

УДК 536.7

Обобщение данных по вторым вириальным коэффициентам метана и его фторпроизводных

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ¹, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Данная статья является заключительной в серии работ, посвященных сбору, анализу, аппроксимации и обобщению экспериментально обоснованных данных по вторым вириальным коэффициентам метана и его фторпроизводных. На первом этапе работы для каждого из пяти хладагентов R50, R41, R32, R23 и R14 (этот ряд получается при последовательной замене атомов водорода атомами фтора в молекуле метана) была проведена аппроксимация имеющихся данных, при этом варьировалась структура уравнения температурной зависимости второго вириального коэффициента для выявления оптимальной. На втором этапе совместной аппроксимацией полученных данных для указанных выше хладагентов разработано универсальное уравнение в форме зависимости этого коэффициента от температуры, молекулярной массы и дипольного момента хладагентов. Температурный интервал для каждого рабочего вещества соответствует охваченному в экспериментах. Представлено сравнение значений второго вириального коэффициента, вычисленных по этому уравнению, с исходными данными. Относительные расхождения ни в одной точке не превышают 2%.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, метан, хладагенты R41, R32, R23, R14.

Generalization of data on second virial coefficient of methane and its fluoroderivatives

D. Sc. A. V. KLETSKY¹, Ph. D. V. V. MITROPOV²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

This is the final article dealing with collecting, analysis, approximation and generalization of experimental data on second virial coefficient of methane and its fluoroderivatives. At first stage approximation of the data on R41, R32, R23, R14 refrigerants (they are obtained when hydrogen atoms are replaced by fluorine atoms in methane molecule in a successive order) is made, second virial coefficient temperature dependence equation is being changed to find an optimum one. Then a universal equation in the form of dependence of the coefficient on refrigerant temperature, molecular mass and dipole moment is developed by simultaneous approximation of the data obtained for the above refrigerants. Temperature range for every refrigerant corresponds to the experimental one. The values of the second virial coefficient calculated according to the equation are compared with the initial data. The relative difference is shown to be within 2% for every point.

Keywords: second virial coefficient, methane, R41, R32, R23, R14 refrigerants.

Холодильные машины работают в той области параметров состояния, где второй вириальный коэффициент оказывает существенное влияние на термодинамические свойства рабочего тела, т. к. этот коэффициент определяет темп изменения коэффициента сжимаемости, изохорной и изобарной теплоемкостей, энтальпии, скорости звука и других свойств вещества в процессе перехода от идеального газа к реальному при увеличении плотности. Для получения обобщенной зависимости второго вириального коэффициента от температуры, молекулярной массы и дипольного момента метана и его фторпроизводных сначала была уточнена температурная зависимость второго вириального коэффициента для каждого из пяти веществ ряда: CH₄, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ и CF₄. Этот ряд получается при последовательной замене атомов водорода атомами

фтора в молекуле метана. Перечисленные вещества не имеют изомеров. Основные характеристики этих рабочих тел приводятся в табл. 1.

Информация о втором вириальном коэффициенте метана была проанализирована в работе [1]. Аппроксимацией экспериментально обоснованных значений этого коэффициента [2–5], относящихся к температурному диапазону от 160 до 623 К, было получено уравнение:

$$B = 79,88 - 11,3346\sqrt{\tau} - \frac{160,569}{\tau} - \frac{22,957}{\tau^3}, \quad (1)$$

здесь $\tau = T/T_{кр}$, T выражена в кельвинах, B получается в см³/моль.

Уравнение (1) с меньшими отклонениями, чем другие формулы для этой зависимости, воспроизводит исходные данные. Отклонения, как правило, оказываются ниже, чем 0,15 см³/моль.

Таблица 1

Основные характеристики метана и его фторпроизводных

Характеристика	Метан	R41	R32	R23	R14
Молекулярная масса, кг/кмоль	16,0428	34,033	52,024	70,014	88,005
Дипольный момент, 10 ⁻³⁰ Кл·м	0	6,174	6,598	5,50	0
Критическая температура, К	190,564	317,28	351,25	299,29	227,51
Критическое давление, МПа	4,5922	5,897	5,78	4,832	3,75
Удельная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К)	518,268	244,306	159,82	118,755	94,477
Температура кипения при нормальном атмосферном давлении, °С	-161,48	-78,31	-51,65	-82,02	-128

Таблица 2

Данные по второму вириальному коэффициенту фторметана (хладагента R41) были проанализированы в работе [6]. Аппроксимацией этих данных [7–11], охватывающих температурный диапазон от 0 до 190 °С, было получено простое уравнение:

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

здесь T , К; B , см³/моль.

Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента фторметана, вычисленными по этому уравнению и исходными данными из пяти первоисточников, как правило, оказываются меньшими, чем 1,5%.

