$R>0.99$，则认为Y与$x_1$，$x_2$，…，$x_n$存在的线性关系是真实的，可靠的。

当然，可以提高检验标准，寻求更确切的表达式，不过，这对工程计算显得太繁杂了。

三、对溴化锂水溶液几个物性参数的处理方法

溴化锂水溶液的物性参数可以表示为溶液温度 t，浓度 x 的函数，即 Y=Y(t, x)，但 Y=Y(t, x) 一般来说并不是简单的线性组合关系。计算结果将表明，它们之间的关系是多项式的曲线关系，换句话，我们可以用 t 、 x 的复合多项式来逼近物性参数表达式，一般地，物性参数可以表示为多项式：

$$Y = \sum_{k=0}^{B} a_k t^{m(k)} x^{n(k)} = a_0 + a_1 t^{m1} x^{n1} + \cdots + a_B t^{mB} x^{nB}$$

作变量置换：$u_k = t^{m(k)} x^{n(k)}$

则 $Y = \sum_{k=0}^{B} a_k u_k$

进行线性回归分析。对于参考资料［1］中表1－1，表1－3，表5，表6 所提供的数据，不同的物性采用不同的变量置换方式。计算热传导系数时则使用本文中表 2 提供的数据。回归分析的结果如本文中表1。

表 1 中最大相对误差

$$\varepsilon_{\max} = \max\left|\frac{Y_t - \hat{Y}_t}{Y_t}\right|$$

表 3 是取温度 t ＝５０，７０°C 时几组用得到的表达式计算值与实测值的比较，从表中可以看出计算的结果是满意的。

表 2　国产溴化锂水溶液的导热系数K（t，x）

浓度	温度 t°C				
x %	0	25	50	75	100
20	0.43	0.47	0.49	0.52	0.53
40	0.39	0.42	0.44	0.46	0.47
50	/	0.39	0.42	0.44	0.45
60	/	0.37	0.39	0.41	0.43
65	/	/	0.37	0.39	0.41

单位：Kcal/m • hr • °C

This paper was published in September 1987 No.3, Refrigeration, Guangzhou, China, page 15-20

表 1 计算结果

物性	表达式	系数	相关系数 R	剩余标准差 S	最大相对误差 ε_{max}	备注
比重 d(t, x)	$d(t,x)=a_0+a_1t+a_2t^{1.2}+a_3t^{1.5}+a_4x+a_5x^{1.2}+a_6x^{1.5}$	$a_0=1.637442$ $a_1=-2.725975\text{x}10^{-3}$ $a_2=1.358832\text{x}10^{-3}$ $a_3=-1.319372\text{x}10^{-4}$ $a_4=-3.747908\text{x}10^{-2}$ $a_5=-1.078937\text{x}10^{-3}$ $a_6=5.379461\text{x}10^{-3}$	0.9996214	0.004	0.008	由程序 YT.BAS 计算出来 10ºC≤t≤130ºC 40%≤x≤69%
浓度 x(t, d)	$x(t,d)=a_0+a_1t+a_2t^2+a_3t^3+a_4d+a_5d^2+a_6d^3$	$a_0=-54.26707$ $a_1=3.609289\text{x}10^{-2}$ $a_2=2.807792\text{x}10^{-6}$ $a_3=-1.551979\text{x}10^{-7}$ $a_4=24.60376$ $a_5=60.99763$ $a_6=-21.54662$	0.9999844	0.048	0.008	YT2.BAS 10ºC≤t≤130ºC 1.337≤d≤1.913
导热系数 k(t, x)	$k(t,x)=a_0+a_1t+a_2t^2+a_3t^3+a_4x+a_5x^2+a_6x^3$	$a_0=0.5218988$ $a_1=1.412948\text{x}10^{-3}$ $a_2=-6.741987\text{x}10^{-6}$ $a_3=1.729977\text{x}10^{-8}$ $a_4=-5.514559\text{x}10^{-3}$ $a_5=7.640728\text{x}10^{-5}$ $a_6=-6.098338\text{x}10^{-7}$	0.9955511	0.005	0.017	YT4.BAS 0ºC≤t≤100ºC 20%≤x≤65%
粘度 η(t, x)	$\eta(t,x)=\sum_{n=0}^{4}A_nx_n+t\sum_{n=0}^{4}B_nx_n+t^2\sum_{n=0}^{4}C_nx_n$	$A_0=1.704152$ $B_0=-5.783394\text{x}10^{-2}$ $C_0=-1.105483\text{x}10^{-4}$ $A_1=0.1084067$ $B_1=4.951459\text{x}10^{-4}$ $C_1=5.288185\text{x}10^{-6}$ $A_2=-2.735067\text{x}10^{-3}$ $B_2=7.123706\text{x}10^{-5}$ $C_2=-2.111622\text{x}10^{-7}$ $A_3=-5.659458\text{x}10^{-5}$ $B_3=-1.907971\text{x}10^{-6}$ $C_3=8.204797\text{x}10^{-9}$ $A_4=1.9218\text{x}10^{-6}$ $B_4=2.24932\text{x}10^{-9}$ $C_4=-4.476927\text{x}10^{-11}$	0.9948549	0.17	0.04	YT5.BAS 10ºC≤t≤130ºC 40%≤x≤68%
表面张力系数 σ(t, x)	$\sigma(t,x)=a_0+a_1t+a_2t^2+a_3t^3+a_4x+a_5x^2+a_6x^3$	$a_0=49.48395$ $a_1=-1.462354$ $a_2=6.750326\text{x}10^{-4}$ $a_3=-2.023934\text{x}10^{-6}$ $a_4=1.750322$ $a_5=-3.078061\text{x}10^{-2}$ $a_6=2.477215\text{x}10^{-4}$	0.9991239	0.200	0.009	YT4A.BAS 25ºC≤t≤130ºC 40%≤x≤70%

