

УДК 536.7

## Второй вириальный коэффициент тетрафторметана

*Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ*  
toht.kafedra@irbt-itmo.ru

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО  
Институт холода и биотехнологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

**Уравнение для второго вириального коэффициента хладагента R14 представлено, как функция температуры. Отклонения между значениями второго вириального коэффициента, полученными из экспериментальных данных и рассчитанными с использованием этого уравнения в интервале температур от  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , как правило, менее  $1\text{ см}^3/\text{моль}$ .**

**Ключевые слова:** второй вириальный коэффициент, тетрафторметан.

### The second virial coefficient of tetrafluoromethane

*D. Sc. A. V. KLETSKY, Ph. D. V. V. MITROPOV*  
toht.kafedra@irbt-itmo.ru

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

**The equation for the second virial coefficient of the R14 refrigerant is presented as a function of temperature. Deviations between the values of the second virial coefficient obtained from the experimental data and calculations using this equation within the temperature range of  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  are, as a rule, less than  $1\text{ cm}^3/\text{mol}$ .**

**Keywords:** second virial coefficient, tetrafluoromethane.

Тetraфторметан (хладагент R14) относится к технически важным газам и жидкостям. Он имеет низкую температуру кипения при нормальном атмосферном давлении ( $-128\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В тетраэдральной молекуле этого хладагента нет атомов хлора, поэтому он не разрушает озоновый слой атмосферы Земли. Основные параметры тетрафторметана приведены в табл. 1.

Большинство экспериментальных исследований термодинамических свойств тетрафторметана было проведено во второй половине прошлого века. Перечень работ, в которых приводятся экспериментально обоснованные данные по второму вириальному коэффициенту, представлен в табл. 2.

Уравнения, описывающие термодинамические свойства хладагента R14, в том числе температурную зависимость второго вириального коэффициента, приводятся в ряде работ.

В. Н. Таран [1], используя значения второго вириального коэффициента, выделенного из  $p, v, T$ -данных и измерений скорости звука, а также расчетную информацию по потенциалу Леннарда-Джонса, получил формулу:

$$B = 84,479 - 316,307\tau - 793,406\tau^2 + 1179,594\tau^3 - 1736,536\tau^4, \quad (1)$$

где  $\tau = 100/T$ ;  $T$ , К;  $B$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Уравнение (1) было использовано, наряду с отобранными результатами других исследований, В. В. Алтуниным [2] при построении уравнения состояния хладагента R14, по которому были рассчитаны подробные широкогодиапазонные таблицы термодинамических свойств этого хладагента.

Рубио с соавторами [3] разработали уравнение состояния Стробриджа для тетрафторметана, используя результат собственных  $p$ - $v$ - $T$ -измерений, большинство опытных точек в которых относилось к области жидкости. В этом уравнении состояния температурная зависимость второго вириального коэффициента описана следующей формулой:

$$B = 41,0 + \frac{21165}{T} - \frac{2,3417 \cdot 10^7}{T^2} + \frac{1,62 \cdot 10^9}{T^3} + \frac{5,8152 \cdot 10^{12}}{T^5}. \quad (2)$$

В 1990 г. Платцер, Полт и Маурер [4] опубликовали фундаментальный справочник по свойствам хладагентов. Уравнение состояния для тетрафторметана в справочнике представлено в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности. По этому уравнению состояния в версиях программы REFPROP рассчитываются термодинамические свойства хладагента R14. Из этого же уравнения состояния выводится формула для расчета второго вириального коэффициента:

$$B = 146,28346 - 345,72729\tau - 112,47256\tau^2 - 105,42338\tau^3 + 21,405098\tau^4, \quad (3)$$

где  $\tau = 227,51/T$ ;  $T$ , К;  $B$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Аппроксимацией экспериментальных данных, перечисленных в табл. 2 в настоящей работе получена формула, описывающая зависимость второго вириального коэффициента R14 от температуры:

$$B = 132,5914 - 1,03082\sqrt{T} - \frac{5426,2}{T} - \frac{562,325}{(T/100)^3}, \quad (4)$$

Здесь температура Бойля равна 518 К.

