

Асимметричное единое уравнение состояния R134a

Канд. техн. наук И.В. КУДРЯВЦЕВА, д-р техн. наук В.А. РЫКОВ, С.В. РЫКОВ
СибГУНиПТ

R134a is applied as working substance in refrigerating and heat pump technique. Its equation of state which is intended for the description experimental thermal properties in gas and liquid phases is offered. For scale functions ($a_i(x)$) expressions which are picked up are received in such a manner that provides the conditions dictated by the scale theory for free energy in critical area. Mean-square distance calculated on the asymmetric uniform equation of a condition and experimental data have made: for density in single-phase area $\delta\rho = 0,19\%$; for pressure in single-phase area $\delta\rho = 0,31\%$; for density on a steam branch of a line of saturation $\delta\rho^- = 1\%$; for density on a liquid branch of a line of saturation $\delta\rho^+ = 0,21\%$; for speed of a sound $\delta w = 0,3\%$. In the field of a liquid the absolute error of the description of density is at level of 0,01...0,05 %. In the field of the rarefied gas deviation $\delta\rho$ a little above also is at level of 0,1...0,2 %. In trancritical areas size $\delta\rho$ increases a little and is at level of 0,2...0,6 %.

R134a применяется в качестве рабочего вещества в холодильной и теплонасосной технике. Нами предложено его уравнение состояния (УС), предназначенное для описания экспериментальных термических и калорических свойств в газовой и жидкой фазах. УС имеет форму свободной энергии, которая рассмотрена в [2]:

$$F(\rho, T) = RT_c f(\omega) \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_i/\beta} a_i(x) + F_0(T) + RT \ln \rho + RT \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta\rho)^i, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура, индекс «с» относится к критическим температурам;

ρ – плотность;

$F_0(T)$ – идеально-газовая составляющая свободной энергии;

$\omega = \rho/\rho_c$ – относительная плотность;

$a_i(x)$ – масштабные функции свободной энергии [2],

$x = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная;

$t = T/T_c$ – относительная температура;

$\tau = 1 - T/T_c$, $\tau_1 = T/T_c - 1$ – обратная температура;

$f(\omega), f_{ij}(t)$ – вспомогательные функции;

C_{ij} и u_{ij} – регулируемые коэффициенты, которые определяются статистической обработкой исходного массива данных.

Для функций $a_i(x)$ получены выражения, которые подобраны таким образом [2], что обеспечивают условия, диктуемые масштабной теорией (МТ) для свободной энергии (1) в критической области:

$$a_0(x) = A_1 \left[(x+x_1)^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2} (x+x_2)^{2-\alpha} \right] + B_1 (x+x_3)^\gamma + C_1;$$

$$\begin{aligned} a_1(x) &= A_2 \left[(x+x_4)^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_3}{x_4} (x+x_5)^{2-\alpha+\Delta} \right] + \\ &+ B_2 (x+x_6)^{\gamma+\Delta} + C_2; \\ a_2(x) &= (x+x_1)^{\beta\delta+\Delta} - \frac{x_1}{x_2} (x+x_2)^{\beta\delta+\Delta} + C_2; \\ a_3(x) &= (x+x_3)^{2-\alpha+\Delta_1} - (x+x_4)^{2-\alpha+\Delta_1} + C_3; \\ a_3^*(x) &= (x+x_3^*)^{\gamma+\Delta_1} - (x+x_4^*)^{\gamma+\Delta_1} + C_3^*; \\ a_4(x) &= (x+x_5)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_5}{x_6} (x+x_6)^{2-\alpha+\Delta_2} + C_4; \\ a_4^*(x) &= (x+x_7)^{\gamma+\Delta_2} - \frac{x_7}{x_8} (x+x_8)^{\gamma+\Delta_2} + C_4, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_2 = \gamma - \alpha$;

$\Delta_3 = \Delta_4 = \gamma - \beta - 1$;

$A_3 = A_4 = A_5 = 1$;

$B_1 = B_2 = 1/2k$;

$k = [(b^2 - 1)/x_0]^\beta$;

$b^2 = (\gamma - 2\beta)/(\gamma(1 - 2\beta))$.