表 3 t=50, 70ºC 时实测值与表达式计算值比较

浓度 x %	比重 d(t, x)				导热系数 k(t, x)				粘度系数 η(t, x)			
	实测值		计算值		实测值		计算值		实测值		计算值	
	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC
40	1.369	1.359	1.366	1.363	0.44	0.456	0.44	0.456	1.288	0.982	1.382	0.991
50	1.516	1.504	1.517	1.502	0.42	0.436	0.417	0.432	2.116	1.598	2.195	1.498
60	1.704	1.693	1.705	1.696	0.39	0.406	0.390	0.406	4.673	3.318	4.930	3.370

浓度 x %	表面张力系数 σ(t, x)				浓度 x(t, d)				备 注
	实测值		计算值		实测值		计算值		
	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	50ºC	70ºC	
40	80.4	79.2	80.3	78.5	40	40	40.2	40.1	x(t, d 实测值)
50	85.2	83.5	85.2	83.4	50	50	49.9	49.9	x(t, d 实测值)
60	91.2	89.6	91.4	89.6	60	60	59.95	60.1	x(t, d 实测值)

注：实测值就是文献［１］和表 2 给出的值。

以上涉及物理量的单位为：

温度 t －ºC

浓度 x －每百公斤溶液含ＬｉＢｒ的公斤数

比重 d －ｋｇ／ｌ

导热系数 k －ｋｃａｌ／m·ｈｒ·ºC

表面张力系数 σ －达因／厘米

粘度系数 η(t, x)－是动力粘度，厘泊（ＣＰ）

This paper was published in September 1987 No.3, Refrigeration, Guangzhou, China, page 15-20

四、容积膨胀系数β＝β（t， x）

有了比重的表达式 d ＝ d (t, x)，就可以推导出溶液的容积膨胀系数β＝β（t， x）。

根据定义：$\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t} \quad \frac{1}{^{o}C}$

这里 v 是溶液的比容，m³/kg，t 是温度^{o}C

因为 $v = \frac{1}{d}$

所以，

$$\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t} = d\frac{\partial}{\partial t}(\frac{1}{d}) = d(\frac{-1}{d^2})\frac{\partial d}{\partial t}$$

$$\beta = -\frac{1}{d}\frac{\partial d}{\partial t}$$

由表 1 得：

$$\beta(t) = \frac{\partial d}{\partial t} = -2.725975\times10^{-3} + 1.2 \times1.358832\times10^{-3}t^{0.2} - 1.5 \times1.319372\times10^{-4}t^{0.5}$$

则 $\beta(t,x) = -\frac{\beta(t)}{d(t,x)}$

$$\beta(t,x) = \frac{2.725975\times10^{-3} - 1.6305984\times10^{-3}t^{0.2} + 1.979058\times10^{-4}t^{0.5}}{d(t,x)}$$

上式中 d（t， x）的表达式可在表 1 中找到，它的适用范围：

10^{o}C≤t≤130^{o}C

40%≤x≤69%

参考资料：

［1］ 舰船辅助机电设备编辑组，１９７６年，国产溴化锂水溶液物性图表集。

［2］ ～［5］ 略

This paper was published in September 1987 No.3, Refrigeration, Guangzhou, China, page 15-20