

УДК 536.423:534.2

СКОРОСТЬ ЗВУКА И ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ФРЕОНА-227

С.Г. КОМАРОВ, В.А. ГРУЗДЕВ

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Методом ультразвукового интерферометра исследована скорость звука в жидком и газообразном фторированном углеводороде R-227 ($\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$) в интервале температур от 0 до 120 °С до давления 2,6 МПа. В том же температурном интервале проведены измерения давления насыщенного пара. На основе полученных данных оценены температура кипения при атмосферном давлении и энтальпия испарения. По экспериментальным данным о скорости звука рассчитана молярная изобарная теплоемкость R-227 в идеальном газом состоянии.

Фторпроизводные пропана HFC-227, HFC-236 и HFC-245 рассматриваются в настоящее время как альтернативные экологически безопасные рабочие вещества для техники холода, кондиционирования воздуха и преобразования тепла. К сожалению, физико-химические свойства этих веществ не изучены. В данной работе представлены результаты измерений давления насыщенного пара и скорости звука в жидком и газообразном R-227 ($\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$). Приведены также оценки ряда термодинамических свойств, полученные на основе этих измерений.

Образцы R-227 для исследования были синтезированы в РИЦ "Прикладная химия" (Санкт-Петербург). Массовое содержание R-227 в исходном продукте по данным изготовителя составляло не менее 97,8 %. Перед началом экспериментов исходный продукт подвергался очистке от воды и летучих примесей. Для этого R-227 в течение нескольких часов выдерживался в сосуде, заполненном силикагелем, активированным при 120 °С, а затем перегонялся в другой, предварительно откачанный, сосуд (термокомпрессор), где охлаждался жидким азотом и очищался от низкомолекулярных примесей длительной откачкой с промежуточным размораживанием. Анализ двух проб вещества после окончания измерений, проведенный в Институте органической химии СО РАН, показал, что массовое содержание основного продукта в них составляло не менее 99,1 и 98,9 %.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения скорости звука проводили на ультразвуковом интерферометре из нержавеющей стали 1Х18Н10Т с преобразователями из ниобата лития. В процессе измерений температура исследуемого вещества в пределах $\pm 0,01$ °С поддерживалась постоянной и измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с погрешностью $\sim 0,02$ °С. Давление измерялось образцовыми манометрами типа МО-1227 и вакууметром ВО-1227 класса точности 0,15 и 0,25 соответственно и контрольным барометром-анероидом М-67. Инструментальные погрешности измерения давления до 0,26 МПа не превышали 0,25 кПа, в интервале $p = 0,26 - 0,7$ МПа составляли 0,6 - 0,9 кПа и выше 0,7 МПа — 4 кПа. Методика измерений и экспериментальная установка достаточно подробно описа-

ны в [1, 2]. Для оценки инструментальной погрешности измерений скорости звука были проведены калибровочные измерения на чистом аргоне, при этом полученные результаты отличаются от наиболее достоверных экспериментальных данных [3] не более чем на 0,06 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Скорость звука измеряли по изотермам от 0 до 120 °С с интервалом 40 °С при давлениях от ~ 0,003 до 2,45 МПа на частотах 1,15 – 1,165 МГц. Получено 38 значений скорости в жидкой и газовой фазах. Дисперсия скорости звука в области исследованных параметров не наблюдалась. Результаты измерений приведены в табл. 1 и показаны на рисунке. Для определения значений скорости звука в паре и жидкости на кривой насыщения (табл. 2), а также в идеально-газовом состоянии (при $p = 0$) зависимости скорости звука от давления были аппроксимированы полиномами второй или третьей степени (в зависимости от температуры). Погрешность полученных данных с учетом ошибок отнесения не превышает 0,1 % при $p > 0,05$ МПа и увеличивается до 0,25 % при более низких давлениях. Методика оценки погрешностей приведена в [2].

Значения идеально-газовой скорости звука $c(T)$ были использованы для оценки молярной идеально-газовой теплоемкости $C_{p0}(T)$ R-227 по известному термодинамическому соотношению [4]

$$C_{p0}(T) = R / (1 - RT / MC^2), \quad (1)$$

Таблица 1
Измеренные значения скорости звука R-227

$t = 0$ °С		$t = 40$ °С		$t = 80$ °С		$t = 120$ °С	
p , бар	c , м/с	p , бар	c , м/с	p , бар	c , м/с	p , бар	c , м/с
0,233	118,9	0,031	127,5	0,248	135,5	0,290	143,2
1,709	113,3	0,312	127,5	0,647	134,4	0,608	142,5
1,962	111,8	1,693	123,5	0,869	134,0	1,263	141,4
1,983	520,1	1,699	123,3	2,364	131,3	3,659	138,1
2,087	520,3	3,259	119,0	4,872	126,6	4,525	136,9
3,924	521,7	4,097	116,5	5,674	125,1	11,431	127,2
4,010	522,1	6,870	106,8	8,709	118,3	16,721	119,0
15,265	531,7	7,076	106,0	8,844	118,3		
		7,228	358,5	12,019	110,3		
		7,273	357,8	18,015	87,3		
		15,15	368,6	18,686	184,7		
				24,351	199,9		

Таблица 2
Термодинамические свойства фреона R-227

t , °С	p , бар	$c_{п}$, м/с	$c_{ж}$, м/с	C_{p0} , Дж/(К·моль)	C_p/C_v
-1,21	1,894				
0	1,973	112,0	520,1	122	1,073
40	7,092	105,9	358,1	133	1,067
80	18,144	87,2	183,2	146	1,06

где R — универсальная газовая постоянная, M — молекулярная масса газа, T — абсолютная температура. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Расчет по (1) в случае многоатомных газов приводит к заметным погрешностям — ~ 4 – 8 % в молярной теплоемкости при погрешностях определения скорости звука 0,1 – 0,25 %. Полученные по данным о скорости звука значения теплоемкости R-227 и R-236 [4] позволяют, однако, сделать вывод, что с увеличением числа атомов фтора в молекуле фторпроизводных пропана их идеальнo-газовая теплоемкость увеличивается по сравнению с теплоемкостью пропана при той же температуре примерно на $8 \pm 0,5$ Дж/(К·моль) на каждый атом фтора.