Результаты расчета второго вириального коэффициента хладагента R14 по формулам (1–4) показаны в табл. 3 (см. стр. 66), сравнение с опытными данными представлено на рисунке. Рассмотрение рисунка позволяет сделать вывод, что опытные данные хорошо согласуются между собой за исключением результатов

Таблица 1

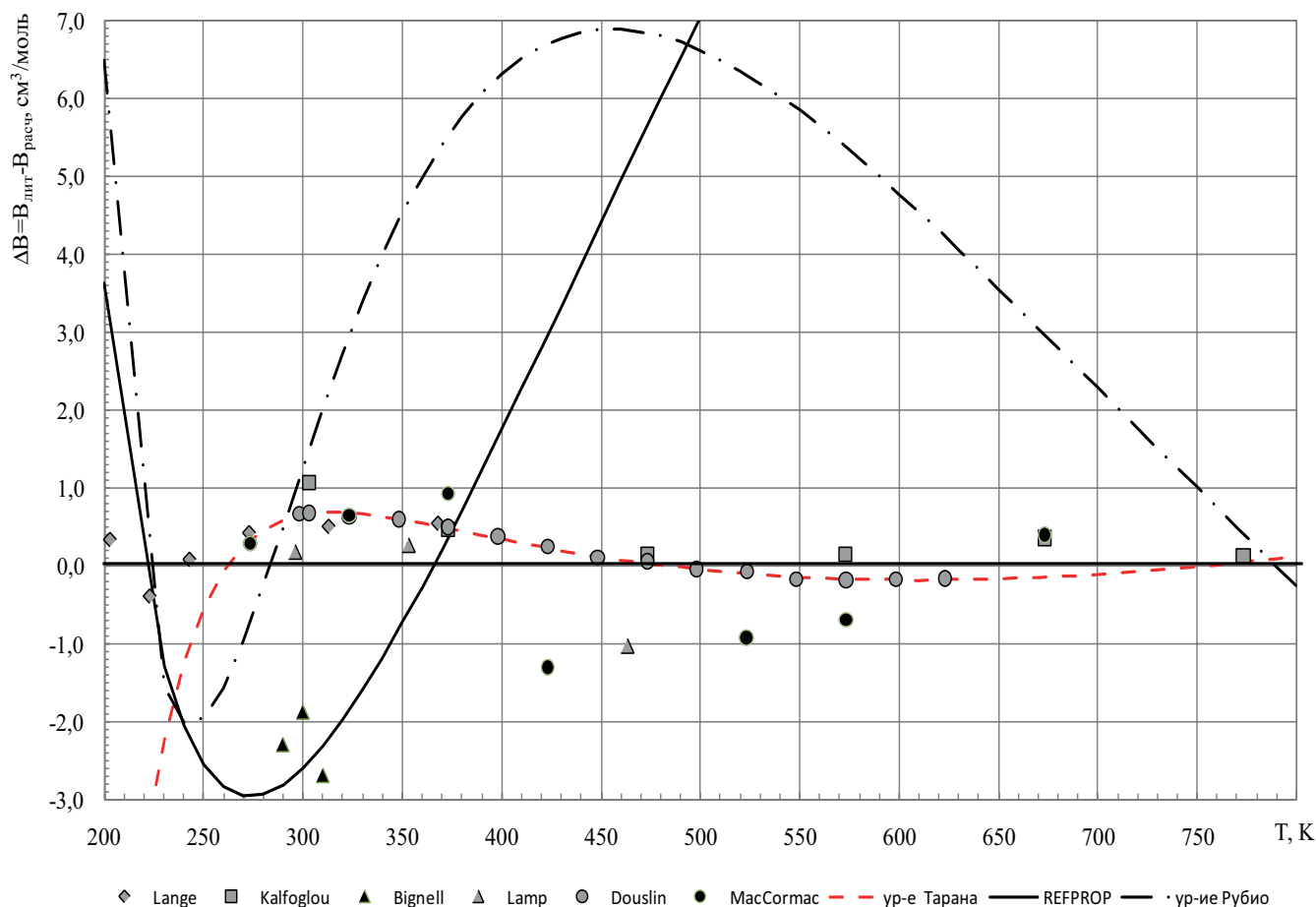
Таблица 2

Основные характеристики хладагента R14

| Параметры                                | Значения |
|--|----------|
| Молекулярная масса, кг/кмоль             | 88,005   |
| Критическая температура, К               | 227,51   |
| Температура замерзания, °С               | -183,6   |
| Критическое давление, МПа                | 3,75     |
| Дипольный момент, Кл · м                 | 0        |
| Потенциал глобального потепления         | 6300     |
| Удельная газовая постоянная, Дж/(кг · К) | 94,477   |

Публикации с данными о втором вириальном коэффициенте R14

| Авторы              | Год издания | Диапазон температур | Число опытных точек | Источник |
|---------------------|-------------|---------------------|---------------------|----------|
| Маккормак, Шнайдер  | 1951        | 0÷400 °С            | 7                   | [5]      |
| Дуслин с соавторами | 1961        | 0÷350 °С            | 16                  | [6]      |
| Калфоглоу, Миллер   | 1967        | 30÷500 °С           | 6                   | [7]      |
