

УДК 536.7

# Второй вириальный коэффициент хладагента R41

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ<sup>1</sup>, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>alexander.kletsky@gmail.com, <sup>2</sup>v\_mit@mail.ru

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**Точная информация о втором вириальном коэффициенте особенно необходима для технически важных газов и жидкостей, к которым относится фторметан.** Авторами статьи проанализирована информация о втором вириальном коэффициенте фторметана, которая была получена обработкой результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств этого хладагента. При аппроксимации отобранных значений второго вириального коэффициента, варьировалась структура уравнения температурной зависимости этого коэффициента. В итоге получена простая формула, которая при температуре от 0 до 190 °C (что соответствует интервалу опытных температур) воспроизводит экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента фторметана с отклонениями, как правило, меньшими чем 1,5%.

**Ключевые слова:** второй вириальный коэффициент, хладагент R41, фторметан.

## The second virial coefficient for refrigerant R41

D. Sc. A. V. KLETSKY<sup>1</sup>, Ph. D. V. V. MITROPOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>alexander.kletsky@gmail.com, <sup>2</sup>v\_mit@mail.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies  
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

**The accurate data on the second virial coefficient for refrigerant R41 are necessary for technologically important gases and liquid e. g. fluoromethane. Data were obtained from results of experimental and theoretical thermodynamic investigations of the refrigerant in question. While making an approximation of the second virial coefficient values the thermal dependence equation of the coefficient was changing. The simple equation for second virial coefficient is presented as function of temperature. In the experimental temperature range from 0 °C to 190 °C the deviations between the values of the second virial coefficient derived from experimental data and calculated using this equation are generally less than 1,5%.**

**Keywords:** second virial coefficient, refrigerant R41, fluoromethane.

Второй вириальный коэффициент определяет темп изменения многих термодинамических (термических, калорических, акустических) свойств на начальной стадии перехода от идеального газа к реальному, при увеличении плотности вещества [1]. Точная информация о втором вириальном коэффициенте является особенно нужной для технически важных газов и жидкостей, к которым относится фторметан.

Фторметан ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) или хладагент R41 имеет низкую температуру кипения ( $-78,31^\circ\text{C}$ ) при нормальном атмосферном давлении. Основные термодинамические характеристики фторметана приводятся в табл. 1.

Первые экспериментальные исследования термодинамических свойств хладагента R41, из которых были определены значения второго вириального коэффициента, были проведены в середине прошлого века [2, 3]. Необходимость уточнения этой важной термодинамической характеристики фторметана побуждает продолжение таких исследований вплоть до настоящего времени.

Мичельс с соавторами [3] по результатам собственных измерений  $P$ ,  $V$ ,  $T$  — зависимости хладагента R41 рассчитали значения второго вириального коэффициента для диапазона температур от 0 до 150 °C. Эта информация была пересчитана нами в современную систему единиц и приведена в табл. 2.

Демириз с соавторами [4] из опытных данных Боминара с коллегами [5] на квазизохорах фторметана и двух серий собственных измерений на изотерме 60 °C получили 9 значений второго вириального коэффициента в диапазоне температур от 298 К до 339 К (табл. 2).

Бигнелл и Данлоп [6] в 1993 г. опубликовали значения второго вириального коэффициента, выделенные из результатов собственных измерений, для метана и его фторпроизводных при температурах 290 К, 300 К и 310 К. Для фторметана эта информация представлена в табл. 2.

Ламп, Шрамм и Саад опубликовали в 2002 г. [7] экспериментально обоснованные значения второго

Таблица 1

### Основные характеристики хладагента R41

Параметры	Значения
Молекулярная масса, кг/кмоль	34,033
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К)	244,306
Критическая температура, К	317,28
Критическое давление, МПа	5,897
Критическая плотность, кг/м <sup>3</sup>	316,5
Температура замерзания, К	90,69
Дипольный момент, Кл·м	$6,174 \cdot 10^{-30}$

