

## Анализ экспериментальной информации о равновесных свойствах R218 на основе неаналитического уравнения состояния

Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

**В статье проведен анализ новых экспериментальных данных о теплофизических свойствах R218 и их сравнение с опубликованными ранее. Сравнение проведено с помощью неаналитического уравнения состояния. Приведена структура уравнения состояния.**

**Ключевые слова:** уравнение состояния, термодинамические свойства, R218.

Появление новой экспериментальной информации дает возможность уточнить имеющиеся уравнения состояния. Однако важным является проверка новых экспериментальных данных на согласованность с имеющимся массивом опытных данных. В работе [1] приводятся новые термические для хладона R218. При этом авторы [1] показали, что эти данные хорошо согласуются с расчетными значениями, полученными на основе уравнения состояния Леммона и Спана [2]. С другой стороны, уравнения состояния Барышева [3] и Рыкова [4] в области плотной жидкости существенно расходятся с результатами, полученными на основе [2].

Для анализа экспериментальной информации о термических и калорических свойствах R218 воспользуемся уравнением состояния, которое качественно верно описывает как регулярную часть термодинамической поверхности, так и область сильно развитых флуктуаций:

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

Здесь  $\rho$  – плотность;  $T$  – абсолютная температура;  $t = T/T_c$ ;  $\tau = t - 1$ ;  $\tau_1 = 1/t - 1$ ;  $\omega = \rho/\rho_c$ ;  $\Delta\rho = \omega - 1$ ;  $T_c$  – критическая температура;  $\rho_c$  – критическая плотность;  $R$  – газовая постоянная;  $\alpha$  и  $\gamma$  – критические индексы изохорной теплоемкости  $C_v$  и изотермической сжимаемости  $K_T$ , соответственно;  $\beta$  и  $\delta$  – критические индексы кривой сосуществования и критической изотермы, соответственно;  $f(\omega)$  и  $f_{i,j}(t)$  – сглаживающие функции;  $F_0(T)$  – идеально-газовая составляющая свободной энергии;  $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$  – масштабная переменная.

Термическое уравнение состояния, рассчитанное на базе выражения свободной энергии Гельмгольца (1) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
Z(\rho, T) = & 1 + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta \rho)^i (i\omega + \Delta \rho) + \\
& + (\omega/t) \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta \rho|^{\delta + \Delta_i / \beta} g_i(x, \omega),
\end{aligned} \tag{2}$$

где

$$g_i(x) = f(\omega) \text{sign}(\Delta \rho) h_i(x) + f'(\omega) a_i(x) \Delta \rho.$$

Здесь  $Z(\rho, T)$  – сжимаемость;  $h_i(x)$  – масштабные функции химического потенциала.

Сглаживающие функции  $f(\omega)$  и  $f_{ij}(t)$  в (1), (2) описываются следующими зависимостями:

$$f(\omega) = [1 - \omega^4]^{ns} - 1, \quad f_{ij}(t) = 1/t^{ns} \tag{3}$$

В данной работе использованы следующие масштабные функции  $a_i(x)$ :

$$\begin{aligned}
a_0(x) &= A_1 \left[ (x + x_1)^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2} (x + x_2)^{2-\alpha} \right] + B_1 (x + x_3)^\gamma + C_1, \\
a_1(x) &= A_2 \left[ (x + x_4)^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_4}{x_5} (x + x_4)^{2-\alpha+\Delta} \right] + B_2 (x + x_6)^{\gamma+\Delta} + C_2, \\
a_2(x) &= A_3 (x + x_7)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_7}{x_8} (x + x_8)^{2-\alpha+\Delta_2} + C_3, \\
a_3(x) &= A_4 (x + x_9)^{\gamma+\Delta_3} + C_4, \\
a_5(x) &= A_5 \left[ (x + x_{10})^{\gamma+\Delta_4} - (x + x_{11})^{\gamma+\Delta_4} \right] + C_5,
\end{aligned} \tag{4}$$

где  $\Delta_2 = \gamma - \alpha$ ;  $\Delta_3 = \Delta_4 = \gamma + \beta - 1$ ;  $A_3 = A_4 = A_5 = 1$ .

Коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$  находятся из равенств:

$$\begin{aligned}
A_1 &= - \frac{k\gamma(\gamma-1)}{2\alpha b^2 (2-\alpha)(1-\alpha)(1-x_1/x_2)}, \\
A_2 &= - \frac{k(\gamma+\Delta)}{2b^2 (2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)(1-x_4/x_5)},
\end{aligned}$$

$$B_1 = B_2 = \frac{1}{2k}.$$

Здесь

$$k = \left( (b^2 - 1)/x_0 \right)^\beta, \quad b^2 = (\gamma - 2\beta) / [\gamma(1 - 2\beta)]$$

Постоянные  $C_i$ , входящие в масштабные функции (6), находятся из равенства  $(2 - \alpha + \Delta_i) a_i(x = -x_0) + x_0 a_i'(x = -x_0) = 0$ .

Для того чтобы термическое уравнение состояния (2) передавало равновесные свойства R218 в соответствии с требованиями МТ, коэффициенты  $C_{i,j}$  выбирались таким образом, чтобы выполнялись равенства:

$$\left( \frac{\partial^n p}{\partial \rho^n} \right)_{\rho=\rho_c, T=T_c} = 0 \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_c, T=T_c} \approx A |\tau|^\gamma \quad (5)$$

где  $n = 1, 2, 3, 4$ .

С учетом (5) уравнение состояния (2) принимает вид:

$$\begin{aligned} Z(\rho, T) = & 1 + \omega y_1 + \omega^2 y_1' + \omega(\omega y_2 + y_2') C_{10} + \omega(\omega y_6 + y_3') C_{20} + \\ & + \omega \sum_{i=6}^{n_3} C_{i0} (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \omega \tau_1 (2\omega - 3) C_{11} + \\ & + \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) C_{21} + \omega \tau_1 \sum_{i=3}^{n_3} C_{i1} (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \\ & + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=2}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \omega \tau^{-1} \times \\ & \times \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta \rho|^{\delta + \Delta_i/\beta} (f(\omega) \text{sign}(\Delta \rho) h_i(x) + f'(\omega) a_i(x) \Delta \rho). \end{aligned} \quad (6)$$

где функции  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$  описываются зависимостями:

$$y_1 = -15,4/12 + 5,8/12 \Delta \rho - 1,1/6 (\Delta \rho)^2 + 0,05 (\Delta \rho)^3,$$

$$y_2 = 5 - 4 \Delta \rho + 3 (\Delta \rho)^2 - 2 (\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^4,$$

$$y_3 = 4 - 3 \Delta \rho + 2 (\Delta \rho)^2 - (\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^5.$$

Для хладона R218 имеется экспериментальная информация об изохорной теплоемкости [5, 6], полученная как в критической области, так и в регулярной.

Коэффициенты уравнения (1) определяются из условия минимума функционала

$$\Phi = \Phi_p + \Phi_{C_p} + \Phi_{p_s-T_s-\rho^{\pm}} + \Phi_{\mu^{-,+}} + \Phi_{C_p} + \Phi_B$$

Для расчета идеально-газовых составляющих термодинамических функций использовано уравнение для идеально-газовой составляющей изобарной теплоемкости, предложенное в [6]:

$$C_p^0 = 0,1170 + 2,908 \cdot 10^{-3} T - 2,226 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$$

Были рассмотрены варианты, в которых вес для данных [1] на квазиизохорах менялся от 1,7 до 0,7 (соответственно, вариант I и вариант II). На рис. 1 ÷ рис. 6. представлены полученные результаты. При этом вес для данных Барышева на изотермах 133,15 К ÷ 313,15 К выбран равным 1. На основе анализа рис. 1 видно, что увеличение веса экспериментальных данных [1] привело к существенному улучшению (до 0,28 %) описания этих данных уравнением (1) на квазиизохорах 1746 кг/м<sup>3</sup> и 1795 кг/м<sup>3</sup>.