Коэффициенты A_1 и A_2 были заданы равенствами:

$$A_1 = -\frac{k\gamma(\gamma-1)}{2ab^2(2-\alpha)(1-\alpha)(1-x_1/x_2)},$$

$$A_2 = -\frac{k(\gamma+\Delta)}{2b^2(2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)(1-x_4/x_5)}.$$

Постоянные C_i , входящие в (2), находятся из равенства

$$(2-\alpha+\Delta_i)a_i(x=-x_0) + x_0 a'_i(x=-x_0) = 0,$$

где x_0 – значение масштабной переменной x на линии насыщения.

Термическое УС в форме коэффициента сжимаемости $Z = p/(pRT)$ было получено нами с использованием (1) и термодинамического равенства $p = \rho^2(\partial F/\partial \rho)_T$.

$$Z(\rho, T) = 1 + \omega \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{j_1(i)} C_j \tau_i' \Delta \rho^i (i\omega + \Delta \rho) + \frac{\omega}{t} \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_1} u_j f_j(t) |\Delta \rho|^{\delta + \Delta_i / \beta} g_i(x, \omega), \quad (3)$$

где $g_i(x, \omega) = \text{sign}(\Delta \rho) h_i(x) + f'(\omega) a_i(x) \Delta \rho$, $h_i(x)$ – масштабные функции химического потенциала.

Вспомогательные функции $f(\omega)$ и $f_j(t)$, включенные в (1), (3), описываются зависимостями:

$$f(\omega) = [(1 - \omega^{n_1})^{n_1} - 1]^{n_1}, \quad f_j(t) = 1/t^{n_1}, \quad i = 0 \dots n_1, j = 0 \dots n_2.$$

Коэффициенты регулярной составляющей выбирались таким образом, чтобы выполнялись следующие равенства для свойств в критической точке в соответствии с требованиями МТ:

$$\left(\frac{\partial^m p}{\partial \rho^m} \right)_{v=v_c, T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{v \rightarrow v_c, T \rightarrow T_c} \approx A |\tau|^\gamma, \quad m = 1 \dots 4. \quad (4)$$

С учетом (4) УС (3) принимаем вид:

$$\begin{aligned} Z(\rho, T) = & 1 + \omega^2 y_1 + \omega y_2 - \omega(y_5 + \omega y_6)(Z_\kappa - 0,2) + \\ & + \omega[y_3 - y_5 + \omega(y_4 - \omega y_6)] \cdot C_{10} + \\ & + \sum_{i=6}^{n_1} C_{10} (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \omega \tau_1 (2\omega - 3) C_{11} + \\ & + \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) C_{21} + \omega \tau_1 \sum_{i=3}^{n_1} C_i (\Delta \rho)^{i-1} \times \\ & \times (i\omega + \Delta \rho) + \omega \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=2}^{j_1(i)} C_j \tau_i' (\Delta \rho)^i (i\omega + \Delta \rho) + \\ & + (\omega / t^2) \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^{n_1} u_j |\Delta \rho|^{(1-\alpha+\Delta_i)/\beta} \times \\ & \times [f(\omega) \text{sign}(\Delta \rho) h_i(x) + f'(\omega) a_i(x) |\Delta \rho|^{\beta}], \end{aligned} \quad (5)$$

где $y_1 = dy_2/d\omega$, $y_3 = dy_4/d\omega$, $y_5 = dy_6/d\omega$.

Функции y_2 , y_4 и y_6 обеспечивают условие

$$Z(\rho_c, T_c) = Z_{c \exp}$$

и представлены зависимостями:

$$y_2 = -\frac{15,4}{12} + \frac{5,8}{12 \Delta \rho} - \frac{1,1}{6 \Delta \rho^2} + 0,05 \Delta \rho^3;$$

$$y_4 = -4 \Delta \rho + 3(\Delta \rho)^2 - 2(\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^4;$$

$$y_6 = 4 - 3 \Delta \rho + 2(\Delta \rho)^2 - (\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^4.$$

Идеально-газовые составляющие термодинамических функций R134a были определены на основе уравнения для идеально-газовой составляющей изобарной теплоемкости:

$$C_p^o = 5,257455 - 3,29657T + 0,002017321T^2 + 15821,7/T,$$

где $t_1 = T/100$.