Информация о втором вириальном коэффициенте дифторметана (хладагента R32) была проанализирована в работе [12]. Рассмотрены данные из десяти публикаций, посвященных исследованиям термодинамических свойств этого хладагента. Аппроксимацией массива данных, включающего 79 значений второго вириального коэффициента в интервале температур от 200 до 463 К, получено уравнение:

$$B = 228,028 + 8,498754\sqrt{T} - \frac{4193,46}{(T/100)^3} - \frac{14437,13}{(T/100)^5}, \quad (3)$$

здесь T , К; B , см³/моль.

Отклонения значений второго вириального коэффициента хладагента R32 по литературным данным от значений, рассчитанных по этому уравнению, как правило, ниже 2%.

Для уточнения температурной зависимости второго вириального коэффициента трифторметана (хладагента R23) в работе [13] были проанализированы экспериментальные данные по этому коэффициенту, относящихся к температурному диапазону от -30 до 200 °С. Аппроксимацией отобранных данных получено простое уравнение:

$$B = 79,725 - \frac{50742}{T} - \frac{2,59535 \cdot 10^9}{T^3}, \quad (4)$$

где T , К; B , см³/моль.

Расхождения между значениями второго вириального коэффициента по литературным данным и рассчитанным по уравнению (4) в большинстве опытных точек не превышают 1%.

Температурная зависимость второго вириального коэффициента тетрафторметана в работе [14] представлена уравнением:

Второй вириальный коэффициент метана

Температура, К	Приведенная температура $T/T_{кр}$	B , см ³ /моль		Расхождение δB , %
		По уравнению (1)	По уравнению (6)	
160	0,8396	-160,53	-159,75	-0,49
180	0,9446	-128,37	-128,02	-0,28
200	1,0495	-104,58	-104,45	-0,12
220	1,1545	-86,30	-86,29	-0,02
240	1,2594	-71,83	-71,87	0,06
260	1,3644	-60,09	-60,15	0,11
280	1,4693	-50,38	-50,45	0,15
300	1,5743	-42,22	-42,29	0,17
320	1,6792	-35,28	-35,34	0,17
340	1,7842	-29,30	-29,35	0,17
360	1,8891	-24,10	-24,14	0,16
380	1,9941	-19,544	-19,572	0,14
400	2,0990	-15,520	-15,539	0,12
420	2,2040	-11,945	-11,956	0,09
440	2,3089	-8,750	-8,755	0,05
460	2,4139	-5,881	-5,881	0,00
480	2,5188	-3,292	-3,289	-0,10
500	2,6238	-0,948	-0,943	-0,53
520	2,7287	1,183	1,188	-0,42
540	2,8337	3,127	3,130	-0,10
560	2,9386	4,905	4,905	0,00
580	3,0436	6,536	6,532	0,06
600	3,1485	8,035	8,026	0,11
620	3,2535	9,416	9,401	0,16

Таблица 3

Второй вириальный коэффициент фторметана

Температура, К	Приведенная температура $T/T_{кр}$	B , см ³ /моль		Расхождение δB , %
		По уравнению (2)	По уравнению (6)	
273,15	0,8609	-256,61	-260,48	1,51
280	0,8825	-241,14	-243,96	1,17
300	0,9455	-203,04	-204,22	0,58
320	1,0086	-173,12	-173,82	0,40
340	1,0716	-149,18	-149,86	0,46
360	1,1346	-129,75	-130,50	0,58
380	1,1977	-113,74	-114,47	0,64
400	1,2607	-100,383	-100,93	0,54
420	1,3238	-89,120	-89,284	0,18
440	1,3868	-79,525	-79,108	-0,52
463,15	1,4598	-70,080	-68,764	-1,88

Таблица 4

Второй вириальный коэффициент диформетана

Температура, К	Приведенная температура $T/T_{кр}$	B , см ³ /моль		Расхождение δB , %
		По уравнению (3)	По уравнению (6)	
200	0,5694	-1083,18	-1083,06	-0,01
220	0,6263	-775,93	-773,81	-0,27
240	0,6833	-581,02	-577,61	-0,59
260	0,7402	-451,09	-447,37	-0,83
280	0,7972	-360,73	-357,37	-0,93
300	0,8541	-295,55	-292,89	-0,90
320	0,9110	-247,00	-245,16	-0,74
340	0,9680	-209,79	-208,75	-0,50
360	1,0249	-180,532	-180,19	-0,19
380	1,0819	-157,000	-157,22	0,14
400	1,1388	-137,674	-138,319	0,47
420	1,1957	-121,503	-122,439	0,77
440	1,2527	-107,739	-108,845	1,03
463,15	1,3186	-94,111	-95,282	1,24

$$B = 132,5914 - 1,03082\sqrt{T} - \frac{54426,2}{T} - \frac{562,325}{(T/100)^3}, \quad (5)$$

здесь T , К; B , см³/моль.