При увеличении веса данных [1] не произошло существенного изменения описания термических [5] и калорических экспериментальных данных [4, 6] относительно варианта I (см. рис. 2, 5, 6).

Из рис. 4. видно, что в случае варианта I экспериментальные данные Барышева описаны значительно хуже, чем при малом весе данных [1] в интервале температур 213,15 К ÷ 253,15 К.

На основе полученной информации можно сделать вывод, что новая экспериментальная информация [1] не противоречит ранее полученной. И ее можно включать в массив экспериментальных данных при построении уравнения состояния. Однако, следует иметь в виду, что в случае включения в массив исходной информации экспериментальных данных [1] с весом больше 1 приводит к существенному снижению точности описания линии фазового равновесия в окрестности тройной точки. Это обусловлено тем, что расхождение между данными [1] и [3] при в диапазоне температур 213,15 К ÷ 253,15 К достигает 0,4% по плотности и носит систематический характер, а это приводит в области плотной жидкости к значительному расхождению по давлению.

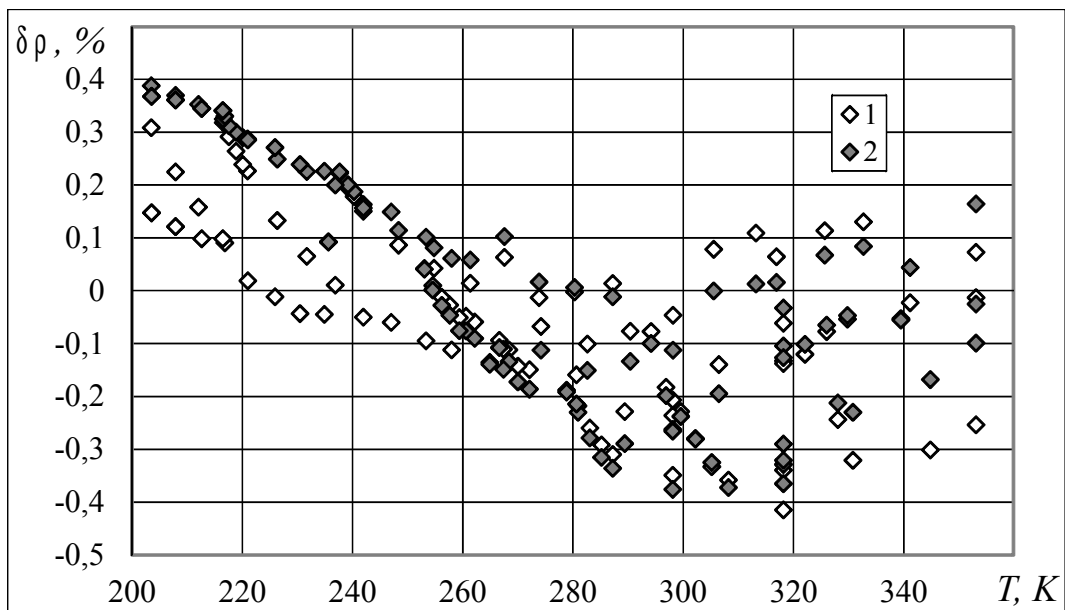


Рис. 1. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [1]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