| Ланге, Штейн        | 1970        | 203÷368 К           | 6                   | [8]      |
| Бигнелл, Данлоп     | 1993        | 290÷310 К           | 3                   | [9]      |
| Ламп с соавторами   | 2002        | 23÷190 °С           | 3                   | [10]     |



Отклонения значений второго вириального коэффициента R14 по литературным данным от рассчитанных по уравнению (4)

измерений [9], которые заметно отклоняются от данных пяти других исследований. Отметим, что в работе [11], посвященной разработке уравнения состояния и расчету таблиц термодинамических свойств хладагента R23, опытные температуры [9] были заменены на 289, 299 и 309 К, что аналогично перемещению вверх температурной зависимости второго вириального коэффициента.

Анализируя данные табл. 3 и графика, показанного на рис., можно сделать выводы, что уравнение (1) хорошо воспроизводит опытные данные за исключением

области низких температур (при -70 °С расхождение с экспериментом составляет 8 см³/моль). Уравнение (2) воспроизводит опытные данные при температурах от 100 до 300 °С с отклонением, составляющим 5–7 см³/моль. Уравнение (3) при 0 °С воспроизводит опытные данные [5, 6, 8] с отклонениями, превышающими 3 см³/моль, при температурах 190 °С и выше — отклонения превышают 5 см³/моль, при 300 °С расхождение больше, чем 10 см³/моль. Уравнение (4) содержит меньше коэффициентов и воспроизводит экспериментальные данные с отклонением, как прави-

