

УДК 536.7

Второй вириальный коэффициент этана и его фторпроизводных

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The general equation for second virial coefficients of ethane and refrigerants R161, R152a, R143a, R134a, R125, R116 is presented as function of temperature, molar mass and dipole moment. The deviations between the values of second virial coefficient derived from experimental data and calculated using this equation are as a rule less than 2 %.

Key words: second virial coefficient, refrigerant, dipole moment.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, хладагент, дипольный момент.

Среди галогенопроизводных углеводородов только фторпроизводные не участвуют в разрушении озонового слоя Земли и в соответствии с Монреальским протоколом могут рассматриваться в качестве замены озоноразрушающих хладагентов, выводимых из производства и использования.

В настоящее время в качестве рабочих веществ холодильных машин используются в чистом виде или в составе смесей такие фторпроизводные этана, как монофторэтан (R161), дифторэтан (R152a), трифторэтан (R143a), тетрафторэтан (R134a), пентафторэтан (R125) и перфторэтан (R116). Три соединения, находящиеся в середине этого перечня, имеют изомеры; в роли хладагентов используются изомеры, обладающие наибольшей асимметрией молекул.

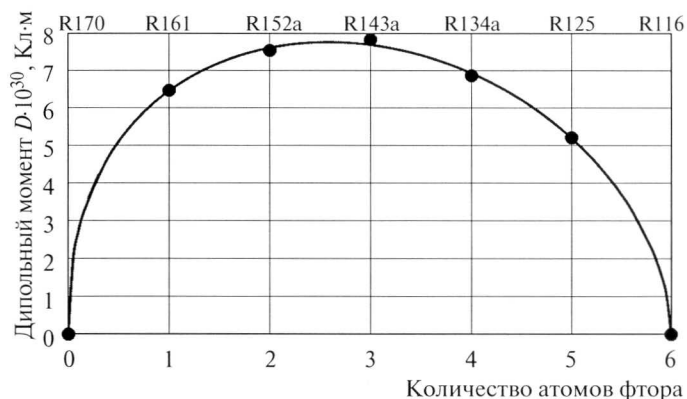
Отметим, что уравнения состояния для этих рабочих тел получались совместной обработкой разнородных экспериментальных данных с учетом точных термодинамических соотношений. Ряд важных характеристик перечисленных хладагентов приводится в табл. 1.

Как видно из табл. 1, молекулы рассматриваемых хладагентов, за исключением этана и перфторэтана, обладают значительным по величине электрическим дипольным моментом, при этом часто он оказывается заметно больше, чем у таких хорошо известных полярных веществ, как аммиак ($4,90 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и вода ($6,10 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Замена атома водорода атомом фтора в молекуле этана ввиду значительного различия по массе и размерам этих атомов приводит к существенному нарушению симметрии молекулы и возникновению у нее электрического дипольного момента. Наибольшей асимметрией обладает изомер трифторэтана $\text{CH}_3\text{—CF}_3$, у которого все атомы водорода связаны с одним атомом углерода, а все атомы

фтора — с другим. Хотя процесс замены атомов, естественно, является дискретным, зависимость величины электрического дипольного момента рассматриваемых молекул от числа входящих в них атомов фтора, как показано на рисунке, является довольно монотонной.

Молекулы, обладающие дипольным моментом, стремятся развернуться друг к другу разноименными зарядами, 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. Последний, как известно, характеризует темп изменения многих термодинамических свойств вещества на начальной стадии перехода от идеального газа к реальному. Таким образом, наличие дипольного момента увеличивает этот темп, приводит к более крутому изменению свойств газа.



Дипольные моменты этана и его фторпроизводных

Таблица 1
Основные термодинамические характеристики этана и его фторпроизводных

Характеристики	Этан	R161	R152a	R143a	R134a	R125	R116
Молекулярная масса, кг/кмоль	30,069	48,059	66,051	84,041	102,032	120,021	138,012
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К)	276,51	173,00	125,88	98,934	81,489	69,275	60,245
Критическая температура, К	305,32	375,25	386,41	345,86	374,21	339,2	293,03
Критическое давление, МПа	4,8722	5,046	4,517	3,761	4,0593	3,62	3,048
Идеально-газовый критический удельный объем, см ³ /г	17,328	12,866	10,769	9,098	7,5122	6,4912	5,7918
Дипольный момент $D \cdot 10^{30}$, Кл·м	0	6,472	7,545	7,828	6,865	5,214	0

Необходимо отметить, что хаотическое тепловое движение молекул стремится нарушить их ориентацию и тем самым ослабить так называемый ориентационный эффект.