Эта зависимость получена аппроксимацией экспериментально обоснованных значений второго вириального коэффициента, представленных в шести литературных источниках расхождения между расчетными величинами и опытными в интервале температур от -70 до 500 °С, как правило, меньше 1 см³/моль.

Представленная выше информация была использована для построения универсального уравнения, позволяющего рассчитать по нему второй вириальный коэффициент для любого из пяти хладагентов, рассмотренных в работе.

$$B = b_1 + b_2\sqrt{\tau} + \frac{b_3}{\tau} + \frac{b_4}{\tau^3} + D^2\sqrt{\mu} \left(b_5 + b_6\sqrt{\tau} + \frac{b_7}{\tau} + \frac{b_8}{\tau^4} \right) + \mu \left(b_9 + \frac{b_{10}}{\tau} + \frac{b_{11}}{\tau^3} + b_{12} \frac{D^2}{\tau^3} \right), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} b_1 &= 73,5402; & b_2 &= -12,5069; \\ b_3 &= -148,611; & b_4 &= -14,8254; \\ b_5 &= -0,748253; & b_6 &= 0,452094; \\ b_7 &= 0,205459; & b_8 &= -0,393865; \\ b_9 &= 0,584856; & b_{10} &= -0,945839; \\ b_{11} &= -0,409439; & b_{12} &= -0,0453704, \end{aligned}$$

здесь $\tau = T/T_{кр}$; молекулярная масса μ выражена в кг/кмоль; дипольный момент D — в 10⁻³⁰ Кл·м; B , см³/моль.

Таблица 5

Второй вириальный коэффициент трифторметана

Температура, К	Приведенная температура $T/T_{кр}$	B , см ³ /моль		Расхождение δB , %
		По уравнению (4)	По уравнению (6)	
240	0,8019	-319,44	-325,78	1,98
260	0,8687	-263,10	-262,15	-0,36
280	0,9355	-219,72	-216,27	-1,57
300	1,0024	-185,54	-181,83	-2,00
320	1,0692	-158,05	-155,05	-1,89
340	1,1360	-135,55	-133,58	-1,45
360	1,2028	-116,85	-115,89	-0,82
380	1,2697	-101,105	-100,965	-0,14
400	1,3365	-87,682	-88,118	0,50
420	1,4033	-76,120	-76,867	0,98
440	1,4701	-66,065	-66,866	1,21
463,15	1,5475	-55,957	-56,523	1,01

Таблица 6

Второй вириальный коэффициент тетрафторметана

Температура, К	Приведенная температура $T/T_{сп}$	B , см ³ /моль		Расхождение δB , %
		По уравнению (5)	По уравнению (6)	
200	0,8791	-224,41	-225,32	0,41
220	0,9670	-182,90	-183,30	0,22
240	1,0549	-150,83	-150,94	0,07
260	1,1428	-125,36	-125,31	-0,03
280	1,2307	-104,65	-104,53	-0,11
300	1,3186	-87,510	-87,360	-0,17
320	1,4065	-73,091	-72,937	-0,21
340	1,4944	-60,800	-60,658	-0,23
360	1,5823	-50,204	-50,081	-0,24
380	1,6703	-40,978	-40,879	-0,24
400	1,7582	-32,877	-32,801	-0,23
420	1,8461	-25,710	-25,657	-0,21
440	1,9340	-19,328	-19,295	-0,17
460	2,0219	-13,612	-13,596	-0,12
480	2,1098	-8,465	-8,463	-0,03
500	2,1977	-3,809	-3,818	0,22
520	2,2856	0,420	0,404	0,0158*
540	2,3735	4,277	4,257	0,46
560	2,4614	7,806	7,785	0,27
580	2,5493	11,046	11,027	0,17
600	2,6372	14,028	14,014	0,10
620	2,7252	16,781	16,774	0,04
640	2,8131	19,327	19,330	-0,01
660	2,9010	21,689	21,704	-0,07
680	2,9889	23,884	23,913	-0,12
700	3,0768	25,927	25,972	-0,17
720	3,1647	27,833	27,895	-0,22
740	3,2526	29,613	29,695	-0,28
760	3,3405	31,279	31,382	-0,33

* Для температуры 520 К, близкой к температуре Бойля, указано абсолютное расхождение в см³/моль.

Расхождения между значениями второго вириального коэффициента метана, рассчитанными по уравнениям (1) и (6) приводятся в табл. 2 (см. стр. 59).

Значения второго вириального коэффициента фторметана, рассчитанные по уравнениям (2) и (6), и расхождения между ними показаны в табл. 3 (см. стр. 60).