Таблица 2

**Сравнение экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту фторметана с расчетными значениями**

Литературный источник	T, К	B <sub>эксп</sub> , см <sup>3</sup> /моль	B <sub>расч</sub> , см <sup>3</sup> /моль	
			по уравнению (1)	по уравнению (2)
Мичельс [3]	273,15	-259,992	-254,46	-256,61
	297,743	-209,465	-206,79	-206,89
	322,729	-171,217	-170,91	-169,54
	347,881	-142,711	-143,26	-141,06
	372,743	-120,970	-121,71	-119,20
	397,618	-102,864	-104,27	-101,85
	422,685	-87,304	-89,80	-87,74
Демириз [4]	339,23	-148,7	-152,01	-150,02
	333,15	-153,8	-158,61	-156,81
	333,15	-153,8	-158,61	-156,81
	330,57	-159,9	-161,53	-159,83
	320,58	-172,6	-173,62	-172,35
	317,428	-177,0	-177,71	-176,59
	313,525	-182,4	-182,98	-182,06
	303,25	-198,6	-197,98	-197,69
	298,38	-206,7	-205,75	-205,79
Бигнелл [6]	290	-220,2	-220,22	-220,90
	300	-201,9	-203,11	-203,04
	310	-180,7	-187,93	-187,21
Ламп [7]	296,15	-212,1	-209,45	-209,66
	353,15	-138,0	-138,28	-135,97
	463,15	-69,8	-71,20	-70,08
Д'Аморе [8]	303,15	-196,1	-198,14	-197,85
	303,15	-197,5	-198,14	-197,85
	313,15	-182,2	-183,49	-182,60
	323,15	-169,0	-170,39	-169,00
	323,15	-169,5	-170,39	-169,00
	333,15	-158,0	-158,61	-156,81
	333,15	-157,1	-158,61	-156,81
	343,15	-146,0	-147,95	-145,86
	343,15	-144,7	-147,95	-145,86

вириального коэффициента хладагента R41, относящиеся к диапазону температур 23÷190 °C (табл. 2).

Д'Аморе с соавторами [8] в 2003 г. опубликовал 9 значений второго вириального коэффициента фторметана в интервале температур от 30 до 70 °C. Они были получены обработкой собственных опытных данных, выполненным методом Барнетта. В табл. 2 представлены эти результаты.

Детальный анализ и обобщение термодинамических свойств хладагента R41 приведены в работе Лемонна и Спана [9], в которой получено уравнение состояния этого вещества в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности. Из этого уравнения следует такая формула для второго вириального коэффициента B, см<sup>3</sup>/моль:

$$B = v_{kp} (1,6264\tau^{0,52} - 2,8337\tau^{1,12} + 0,0010932\tau^4 - 0,22189\tau^{3,4} - 0,056405\tau^{0,1} - 0,17005\tau^{4,8}), \quad (1)$$

где  $\tau = T_{kp}/T$ , здесь T, К;  $T_{kp} = 317,28$  К,

$$v_{kp} = 107,524 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Апроксимацией экспериментально обоснованных данных по второму вириальному коэффициенту фторметана, представленных в табл. 2, в настоящей работе получено простое уравнение

$$B = 29,964 - \frac{29300}{T} - \frac{3,6542 \cdot 10^9}{T^3}. \quad (2)$$

Значения второго вириального коэффициента, вычисленные по уравнениям (1) и (2) при опытных температурах приводятся в табл. 2. Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента фторметана, полученными из литературных источников и вычисленными по уравнению (2) представлены на рисунке. Рассмотрение табл. 2 и этого рисунка позволяет сделать следующие выводы. Значение второго вириального коэффициента по данным работы [6] при 310 К заметно отличается от результатов других измерений и расчетов по уравнениям (1) и (2). Уравнение (2) с меньшими отклонениями, чем уравнение (1), воспроизводит опытные данные, особенно при температурах от 398 К до 463 К. Относительное расхождение между расчетными данными по уравнению (2) только в 3 точках из 31 превышает 1,5%. Уравнение (2) можно использовать при разработке уравнения состояния фторметана и при обобщении данных по вторым вириальным коэффициентам метана и его фторпроизводных.