Давление насыщения на каждой изотерме определялось по резкому изменению скорости звука (см. рисунок) в момент пересечения кривой насыщения. Состояние насыщения (появление второй фазы в интерферометре) также фиксировалось по резкому увеличению затухания акустического сигнала. Сигнал на приемнике практически исчезал, когда граница раздела фаз находилась между излучателем и приемником. Изменение количества вещества в интерферометре не приводило к изменению давления в нем до тех пор, пока весь объем не заполнялся новой фазой. Погрешность определения давления насыщения таким методом составляла 1 – 5 кПа. Результаты измерений воспроизводились в пределах указанных выше погрешностей, что косвенно свидетельствует о термической стабильности R-227. Данные о температурной зависимости давления насыщения были аппроксимированы обобщенным эмпирическим уравнением кривой равновесия жидкость — пар [5]:

$$\ln(p_s) = \ln(p_{кр}) + C_1 \psi(\vartheta) + C_2 \varphi(\vartheta),$$

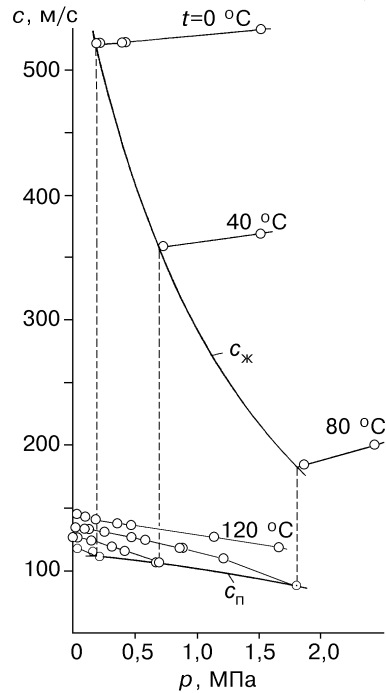
$$\psi(\vartheta) = 2,32 \vartheta + 0,138 \vartheta / (1 + 1,35 \vartheta + 120 \vartheta^3),$$

$$\varphi(\vartheta) = \vartheta (1 + \vartheta) (1 + 3,85 \vartheta) / (1 + 7,49 \vartheta). \quad (2)$$

Здесь $\vartheta = 1/\tau - 1$, $\tau = T/T_{кр}$, p_s — давление насыщения; $p_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические давление и температура (определены методом наименьших квадратов по измеренным значениям p_s и равны $2,98 \pm 0,03$ МПа и $376,7 \pm 1,0$ К соответственно). Нормальная температура кипения, рассчитанная по (2) при $p_s = 0,10136$ МПа, составляла $-16 \pm 0,3$ °С. Это значение хорошо согласуется с приведенным в [6] и на 2 град выше значения, рекомендуемого в справочнике [7]. Молярная энтальпия испарения при температуре кипения, рассчитанная по (2) с использованием уравнения Клапейрона — Клаузиуса, равна 25200 ± 400 Дж/моль.

Авторы благодарны Г.Г. Фурину за помощь при проведении химических анализов, и Д.Д. Молдавскому, предоставившему для исследования R-227.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 96-02-19072) и Сибирского отделения РАН (Грант ИГ СО РАН-97-№ 2).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Комаров С.Г.** Экспериментальное исследование скорости и дисперсии звука в азотном тетроксиде // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. — 1976. — № 3, вып. 1. — С. 57 – 61.
2. **Груздев В.А., Комаров С.Г., Ярмизин С.В.** Скорость звука в парах четырехоксида азота и кинетика диссоциации N_2O_4 // Теплофизические свойства. — Новосибирск: Изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1979. — С. 5 – 41.
3. **Goring G.E.** Velocity of sound in argon at atmospheric pressure in temperature range 300 – 540 K // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 54, No. 10. — P. 4514.
4. **Комаров С.Г., Груздев В.А.** Равновесие жидкость — пар и скорость звука в HFC-236 ($CF_3-C_2H_4-CF_2$) // Теплофизика и аэромеханика. — 1999. — Т. 6, № 1. — С. 105 – 110.
5. **Филиппов Л.П.** Подobie свойств веществ. — М.: Изд-во Моск. ун-та. МГУ, 1978. — С. 255.
6. **Jetter J.J., Smith N.D. et al.** Evaluation of alternatives for HFC-134 A refrigerant in motor vehicle air conditioning // Intern. Conf. of Ozone Protection Technologies. — Washington, 1996.
7. **Промышленные фторорганические продукты: Справочник.** 2-е изд. — В.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. — С-Пб.: Химия, 1996. — 544 с.

Статья поступила в редакцию 23 марта 1998 г.