

УДК 536.7

# Второй вириальный коэффициент хладагентов

Д-р техн. наук, проф., академик МАХ А.В. КЛЕЦКИЙ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

***The need for and uses of second virial coefficients data to help in generation equations of state for refrigerants are reviewed. The correlating procedures are developed for second virial coefficient estimations from different thermodynamic data.***

Теоретически обоснованное Майером и Боголюбовым и названное в их честь уравнение состояния реального газа может быть записано в виде бесконечных рядов:

$$p = \rho RT + B\rho^2 RT + C\rho^3 RT + D\rho^4 RT + \dots \quad (1)$$

или

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (2)$$

где  $p, \rho, T$  – соответственно давление, плотность и температура рабочего вещества;

$v$  – удельный объем;

$z$  – коэффициент или фактор сжимаемости;

$R$  – удельная газовая постоянная.

Коэффициенты  $B, C, D, \dots$  называют вириальными (силовыми), так как они учитывают силы притяжения и отталкивания между молекулами реального газа. Эти коэффициенты зависят только от температуры и индивидуальны для каждого вещества. Они могут быть известным способом вычислены по зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними.

Среди вириальных коэффициентов особо важную роль играет второй вириальный коэффициент  $B$ , так как он определяет темп изменения многих термодинамических (термических, калорических, акустических) свойств на начальной стадии перехода от идеального газа к реальному при увеличении плотности вещества.

Второй вириальный коэффициент находим, продифференцировав уравнения (1) и (2):

$$B = \frac{1}{2RT} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{T, \rho \rightarrow 0}; \quad (3)$$

$$B = \left( \frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_{T, \rho \rightarrow 0}. \quad (4)$$

Формула (4) определяет второй вириальный коэффициент как тангенс стартового угла наклона выбранной изотермы в координатах  $z, \rho$ . Формула (3) связывает  $B$  с кривизной изотермы в координатах  $p - \rho$ .

Температура, при которой производная  $(\partial z / \partial \rho)_T$  равна нулю при нулевой плотности, а следовательно, и  $B = 0$ , названа температурой Бойля. Она примерно вдвое превышает критическую температуру и обычно лежит выше температурного интервала циклов холодильных машин и тепловых насосов. Тем не менее эту температуру полезно знать для правильной экстраполяции зависимости второго вири-

ального коэффициента в область высоких температур.

Важность второго вириального коэффициента для техники умеренного холода определяется тем, что циклы холодильных машин (как, впрочем, и циклы тепловых насосов) обычно осуществляются при умеренных, не слишком высоких давлениях. В этих условиях правильность формы термодинамической поверхности хладагента в  $p, \rho, T$ -координатах, а вместе с ней и точность табличных значений различных термодинамических параметров, необходимых для расчета циклов, в значительной степени определяются тем, насколько корректно уравнение состояния воспроизводит реальную зависимость второго вириального коэффициента от температуры. Искажение численных значений второго вириального коэффициента плохо компенсируется старшими вириальными коэффициентами и может привести к деформации термодинамической поверхности вплоть до образования на ней волн.

Как отмечалось выше, формулы расчета, по крайней мере, «младших» вириальных коэффициентов по зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними известны, однако сама эта зависимость в настоящее время не может быть рассчитана теоретически, тем более для холодильных агентов, молекулы которых имеют не сферическую, а сложную пространственную структуру. Серьезно осложняет расчеты наличие дипольных и квадрупольных взаимодействий.

Поэтому указанный путь определения второго вириального коэффициента не реализуется на практике, скорее, наоборот, информация о потенциальной энергии взаимодействия молекул находится по данным о втором вириальном коэффициенте.

Применительно к хладагентам достаточно ограниченную роль играют и модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия, такие, например, как Леннарда-Джонса (12:6), Штокмайера, сферической оболочки, Кихары и др., для которых табулированы приведенные значения второго вириального коэффициента [1]. Можно назвать две причины такого положения. Во-первых, для расчета параметров потенциала необходимы опытные данные о втором вириальном коэффициенте; во-вторых, расчетная зависимость  $B$  неадекватно воспроизводит реальную закономерность в широком интервале температур. Поэтому даже удачно подобранный модельный потенциал может быть использован только для интерполяции и ограниченной, но обоснованной экстраполя-

ции опытных данных о втором вириальном коэффициенте. Использование сложных составных потенциалов вряд ли представляется оправданным применительно к хлад-агентам.

Таким образом, наиболее рациональным способом получения информации о втором вириальном коэффициенте остается извлечение ее из различных экспериментальных данных, например результатов термических, калорических, акустических, оптических и других исследований. Одна информация может с успехом дополнить другую.