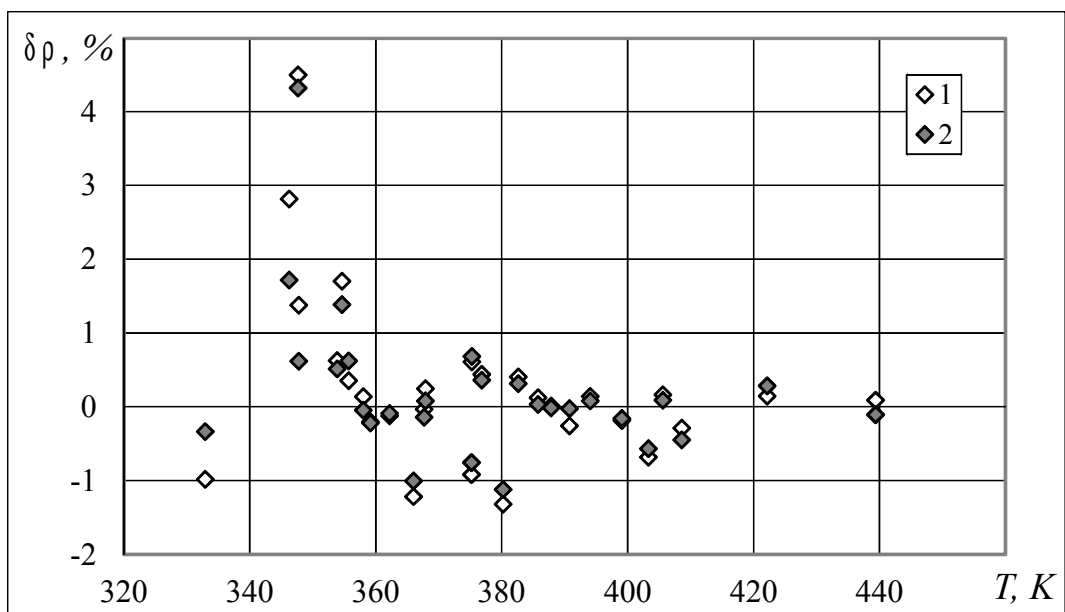


Рис. 2. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [5]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

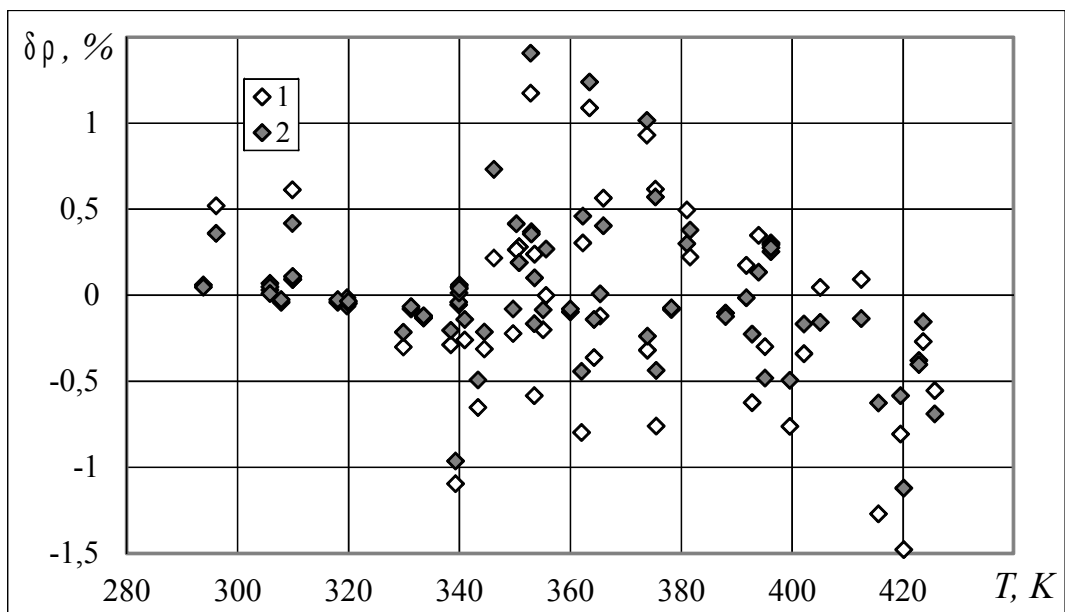


Рис. 3. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [3]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