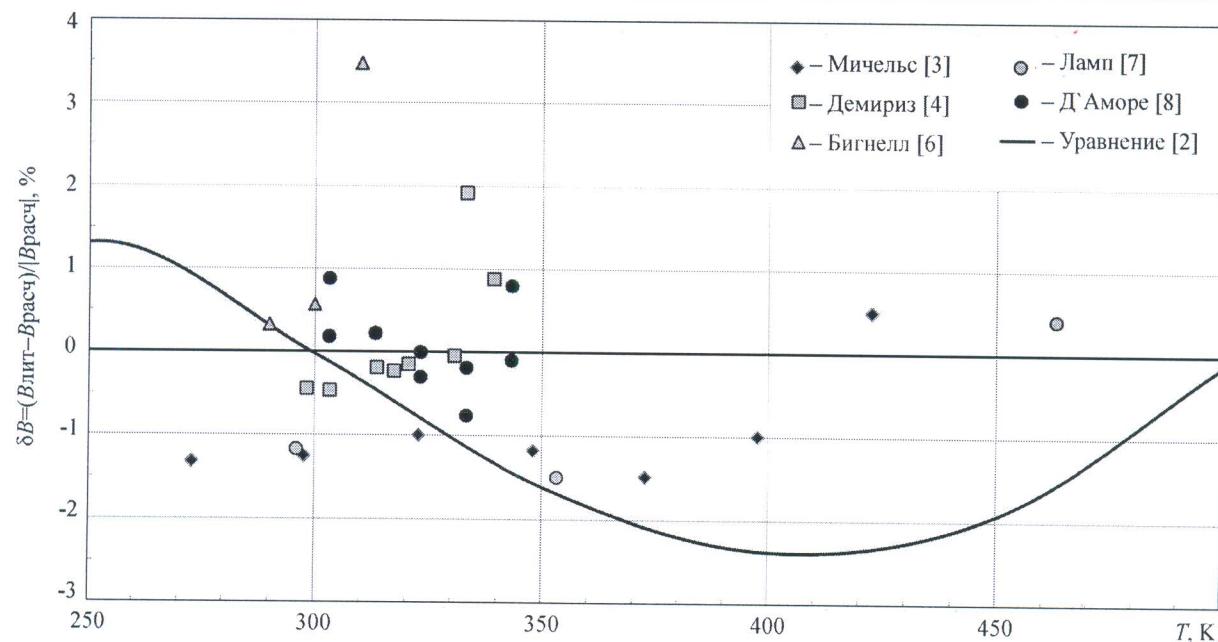


Рис. 1. Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента фторметана по литературным источникам и расчетными данными по уравнению (2)

### Список литературы (References)

- Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагентов // Вестник Международной академии холода. 2003. № 2.
- Hamann S. D., Pearse S. F. The second virial coefficient of some organic molecules. University of Sydney, Australia, 1951, p 101–106
- Michels A., Visser A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J. Isotherms and thermodynamic functions of methyl fluoride. // Physica, 1952, vol. 18, p. 114
- Demiriz A. M., Kohlen R., Koopmann C., Moeller D., Sauermaier P., Iglesias-Silva, Kohler F. The virial coefficients and the equation of state behavior of the polar components. // Fluid Phase Equilibria, 1993, vol. 85, p. 313
- Bominaar S. A. R. C., Biswas S. N., Trappeniers N. J., Sel-dam C. A. (p,  $V_m$ , T) properties of methyl fluoride in the (gas+liquid) critical region. // J. Chem. Thermodyn. 1987, vol. 19, p. 959
- Bignell C. M., Dunlop P. J. Second virial coefficients for fluoromethanes and their binary mixtures with helium and argon. // J. Chem. Eng. Data, 1993, Vol. 38, p. 139
- Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., Ek-Guubeily S. A. Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, Vol. 4, p. 4444
- D'Amore A., Nicola G. D., Polonara F., Stryjek R. Virial coefficients from burnett measurements for the carbon dioxide+fluoromethane system. // J. Chem. Eng. Data, 2003, Vol. 48, p. 440
- Leemmon E. W., Span R. Short fundamental equation of state for 20 industrial fluids. // J. Chem. Eng. Data, 2006, Vol. 51, p. 785