Параметры уравнения состояния:

$$R = 81,48886 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}); \quad T_c = 374,10 \text{ К}; \quad \rho_c = 519,8 \text{ кг}/\text{м}^3; \\ p_c = 4,05 \text{ МПа}; \quad M = 102,032 \text{ кг}/\text{кмоль}; \quad x_0 = 0,1568;$$

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,764; \quad x_2 = 1,08; \quad x_3 = x_8 = 0,997; \quad x_4 = x_6 = x_7 = 0,764; \\ x_5 &= x_{72} = x_{73} = x_9 = 1,026; \quad x_{82} = x_{83} = x_{91} = x_{10,1} = 1,729; \\ x_{10} &= 40,08; \quad n_1 = 4; \quad n_2 = 2; \quad n_3 = 15; \quad n_4 = 2; \quad n_5 = 1; \quad \alpha = 0,11; \\ \beta &= 0,325; \quad j_3(i) = \{7, 4, 4, 4, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3\}, \\ i &= 1 \dots 15; \\ C_{31} &= -1,500021064723219; \quad C_{41} = -0,4955290276889036; \\ C_{51} &= 0,408889939673675; \quad C_{61} = -1,067516847809688; \\ C_{71} &= 2,728014793910856; \quad C_{81} = 0,2227995986356324; \\ C_{91} &= -2,541376578435338; \\ C_{10,1} &= 0,6746764270904981; \quad C_{11,1} = 0,4771413941919027; \\ C_{12,1} &= -0,1568333246376287; \quad C_{13,1} = 0,02800157275397; \\ C_{14,1} &= -0,0027301415636127; \\ C_{60} &= -0,09339366321870291; \\ C_{70} &= 0,06943241597258257; \quad C_{80} = 0,233249295401806; \\ C_{90} &= -0,2335340029401458; \\ C_{10,0} &= -0,141780925346678; \quad C_{11,0} = 0,1570481108807005; \\ C_{12,0} &= 0,0071652051529956; \quad C_{13,0} = -0,019779985274165; \\ C_{14,0} &= 0,003938842002822; \\ C_{12} &= -3,366091061457335; \quad C_{13} = 5,622416985338503; \\ C_{14} &= 0,8307493722748026; \\ C_{22} &= -11,2399914481347; \quad C_{23} = -9,933543889365836; \\ C_{24} &= 3,922959809675559; \\ C_{32} &= 8,974488941302768; \quad C_{33} = 11,68798439937047; \\ C_{34} &= -0,7564484968765013; \\ C_{42} &= 6,781074081993538; \quad C_{43} = 23,95289221038065; \\ C_{52} &= -9,128284965340127; \quad C_{53} = -48,08312603651259; \\ C_{62} &= -1,483488882108333; \quad C_{63} = 5,891956794510247; \\ C_{72} &= 11,97670726375867; \quad C_{73} = 40,81716190409137; \\ C_{82} &= -3,942821452120709; \quad C_{83} = -27,48813382475654; \\ C_{92} &= -7,586811258850961; \quad C_{93} = -5,600120097238312; \\ C_{10,2} &= 4,631498623255217; \quad C_{10,3} = 11,03361174829695; \\ C_{11,2} &= 0,2285401718324006; \quad C_{11,3} = -3,673642016430891; \\ C_{12,2} &= -0,7929396248268193; \quad C_{12,3} = 0,176423315529301; \\ C_{13,2} &= 0,2832694031567386; \quad C_{13,3} = 0,1446007209286; \\ C_{14,2} &= -0,0325789104588558; \\ C_{14,3} &= -0,0223887301483892; \\ C_{0,2} &= 4,329005340354604; \quad C_{0,3} = -4,276325348943059; \\ C_{0,4} &= -4,855776578550694; \quad C_{0,5} = -2,621474485978403; \\ C_{0,6} &= 1,022884077166438; \quad C_{0,7} = -0,1873949157379286; \\ u_{00} &= 12,89460754846161; \quad u_{01} = -7,119898847657585; \\ u_{02} &= 0,5479158411363924; \quad u_{10} = 2,672832157319159; \\ u_{11} &= -4,758417801786473; \\ u_{20} &= -0,03403580471693035; \quad u_{21} = 0,04549583489003289; \\ u_{30} &= 0,0358329343407885; \quad u_{31} = -0,03693617874029245; \\ u_{40} &= -0,001893290348178; \quad u_{41} = -0,00331657604283806; \\ u_{50} &= 0,00420654134632577; \quad u_{60} = -0,0005508012474986; \\ u_{61} &= 0,00046826819365995; \\ C_{11} &= 1,012122327807053; \quad C_{21} = 0,7303978638518084; \\ C_{10} &= 0,01399404345900337. \end{aligned}$$