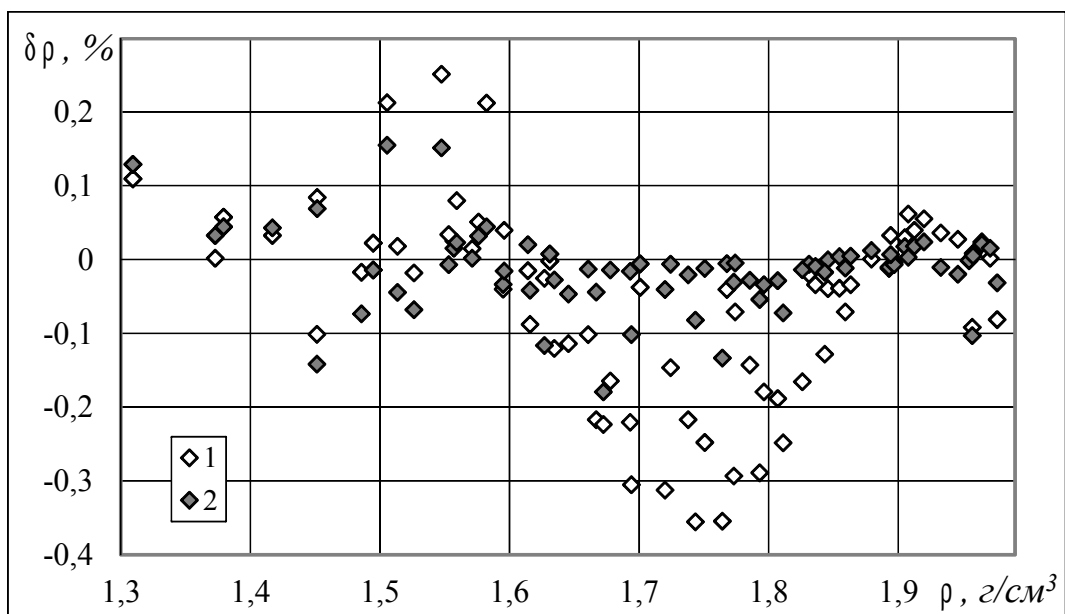


Рис. 4. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [3]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

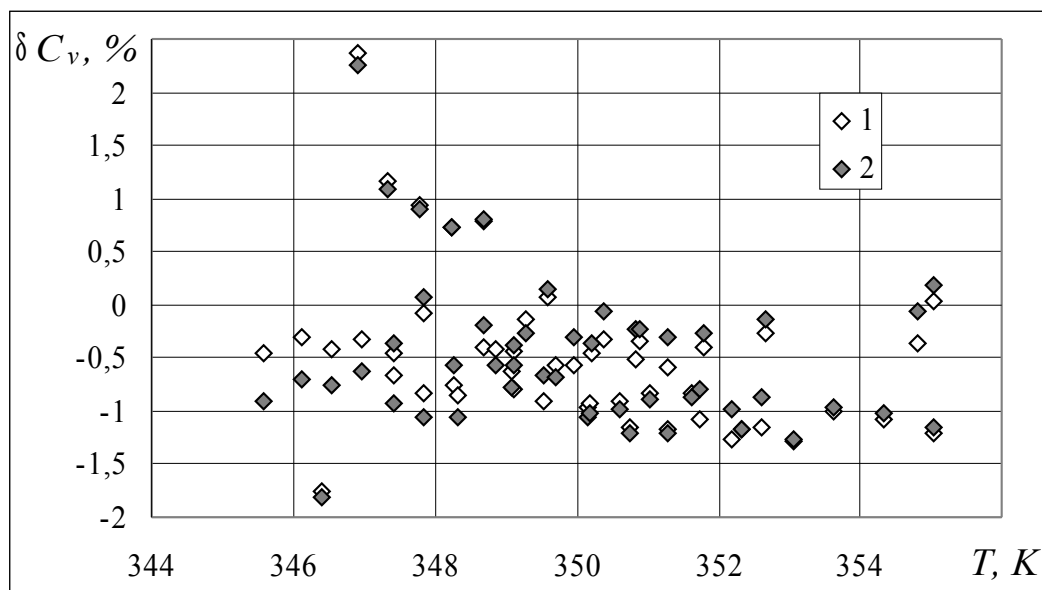


Рис. 5. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [4]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