Сила и энергия межмолекулярного взаимодействия полярных молекул описываются потенциалом Штокмайера [1]. Для хладагента R125, термодинамические свойства которого изучены весьма подробно, были подобраны силовые постоянные этого потенциала по значениям второго вириального коэффициента B , см³/г [2]:

$$B = -0,1493 + \frac{12,934}{T} - \frac{119,532}{T^2} + \frac{256,509}{T^3} - \frac{277,39}{T^4}, \quad (1)$$

где T — температура, К.

Уравнение (1) воспроизводит экспериментальную информацию из восьми первоисточников с погрешностью, как правило, не превышающей 1 %.

Так, расстояние между молекулами пентафторэтана σ , при котором силы притяжения и отталкивания равны, а потенциальная энергия взаимодействия молекул достигает минимума, оказалось равным 4,827 Å. Отношение глубины потенциальной ямы, соответствующей модулю минимального значения энергии взаимодействия молекул, к постоянной Больцмана $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ Дж/К составило 156,5 К. Оптимальные значения других параметров потенциала Штокмайера оказались равными: $t^* = 1,2$ и $b_0 = 1,1818$ см³/г. Результаты расчетов приводятся в табл. 2. Относительная погрешность

$$\delta = \left[\frac{B_{\text{расч}} - B_{\text{экс}}}{|B_{\text{экс}}|} \right] 100 \, \%.$$

Данные табл. 2 позволяют сделать вывод, что с помощью потенциала Штокмайера нам удалось описать экспериментально обоснованную зависимость второго вириального коэффициента от температуры с погрешностью $\pm 1,5$ %. При переходе $t^* = 1,1$ погрешность описания несколько увеличивается [1].

Потенциал Штокмайера требует для определения его силовых постоянных информации о зависимости энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними, которая неизвестна, или экспериментальных данных о втором вириальном коэффициенте. Потенциал может оказаться полезным при ограниченной опытной информации для интерполяции данных или для их экстраполяции в сторону повышения температуры. Все особенности сложного силового взаимодействия молекул не учитываются в полной мере потенциалами Леннард-Джонса, Штокмайера, Кихара и др.

В настоящей работе значения безразмерного второго вириального коэффициента описаны следующей функцией от температуры, молекулярной массы μ и дипольного момента D :

$$\frac{B}{v_{\text{кр.ид}}} = b_1 + b_2\mu + b_3D + b_4D^2 + \frac{b_5 - 2b_2\mu + b_6D^2}{\tau} + \frac{b_7 + b_2\mu + b_8D^2}{\tau^3}, \quad (2)$$

где B — второй вириальный коэффициент, см³/г;

$v_{\text{кр.ид}} = RT_{\text{кр}}/P_{\text{кр}}$ — идеально-газовый критический удельный объем, см³/г;

$$\tau = T/T_{\text{кр}};$$

$$D \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м};$$

$$b_1 = 0,247544; b_2 = -0,000715664; b_3 = 0,00454345,$$

$$b_4 = -0,00474901; b_5 = -0,529402; b_6 = 0,00696806,$$

$$b_7 = -0,0530474; b_8 = -0,00332066.$$

Экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента этана рассчитывались по формуле, выделенной из уравнения состояния этана [3]:

$$B = v_{\text{кр}} \left(0,834407\tau^{0,25} - 1,428736\tau - 0,579762\tau^2 - 0,03312704\tau^{4,25} \right), \quad (3)$$

где $v_{\text{кр}} = 4,85013$ см³/г;

$$\tau = 305,322/T.$$

Расхождение между значениями второго вириального коэффициента этана, рассчитанными по формуле (3) и по обобщенному выражению (2), приводятся в табл. 3.