Для выделения значений второго вириального коэффициента из термических  $p, \rho, T$ -данных до недавнего времени строили крупномасштабные графики в координатах  $(z-1)v - \rho$  или  $v/nz - \rho$ . Второй вириальный коэффициент находился экстраполяцией линии, осредняющей опытные точки для каждой изотермы при низких и умеренных давлениях, к нулевой плотности в соответствии с формулами:

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} (z-1)v \quad \text{и} \quad B = \lim_{\rho \rightarrow 0} (v \ln z). \quad (5)$$

В настоящее время графические построения могут быть заменены аналитической обработкой  $p, \rho$ -данных на выбранных изотермах с помощью ЭВМ. При этом бесконечные ряды (1) и (2), естественно, заменяют конечными. Однако не следует чрезмерно сокращать число членов ряда, так как это может привести к искажению значений  $B$ , особенно при использовании опытных данных при повышенных давлениях. Расчет обычно ведут методом наименьших квадратов.

Для получения информации о втором вириальном коэффициенте можно использовать результаты измерения изохорной теплоемкости рабочего вещества при низких и умеренных давлениях. Дважды продифференцировав уравнение (1) по температуре при постоянной плотности, подставим полученный результат в известное термодинамическое соотношение

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (6)$$

После преобразований получим выражение

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial \rho} \right)_{T, \rho \rightarrow 0} = -2RT \frac{dB}{dT} - RT^2 \frac{d^2 B}{dT^2}, \quad (7)$$

фиксирующее взаимосвязь между вторым вириальным коэффициентом и изохорной теплоемкостью вещества.

Отметим, что для ряда холодильных агентов проведены измерения изохорной теплоемкости, обработав результаты которых, можно установить стартовый или начальный уклон изотерм в координатах  $c_v - \rho$ .

Из дифференциальных уравнений термодинамики следует следующая взаимосвязь между вторым вириальным коэффициентом и изобарной теплоемкостью реального газа:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_{T, \rho \rightarrow 0} = T \left( \frac{d^2 B}{dT^2} \right), \quad (8)$$

Для многих холодильных агентов изобарная теплоемкость при низких давлениях была измерена методом протока, позволяющим получать прецизионные экспериментальные данные. Следовательно, имеется возможность достаточно корректно определить стартовый уклон изотерм изобарной теплоемкости в координатах  $c_p - p$  и производную  $d^2 B / dT^2$ .

Современная экспериментальная техника позволяет с весьма малой погрешностью измерять скорость распространения звука в исследуемом веществе. Результаты акустических исследований связаны со вторым вириальным коэффициентом следующей формулой:

$$\left( \frac{\partial \frac{w}{w_0}}{\partial p} \right)_{T, \rho \rightarrow 0} = B + \frac{RT}{c_v^0} \frac{dB}{dT} + \frac{R^2 T^2}{2c_v^0 c_p^0} \frac{d^2 B}{dT^2}, \quad (9)$$

где  $w/w_0$  – отношение скорости звука при данной плотности к скорости звука в идеальном газе;

$c_v^0$  и  $c_p^0$  – соответственно изохорная и изобарная теплоемкости рабочего вещества в состоянии идеального газа, которые могут быть определены по результатам калорических или спектрометрических исследований;

$R$  – удельная газовая постоянная.

Информацию о втором вириальном коэффициенте можно получить обработкой и других экспериментальных данных, например результатов оптических исследований. Так, коэффициент преломления света, определяемый в ходе рефрактометрических опытов, связан с плотностью и вторым вириальным коэффициентом рабочего вещества.

Отметим, что одни экспериментальные исследования могут существенно дополнить другие, особенно если они проведены в разных температурных интервалах. Определенные проблемы существуют в установлении значений второго вириального коэффициента при низких температурах. Они возникают по объективной причине – из-за сокращения исследований в результате уменьшения плотности и давления сухого насыщенного пара при понижении температуры.

В связи с изложенным напрашивается вывод о целесообразности совместной обработки на ЭВМ разнородных опытных данных, несущих информацию о втором вириальном коэффициенте. Рассмотрим некоторые аспекты такой обработки.

Обычно температурную зависимость второго вириального коэффициента описывают следующей функцией:

$$B = \sum_{i=0}^n \frac{x_i}{T^i}. \quad (10)$$

Тогда из уравнения (7) следует, что

$$-\frac{1}{R} \left( \frac{\partial c_v}{\partial \rho} \right)_{T, \rho \rightarrow 0} = \sum_{i=2}^n i(i-1) \frac{x_i}{T^i}. \quad (11)$$

Умножая уравнение (8) на  $-T$ , получим

$$-T \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = \sum_{i=1}^n i(i+1) \frac{x_i}{T^i}. \quad (12)$$

Наконец, из уравнения (9) имеем

$$\left( \frac{\partial \frac{w}{w_0}}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = \sum_{i=0}^n \left[ 1 - \frac{iR}{c_v^0} + \frac{i(i-1)R^2}{2c_v^0 c_p^0} \right] \frac{x_i}{T^i}. \quad (13)$$

Уравнения (10)–(13) линейны относительно коэффициентов  $x_i$ , поэтому поиск последних по четырем группам разнородных данных не вызывает затруднений. Получаемая в итоге зависимость второго вириального коэффициента от температуры, естественно, является экспериментально более обоснованной, чем при обработке одной группы данных.