Таблица 3

## Второй вириальный коэффициент хладагента R14

| T, К | B, см <sup>3</sup> /моль |                  |                  |                  |
|------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
|      | По уравнению (1)         | По уравнению (2) | По уравнению (3) | По уравнению (4) |
| 160  | -400,1                   | -290,5           | -333,5           | -357,9           |
| 180  | -299,3                   | -255,6           | -269,3           | -280,0           |
| 200  | -233,1                   | -217,9           | -220,8           | -224,4           |
| 220  | -186,6                   | -183,2           | -183,1           | -182,9           |
| 240  | -152,1                   | -152,9           | -152,9           | -150,8           |
| 260  | -125,4                   | -126,9           | -128,2           | -125,4           |
| 280  | -104,2                   | -104,9           | -107,6           | -104,7           |
| 300  | -86,86                   | -86,24           | -90,12           | -87,51           |
| 320  | -72,41                   | -70,36           | -75,08           | -73,09           |
| 340  | -60,17                   | -56,81           | -61,99           | -60,80           |
| 360  | -49,66                   | -45,20           | -50,48           | -50,20           |
| 380  | -40,54                   | -35,21           | -40,27           | -40,98           |
| 400  | -32,54                   | -26,56           | -31,13           | -32,88           |
| 420  | -25,47                   | -19,04           | -22,90           | -25,71           |
| 440  | -19,18                   | -12,48           | -15,45           | -19,33           |
| 460  | -13,54                   | -6,72            | -8,67            | -13,61           |
| 480  | -8,46                    | -1,66            | -2,46            | -8,47            |
| 500  | -3,86                    | 2,81             | 3,24             | -3,81            |
| 520  | 0,32                     | 6,78             | 8,51             | 0,42             |
| 540  | 4,14                     | 10,31            | 13,38            | 4,28             |
| 560  | 7,65                     | 13,46            | 17,90            | 7,81             |
| 580  | 10,87                    | 16,28            | 22,12            | 11,05            |
| 600  | 13,84                    | 18,81            | 26,06            | 14,03            |
| 620  | 16,60                    | 21,08            | 29,74            | 16,78            |
| 640  | 19,15                    | 23,14            | 33,20            | 19,33            |
| 660  | 21,53                    | 25,00            | 36,46            | 21,69            |
| 680  | 23,74                    | 26,68            | 39,52            | 23,88            |
| 700  | 25,82                    | 28,21            | 42,42            | 25,93            |
| 720  | 27,26                    | 29,60            | 45,16            | 27,83            |

ло, не превышающим 1 см<sup>3</sup>/моль. Следовательно, его можно использовать для уточнения уравнения состояния хладагента R14.

## Список литературы (References)

1. Таран В. Н. О втором вириальном коэффициенте фреона-14. // Холодильная техника и технология, 1967. вып. 4, с. 35.
2. Алтунин В. В. и др. Теплофизические свойства фреонов. Т. 2. — М.: Изд. стандартов, 1985. 264 с.
3. Rubio R. G., Calado J. C. G., Clancy P., Streett W. B. A theoretical and experimental study of the equation of state of tetrafluoromethane. *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, No. 21, p. 4637
4. Platzer B., Polt A., Maurer G. *Thermophysical properties of refrigerants*. Springer-verlag, 1990, Berlin.
5. MacCormack K. E., Schneider W. G. Compressibility of gases at pressures up to 50 atm. V. Carbon tetrafluoride in the temperature range 0–400 °C. *J. Chem. Phys.*, 1951, vol. 19, p. 845.
6. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCollough I. P. Tetrafluoromethane:  $p$ ,  $v$ ,  $T$  and intermolecular potential energy relations. *J. Chem. Phys.* 1961, vol. 35, p. 1357.
7. Kalfoglou N. K., Miller J. G. Mixtures of spherically symmetric molecules at higher temperatures. *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 1256.
8. Lange H. B., Stein F. P. Volumetric behavior of a polar-nonpolar gas mixture: trifluoromethane-tetrafluoromethane system. *J. Chem. Eng. Data*, 1970, vol. 15, p. 56.
9. 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.
10. Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., El-Geubeily. Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, p. 4444.
11. Penocello S. G., Lemmon E. W., Jacobson R. T., Shan Z. A fundamental equation for trifluoromethane (R23). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2003, vol. 32, No. 4, p. 1473
12. Клецкий А. В., Мумронов В. В. Современные тенденции в аппроксимации термодинамических свойств хладагентов // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 22–24.
13. Клецкий А. В., Мумронов В. В. Соотношение между эффектом Джоуля-Томсона и вторым вириальным коэффициентом // Вестник Международной академии холода. 2012. № 2. С. 19–20.
14. Клецкий А. В., Мумронов В. В. Второй вириальный коэффициент этана и его фторпроизводных. // Вестник Международной академии холода. 2011. № 4. С. 49–53.



**3rd IIR International Conference**  
on Sustainability and the Cold Chain  
[www.iccc2014.com](http://www.iccc2014.com)

**The International Institute of Refrigeration** is proud to announce that the UK will host the 3<sup>rd</sup> IIR International Conference on Sustainability and the Cold Chain.

The conference will take place on the **23-25 June 2014** at St Mary's University College, Twickenham, London.