Термодинамические свойства монофторэтана (R161) экспериментально изучены хуже, чем других фторпроизводных этана. В работе [4] из-за ограниченности опытных данных при разработке уравнения состояния для хладагента R161 была использована теория подобия. Из этого уравнения состояния выводится следующая формула для расчета второго вириального коэффициента:

$$B\rho_{\text{кр}} = 0,75688\tau^{0,25} - 1,411\tau^{1,25} - 0,63922\tau^{1,5} + 0,73357\tau^{2,375} - 0,56406\tau^{3,5} - 0,094362\tau^{6,5}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{кр}} = 0,301814$ г/см³;

$$\tau = T_{\text{кр}}/T, \text{ здесь } T_{\text{кр}} = 375,3 \text{ К.}$$

Сравнение экспериментально обоснованных значений второго вириального коэффициента хладагента R125 с рассчитанными по потенциалу Штокмайера

$T^* [1]$	$B^* [1]$	$B_{\text{расч}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$T, \text{ К}$	$B_{\text{экс}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$\delta, \%$
1,15	−10,53	−12,444	179,98	−12,293	−1,23
1,30	−7,21	−8,521	203,45	−8,392	−1,54
1,50	−4,831	−5,7093	234,75	−5,627	−1,46
1,70	−3,476	−4,1079	266,05	−4,121	0,33
1,90	−2,6156	−3,0911	297,35	−3,1013	1,33
2,20	−1,8002	−2,1275	344,3	−2,1563	1,34
2,40	−1,4345	−1,6953	375,8	−1,7201	1,44
2,60	−1,1551	−1,3651	406,9	−1,3956	1,48
2,80	−0,93559	−1,1057	438,2	−1,1175	1,06

Таблица 2

Таблица 3

Второй вириальный коэффициент этана

Температура <i>T</i> , К	Приведенная температура <i>T</i> / <i>T</i> _{кр}	<i>B</i> , см ³ /г		Расхождение <i>δB</i> , %
		По уравнению (3)	По уравнению (2)	
180	0,5895	−16,74	−16,68	0,35
200	0,6551	−13,60	−13,55	0,42
220	0,7206	−11,29	−11,23	0,48
240	0,7861	−9,515	−9,465	0,53
260	0,8516	−8,120	−8,072	0,59
280	0,9171	−6,996	−6,948	0,68
300	0,9826	−6,073	−6,023	0,83
320	1,0481	−5,303	−5,247	1,07
340	1,1136	−4,652	−4,587	1,40
360	1,1791	−4,096	−4,019	1,86
370	1,2118	−3,847	−3,764	2,15

Таблица 4

Второй вириальный коэффициент хладагента R161

Температура <i>T</i> , К	Приведенная температура <i>T</i> /375,25	<i>B</i> , см ³ /г		
		По уравнению (4)	По уравнению (5)	По уравнению (2)
220	0,5863	−24,51	−15,53	−17,60
240	0,6396	−17,14	−12,94	−13,97
260	0,6929	−12,66	−10,83	−11,33
280	0,7462	−9,766	−9,116	−9,364
300	0,7995	−7,792	−7,739	−7,858
320	0,8528	−6,383	−6,635	−6,684
340	0,9061	−5,337	−5,745	−5,753
360	0,9594	−4,534	−5,022	−5,002
380	1,0127	−3,900	−4,426	−4,389
400	1,0660	−3,386	−3,929	−3,882
420	1,1193	−2,963	−3,508	−3,457

Новое уравнение состояния для хладагента R161 было представлено в 2010 г. на 9-й азиатской конференции по теплофизическим свойствам [5]. Из этого уравнения состояния нами получено следующее выражение для расчета второго вириального коэффициента:

$$B = 3,3133 \Big(1,51136 \tau^{0,3076} - 2,29648 \tau^{0,8677} - 1,03542 \tau^{1,975} + 0,530954 \tau e^{-2,73772(\tau - 0,904156)^2} - 0,1188926 \tau^{1,5} e^{-5,15213(\tau - 0,691552)^2} \Big), \tag{5}$$

где $\tau = T_{кр}/T$, здесь $T_{кр} = 375,25$ К.

Вычисленные по формулам (2), (4) и (5) значения второго вириального коэффициента R161 приводятся в табл. 4, при этом расчет по формуле (2) дает промежуточные величины коэффициента между вычисленными по уравнениям (4) и (5), которые существенно отличаются друг от друга, особенно на краях температурного интервала.

Экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента хладагента R152a вычислялись по уравнению

$$B = 5,268 - \frac{46,17}{T} + \frac{67,78}{T^2} - \frac{406}{T^4}. \tag{6}$$

Уравнение (6) было получено аппроксимацией имеющихся экспериментальных и расчетных данных. Расхождения между значениями второго вириального коэффициента хладагента R152a, рассчитанными по формуле (6) и по обобщенному уравнению (2), приводятся в табл. 5. Расчеты по уравнению (2) при крайних значениях температуры выбранного интервала приводят к значениям второго вириального коэффициента R152a, которые отличаются от вычисленных по уравнению состояния менее чем на 1 % [6].

Экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента для хладагента R143a рассчитывались по формуле, следующей из уравнения состояния, приведенного в работе [7]:

$$B\rho_{кр} = 7,773644\tau^{0,67} - 8,70185\tau^{0,833} - 0,277798\tau^{1,7} - 0,205521\tau^{3,9} - 0,0427939\tau^{7,2}, \tag{7}$$

где $\rho_{кр} = 0,431$ г/см³;
 $\tau = T_{кр}/T$, здесь $T_{кр} = 345,857$ К.

Расхождения между значениями второго вириального коэффициента R143a, вычисленными по формуле (7) и по уравнению (2), приведены в табл. 6.

Таблица 5

Второй вириальный коэффициент хладагента R152a

Температура T, K	Приведенная температура $T/T_{кр}$	$B, \text{см}^3/\text{г}$		Расхождение $\delta B, \%$
		По уравнению (6)	По уравнению (2)	
260	0,6729	–11,35	–11,23	1,10
280	0,7246	–9,181	–9,143	0,42
300	0,7764	–7,603	–7,574	0,38
320	0,8281	–6,413	–6,369	0,69
340	0,8799	–5,486	–5,427	1,07
360	0,9317	–4,744	–4,680	1,34
380	0,9834	–4,135	–4,080	1,33
400	1,0352	–3,624	–3,592	0,89
420	1,0869	–3,187	–3,190	–1,08
440	1,1387	–2,807	–2,857	–1,79

Таблица 6

Второй вириальный коэффициент хладагента R143a

Температура T, K	Приведенная температура $T/345,86$	$B, \text{см}^3/\text{г}$		Расхождение $\delta B, \%$
		По уравнению (7)	По уравнению (2)	
220	0,6361	–11,76	–11,56	1,74
240	0,6939	–8,895	–9,007	–1,27
260	0,7517	–7,044	–7,184	–2,00
280	0,8096	–5,760	–5,848	–1,53
300	0,8674	–4,818	–4,846	–0,60
320	0,9252	–4,095	–4,081	0,34
340	0,9831	–3,521	–3,486	0,98
360	1,0409	–3,053	–3,018	1,16
380	1,0987	–2,663	–2,643	0,75
400	1,1565	–2,333	–2,341	–0,33

Таблица 7

Второй вириальный коэффициент тетрафторэтана

Температура T, K	Приведенная температура $T/374,21$	$B, \text{см}^3/\text{г}$		Расхождение $\delta B, \%$
		По уравнению (8)	По уравнению (2)	
230	0,6146	–10,00	–9,950	0,50
240	0,6414	–8,812	–8,826	–0,16
260	0,6948	–7,015	–7,059	–0,63
280	0,7482	–5,725	–5,755	–0,52
300	0,8017	–4,758	–4,771	–0,27
320	0,8551	–4,011	–4,013	–0,06
340	0,9086	–3,421	–3,420	0,01
360	0,9620	–2,945	–2,949	–0,01
380	1,0155	–2,555	–2,570	–0,58
400	1,0689	–2,230	–2,260	–1,36

Для хладагента R134a экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента вычислялись по формуле

$$B = v_0 (0,498223 - 1,800808\tau^{1,5} + 0,2671641\tau^2 - 0,5184567\tau^5 + 0,2057144\tau^6 - 0,003497836\tau^{10}), \quad (8)$$

где $v_0 = 1,9685 \text{ см}^3/\text{г}$; $\tau = 374,18/T$.

Формула (8) была получена нами из уравнения состояния хладагента R134a [8]. Сравнение результатов расчета коэффициента B по уравнению (8) и обобщенному уравнению (2) приводится в табл. 7.

Температурная зависимость второго вириального коэффициента хладагента R125 детально обсуждалась в статье [2], в которой она была описана уравнением (1), использованным в настоящей работе. В табл. 8 приводятся значения второго вириального коэффициента пентафторэтана, вычисленные по уравнениям (1) и (2).

Необходимо отметить, что вклад во второй вириальный коэффициент хладагента R125, зависящий от дипольного момента, оказался положительным при высоких значениях температуры, что говорит о наличии причин, действующих противоположно ориентационному эффекту.