Рассмотрим теперь вопрос о способах введения информации о втором вириальном коэффициенте в алгоритм поиска коэффициентов термического уравнения состояния реального газа. Практика показывает, что включение массивов различных экспериментальных термодинамических данных при низких плотностях в процедуру поиска коэффициентов уравнения состояния не гарантирует правильности значений второго вириального коэффициента.

Введение в составной минимизируемый функционал отдельного слагаемого, ответственного за второй вириальный коэффициент, естественно, решает проблему, однако усложняет и без того непростую программу расчета коэффициентов уравнения состояния реального газа.

Ниже предлагается оригинальный способ включения данных о втором вириальном коэффициенте, не связанный с каким-либо усложнением указанной выше программы. Этот способ заключается в следующем. Выбирается столь низкий уровень плотности газа (порядка  $0,001 \text{ кг/м}^3$ ), при котором влияние третьих и «старших» вириальных коэффициентов оказывается таким малым, что им можно пренебречь. Для принятого значения плотности и  $10-15$  значений температуры давление рассчитывают по формуле

$$p = \rho RT + B\rho^2 RT.$$

Таким образом, получают дополнительный расчетный массив  $p, \rho, T$ -данных, полностью совпадающий по структуре с результатами экспериментальных исследований термодинамической поверхности рабочего вещества. Статические веса точек дополнительного массива определяют достаточно большими, чтобы, аппроксимируя оба массива как единое целое, обеспечить правильное воспроизведение значений второго вириального коэффициента уравнения состояния реального газа.

Рассмотрим также способы определения температурной зависимости второго вириального коэффициента методом термодинамического подобия. Обычно этот метод используют при отсутствии или весьма ограниченной экспериментальной информации по новому рабочему веществу. Его свойства пытаются рассчитать по хорошо изученному рабочему телу – базовому или эталонному веществу, по возможности близкой или аналогичной молекулярной структуры. Отметим, что стро-

гого термодинамического подобия не существует. В природе нет двух разных веществ с пропорционально изменяющимися свойствами. Таким образом, метод термодинамического подобия, на наш взгляд, является сугубо приближенным и может оказаться полезным только на начальной стадии изучения свойств рабочего вещества.

Для того чтобы второй вириальный коэффициент был безразмерным, его нужно разделить на константу с той же размерностью, например на удельный объем рабочего тела в критическом состоянии. Однако корректное определение этой величины связано со значительными экспериментальными трудностями. Значительно точнее удастся измерить критическую температуру и давление, поэтому в качестве величины приведения обычно используют удельный объем идеального газа

$$v_{\text{кр.ид}} = RT_{\text{кр}}/p_{\text{кр}}. \quad (14)$$

Для ориентировочного расчета второго вириального коэффициента рекомендуется формула [2]

$$B/v_{\text{кр.ид}} = 0,335 [\exp(-\xi)](\xi - 1) (1 + 0,088\xi + 0,44\xi^2), \quad (15)$$

где  $\xi = \theta(\tau) / \theta(\tau_B)$ , т.е. представляет собой функцию заданной температуры и температуры Бойля,  $\tau = T/T_{\text{кр}}$ .

$$\theta(\tau) = \ln \tau + 0,5[(\tau - 1) / \tau]^2 [(\tau - 1) / \tau - \ln \tau] \times \\ \times [1 - 0,1(\tau - 1)^4 \tau^{-4}]. \quad (16)$$

Температуру Бойля предлагается определять приближенными методами, например используя эмпирическое соотношение:

$$(\tau_B - 1)(Ri - 1) = 8,1 \pm 0,3, \quad (17)$$

где  $Ri$  – критерий Риделя.

Погрешность расчета значений второго вириального коэффициента по формулам (15) – (16) составляет  $2-3\%$  [2]. Такая оценка представляется слишком оптимистичной, по-видимому, погрешность расчета может быть в несколько раз больше.

Рассчитать значения второго вириального коэффициента можно и по формуле Эдмистера [3]:

$$B/v_{\text{кр.ид}} = (0,1445 + 0,073\omega) - (0,330 - 0,46\omega)\theta - \\ - (0,1385 + 0,5\omega)\theta^2 - (0,0121 + 0,097\omega)\theta^3 - \\ - 0,0073\omega\theta^8, \quad (18)$$

где  $\omega$  – фактор ацентричности;

$$\theta = T_{\text{кр}}/T.$$

Подобный метод расчета температурной зависимости второго вириального коэффициента предлагается в [4]. Однако для точного определения этой зависимости необходимы, как отмечалось выше, экспериментальные исследования.

### Список литературы

1. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Верд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: Иностранная литература, 1961.
2. Перельштейн И.И., Парушин К.Б. Термодинамические и теплофизические свойства рабочих веществ холодильных машин и тепловых насосов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
3. Уэльс С. Фазовые равновесия в химической технологии. – М.: Мир, 1989.
4. Stein W.A. Das erweiterte korrespondenzgesetz für der zweiten virialkoeffizienten reiner stoffe// Kalteteknik-Klimatisierung. – 1971. – В. 23, № 8.