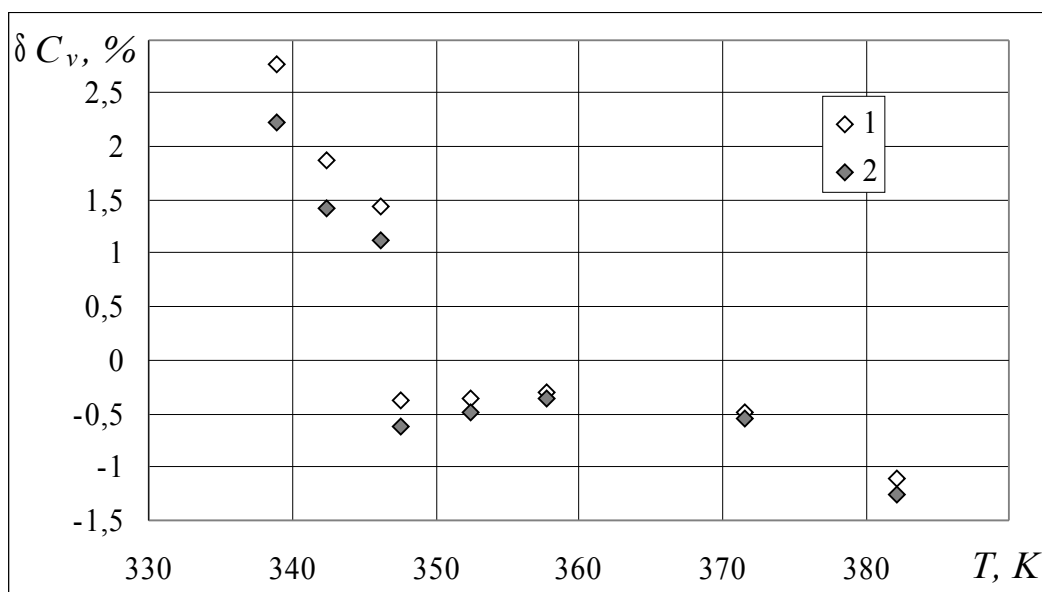


Рис. 6. Отклонения расчетных значений от экспериментальных данных [6]:  
1 – варианта I; 2 – варианта II.

### Список литературы:

1. Klomfar J., Součeková M, Paátek J. Experimental study of p–ρ–T relationship of compressed liquid phase for octafluoropropane and two near azeotropic ternary HFC/HC mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57. P. 1627–1634.

2. Lemmon E. W., Span R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids // J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 785–850.

3. Барышев В.П. Комплексное исследование теплофизических свойств фреона -218 // Дис. ... канд. техн. наук. Л., 1981. С. 204.

4. Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a // Дис. на соискание уч.ст. докт. техн. наук. СПб.: СПбГУНиПТ, 2000. – 456 с.

5. Brown I.A. Physical properties of perfluoropropane//J. Chem. Eng. Data. 1963. Vol. 8, № 11. P.106-108.

6. Рябушева Т.И. Исследование изохорной теплоемкости холодильных агентов // Дис. ... канд. техн. наук. Л., 1979. С. 189.

**The analysis of the experimental information  
on equilibrium properties r218 on the basis  
of not analytical equation of state**

Rykov A.V., Kudryavtseva I.V., Rykov S.V.

*National Research University of Information Technologies,  
Mechanics and Optics*

*In article the analysis of new experimental data about thermalphysic properties R218 and their comparison with published earlier is carried out. Comparison is spent by means of not analytical equation of state. The structure of an equation of state is given.*

**Key words:** equation of state, thermodynamic properties, R218.