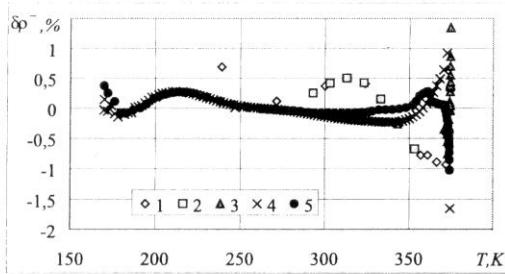


Рис. 1. Отклонения значений плотности насыщенного пара ρ^- R134a, рассчитанных по единому уравнению (5) состояния данной работы, от экспериментальных, табличных и расчетных данных:
1 – [4]; 2 – [9]; 3 – [10]; 4 – [8]; 5 – [3]

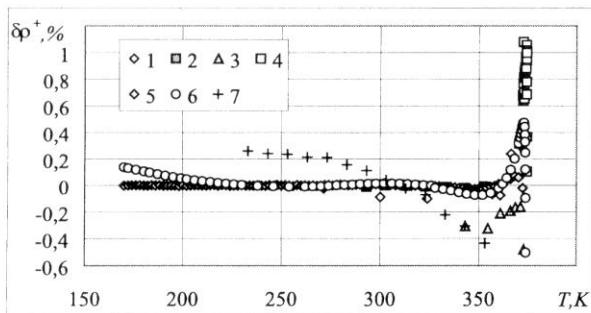


Рис. 2. Отклонения значений плотности насыщенной жидкости ρ^+ R134a, рассчитанных по единому уравнению состояния данной работы (5), от экспериментальных, табличных и расчетных данных:
1 – [4]; 2 – [9]; 3 – [5]; 4 – [10]; 5 – [8]; 6 – [3]; 7 – [6]

Среднеквадратические отклонения рассчитанных по асимметричному единому уравнению состояния параметров от экспериментальных данных [1,4,5,7,9] составили:

для плотности в однофазной области $\delta\rho = 0,19 \%$;
для давления в однофазной области $\delta p = 0,31 \%$;

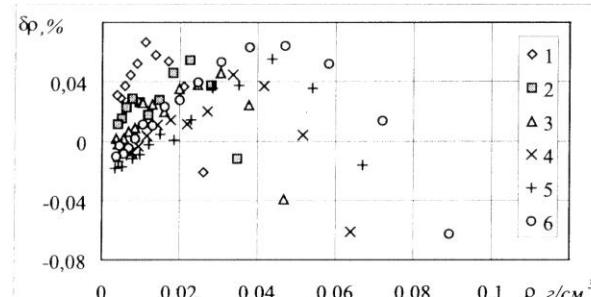


Рис. 3. Отклонения значений плотности, рассчитанных по единому уравнению состояния R134a данной работы (5), от экспериментальных данных [8] (Tillner-Roth R., Baehr H.D.) на изотермах:
1 – 293,15 K; 2 – 303,15 K; 3 – 313,15 K; 4 – 323,15 K;
5 – 333,15 K; 6 – 343,15 K

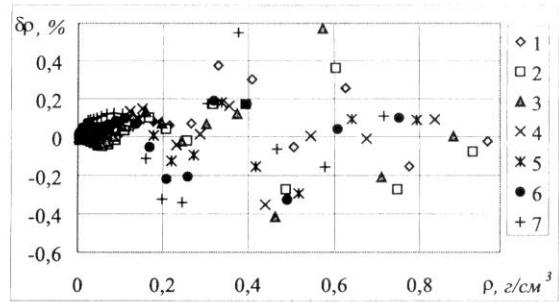


Рис. 4. Отклонения значений плотности, рассчитанных по единому уравнению состояния R134a данной работы (5), от экспериментальных данных [8] (Tillner-Roth R., Baehr H.D.) на изотермах:
1 – 393,15 K; 2 – 403,15 K; 3 – 413,15 K; 4 – 423,15 K;
5 – 433,15 K; 6 – 443,15 K; 7 – 453,15 K