Аналогичная информация для хладагентов R32, R23 и R14 приводятся соответственно в таблицах 4, 5 и 6.

Рассмотрение табл. (2–6) позволяет сделать вывод о том, что универсальное уравнение (6) воспроизводит исходные данные с погрешностью, не превышающей 2%.

Необходимо отметить, что молекулы фторметана, дифторметана и трифторметана обладают значительным дипольным моментом. Такие молекулы стремятся развернуться друг к другу разноименными полюсами, после чего к силам межмолекулярного взаимодействия прибавляются силы притяжения разноименных электрических зарядов, что приводит к дополнительному сжатию газообразного вещества, делает большим по абсолютной величине его второй вириальный коэффициент. Хаотическое тепловое движение молекул, усиливающееся при повышении температуры, стремится разрушить описанный выше ориентационный эффект.

В процессе аппроксимации опытных данных варьировалась структура универсального уравнения, при этом в соответствии с теорией лучшие результаты были получены при пропорциональности ряда слагаемых квадрату дипольного момента.

Список литературы (References)

1. Клецкий А. В., Митропов В. В. Второй вириальный коэффициент метана. // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 12–14. [Kletsy A. V., Mitropov V. V. Second virial coefficient of methane. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2012. No 4. p. 12–14. (in Russian)]
2. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T. P-v-T relations for methane. *J. Chemical & Engineering Data*. 1964. Vol.9.
3. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W., Jacschke M. *J. Chemical Thermodynamics*. 1988. Vol. 20.
4. Händel G., Kleinrohм R., Wagner W. *J. Chemical Thermodynamics*. 1992. Vol. 24.
5. Cristancho D. E., Mantilla I. D., Ejaz S., Hall K. R. Accurate P, ρ , T data for methane from (300 to 450) K up to 180 MPa. *J. Chemical & Engineering Data*. 2010. Vol.55.
6. Клецкий А. В., Митропов В. В. Второй вириальный коэффициент хладагента R41 // Вестник Международной академии холода. 2014, № 2. С. 45–47. [Kletsy A. V., Mitropov V. V. The second virial coefficient for refrigerant R41. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014, № 2. С. 45–47. (in Russian)]
7. Michels A., Visser A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J. Isotherms and thermodynamic functions of methyl fluoride. *Physica*. 1952, v. 18, p. 114.
8. Demiriz A. M., Kohlen R., Koopmann C., Moeller D., Sauermann P., Iglesias-Silva, Kohler F. The virial coefficients and the equation of state behavior of the polar components. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, v. 85, p. 313.
9. Bignell C. M., Dunlop P. J. Second virial coefficients for fluoromethanes and their binary mixtures with helium and argon. *J. Chemical & Engineering Data*. 1993, v. 38, p. 139.

10. Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., Ek-Guubeily S. A. Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures. *J. Physical Chemistry*. 2002. v. 4, p. 4444.
11. D'Amore A., Nicola G. D., Polonara F., Stryjek R. Virial coefficients from burnett measurements for the carbon dioxide+fluoromethane system. *J. Chemical & Engineering Data*. 2003, v. 48, p. 44.
12. Клецкий А. В., Митропов В. В. Второй вириальный коэффициент дифторметана // Вестник Международной академии холода. 2014, № 4. С. 75–78. [Kletsy A. V., Mitropov V. V. The second virial coefficient of difluoromethane. *Vestnik Mezhdunarodnoi Akademii Kholoda*. 2014. No 4. p. 75–78. (in Russian)]
13. Клецкий А. В., Митропов В. В. Второй вириальный коэффициент хладагента R23 // Вестник Международной академии холода. 2013. № 2. с. 51–53. [Kletsy A. V., Mitropov V. V. The second virial coefficient of the R23 refrigerant. *Vestnik Mezhdunarodnoi Akademii Kholoda*. 2013, No 2. p. 51–53. (in Russian)]
14. Клецкий А. В., Митропов В. В. Второй вириальный коэффициент тетрафторметана // Вестник Международной академии холода. 2013. № 4. С. 64–66. [Kletsy A. V., Mitropov V. V. The second virial coefficient of tetrafluoromethane. *Vestnik Mezhdunarodnoi Akademii Kholoda*. 2013. No 4. p. 64–66. (in Russian)]

Статья поступила в редакцию 26.06.2014



32-я межрегиональная специализированная ВЫСТАВКА

12-13 ноября
ВОРОНЕЖ
2015

ПИЩЕВАЯ



ИНДУСТРИЯ

Приглашаем компании к участию



Тел.: (473) 251-20-12

Подробная информация на www.veta.ru

e-mail: veta@veta.ru

генеральный информационный спонсор