Таблица 8

Второй вириальный коэффициент хладагента R125

Температура <i>T</i> , К	Приведенная температура <i>T/T</i> _{кр}	<i>B</i> , см ³ /г		Расхождение <i>δB</i> , %
		По уравнению (1)	По уравнению (2)	
200	0,5896	−8,830	−8,745	0,96
220	0,6486	−6,709	−6,771	−0,93
240	0,7075	−5,309	−5,378	−1,31
260	0,7665	−4,324	−4,363	−0,90
280	0,8255	−3,595	−3,602	−0,21
300	0,8844	−3,035	−3,020	0,50
320	0,9434	−2,589	−2,564	0,96
340	1,0024	−2,226	−2,201	1,11
360	1,0613	−1,924	−1,908	0,83
380	1,1203	−1,670	−1,668	0,15
400	1,1792	−1,483	−1,468	1,02

Таблица 9

Второй вириальный коэффициент хладагента R116

Температура <i>T</i> , К	Приведенная температура <i>T/T</i> _{кр}	<i>B</i> , см ³ /г		Расхождение <i>δB</i> , %
		По уравнению (9)	По уравнению (2)	
180	0,6143	−6,071	−6,061	0,17
200	0,6825	−4,703	−4,720	−0,35
220	0,7508	−3,756	−3,776	−0,53
240	0,8190	−3,068	−3,086	−0,56
260	0,8873	−2,549	−2,563	−0,58
280	0,9555	−2,144	−2,158	−0,66
300	1,0238	−1,819	−1,835	−0,87
320	1,0920	−1,554	−1,574	−1,25
340	1,1603	−1,333	−1,358	−1,84
350	1,1944	−1,236	−1,264	−2,23

В работе [9] на основе закона соответственных состояний уточняется формирование температурной зависимости второго вириального коэффициента широкого круга веществ из трех вкладов: первый соответствует веществам со сферическими молекулами, второй учитывает фактор ацентричности, третий — дипольный момент. Для хладагента R125 последний вклад оказался положительным во всем интервале температур. Авторы работы отмечают, что для неполярных веществ удалось добиться хорошего соответствия с опытными данными, для полярных веществ такое соответствие было приближенным.

В настоящей работе ставилась задача получить информацию об изменении второго вириального коэффициента при последовательной замене атомов водорода атомами фтора в молекуле этана, т. е. в пределах одной гомологической цепочки.

Экспериментально обоснованные данные о втором вириальном коэффициенте перфторэтана (R116) вычислялись по формуле статьи [10]:

$$B = v_{кр} \left(1,1632\tau^{0,25} - 2,8123\tau^{1,125} + 0,77202\tau^{1,5} - \right. \\ \left. - 0,30343\tau^{3,625} \right), \tag{9}$$

где $v_0 = 1,63046 \text{ см}^3/\text{г}$; $\tau = T/T_{кр}$, здесь $T_{кр} = 293,03 \text{ К}$.
Результаты расчета второго вириального коэффициента хладагента R116 по уравнению (9) и по обобщенному уравнению (2) приведены в табл. 9.
Отметим, что относительная погрешность аппроксимации при 350 К в 2,23 % соответствует расхождению по второму вириальному коэффициенту в 3,8 см³/моль.

Список литературы

1. Гиришфельдер Д., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Иностр. литература, 1961.

2. Мумронов В. В., Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагента R125 // Вестник МАХ. 2007. № 3.

3. Buecker D., Wagner W. A reference equation of state for thermodynamic properties of ethane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35.

4. Lemmon E. W. Short Helmholtz equation of state for R-161. REFPROP. Version 9.0. 2005.

5. Wu J., Zhou Y. An equation of state for fluoroethane (R161). Proc. 9th Asian Thermophys. Prop. Conf., Beijing. China. 2010.

6. Outcalt S. L., McLinden M. O. A modified BWR-equation of state for thermodynamic properties of R152a // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25.

7. Lemmon E. W., Jacobsen R. T. International standard formulation for the thermodynamic properties trifluoroethane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. Vol. 29.

8. Tillner-Roth R., Baehr H. D. International standard formulation for the thermodynamic properties of tetrafluoroethane // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 23. 1994.

9. Meng L., Duan Y.-Y., Li L. Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids // Fluid Phase Equal. 2004. Vol. 226.

10. Lemmon E. W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51.