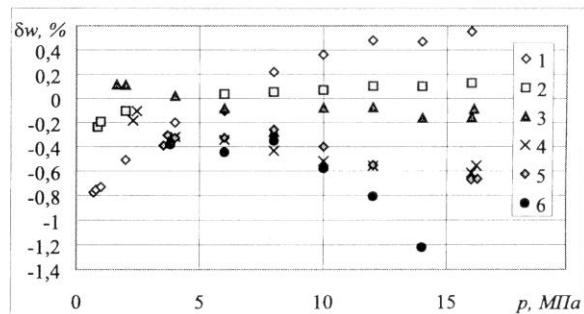


Рис. 5. Отклонения значений скорости звука, рассчитанных по единому уравнению состояния R134a данной работы (5), от экспериментальных данных Беляевой О.Б. и др. [1] на изотермах:
1 – 295,67 K; 2 – 306,4 K; 3 – 315,19 K; 4 – 327,61 K;
5 – 336,22 K; 6 – 350,56 K

для плотности на паровой ветви линии насыщения $\delta\rho^- = 0,23 \%$ (рис. 1);

для плотности на жидкостной ветви линии насыщения $\delta\rho^+ = 0,21 \%$ (рис. 2);

для скорости звука $\delta w = 0,3 \%$ (рис. 5).

В области жидкости погрешность описания плотности находится на уровне $0,01 – 0,05 \%$. В области разреженного газа отклонение $\delta\rho$ находится на уровне $0,01 – 0,02 \%$. В околоскритической области величина $\delta\rho$ несколько возрастает и находится на уровне $0,2 – 0,6 \%$ (рис. 4).

Список литературы

1. Беляева О.В., Гребеньков А.Ж., Тимофеев Б.Д. Результаты измерения вязкости и скорости звука в жидком хладагенте R134a // Техофизические свойства холодильных агентов и процессы тепломассообмена: Межвуз. сб. науч. тр. – СПб.: СПбГАХПТ, 1993.
2. Рыков В.А. Уравнение «псевдоспинодальной» кривой // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 10.

3. Устюжанин Е.Е., Рыков В.А., Попов П.В. Хладон R134a. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 169.85 – 374.13 К. Таблицы стандартных справочных данных. Государственная служба стандартных справочных данных ВНИЦ МВ ГСССД 182-2003. Деп. Во ВНИЦСМВ № 774 – 97 кк.
4. Bazu R.C., Wilson D.P. Thermodynamical properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134A) // Inter.J. Thermoph. 1989. V.10, № 3.
5. Kabata Y., Tanikawa S., Uematsu M., Watanabe K. Measurements of the vapour-liquid coexistence curve and the critical parameters for 1,1,1,2-tetrafluoroethane // Intern.J.Thermoph. 1989. V.10, № 3.
6. McLinder M.O., Didion D.A. Thermophysical property needs for the environmentally acceptable Halocarbon refrigerants// Intern.J.Thermoph. 1989. V.10, № 3.
7. Padua A.A.H., Fareleira J.M.N.A., Calado J.C.G., Wakeham W.A. Density and Viscosity Measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-R134a) from 199 K to 298 K and up to 100 MPa // J.Chem.Eng.Data. 1996. V.41.
8. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An International Standard Formulation for the Termodynamic Properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) for Temperatures From 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. Vol.23, № 5.
9. Tillner-Roth R., Baehr H.D. Measurements of liquid near critical and supercritical (p, v, T) of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) and of 1,1-difluoroethane (152a)// J. Chem. Thermodynamics. 1993. Vol.25, № 2.
10. Yata J. Coexisting curve of HFC 134a and thermal conductivity of HFC-245fa in Proceedings of the 1st Workshop on thermochemical, thermodynamic and transport properties of halogenated hydrocarbons and mixtures, (Pisa, Italy, 1999).