

**ЕДИНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДОДЕКАФТОР-2-МЕТИЛПЕНТАН-3-ОНА****Щемелёв А.П., Голубева Н.В., Самуйлов В.С., Поддубский О.Г.****Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий  
г. Могилев, Республика Беларусь**

Додекафтор-2-метилпентан-3-он (известный под торговыми марками Novac-649 и Novac-1230) может использоваться как рабочее тело силовых установок, реализующих цикл Ренкина и как средство пожаротушения, поэтому описание его термодинамических свойств представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Для создания справочных таблиц, диаграмм, расчетов, проектирования и оптимизации различных процессов и оборудования широко применяются уравнения состояния. Одной из наиболее оптимальных форм единого фундаментального уравнения состояния на данный момент является уравнение состояния, явно выражающее энергию Гельмгольца с плотностью и температурой в качестве независимых переменных:

$$a(\rho, T) = a^0(\rho, T) + a^r(\rho, T), \quad (1)$$

где  $a$  – энергия Гельмгольца,  $a^0(\rho, T)$  – энергия Гельмгольца идеального газа,  $a^r(\rho, T)$  – избыточная энергия Гельмгольца,  $\rho$  – плотность,  $T$  – температура.

Наиболее часто энергию Гельмгольца выражают в безразмерной форме:

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau), \quad (2)$$

где  $\alpha = a/(RT)$  – безразмерная энергия Гельмгольца;  $\alpha^0 = a^0/(RT)$  – безразмерная энергия Гельмгольца идеального газа,  $\alpha^r = a^r/(RT)$  – безразмерная избыточная энергия Гельмгольца;  $\delta = \rho/\rho_c$  – приведенная плотность и  $\tau = T_c/T$  обратная приведенная температура,  $\rho_c$  – критическая плотность и  $T_c$  – критическая температура.

В частности, для додекафтор-2-метилпентан-3-она ранее было получено такое фундаментальное уравнение состояния удовлетворительно описывающее исходные экспериментальные данные в интервале температур 168–500 К при давлениях до 50 МПа [1] на основе относительно скудного набора исходных экспериментальных данных.

В [1] приводится уравнение, описывающее идеальногазовый вклад в энергию Гельмгольца в безразмерном виде для додекафтор-2-метилпентан-3-она:

$$a^0 = a_1 + a_2\tau + \ln\delta + (c_0 - 1)\ln\tau + v_1\ln[1 - \exp(-u_1\tau/T_c)] \quad (3)$$

где  $c_0 = 30,8$ ,  $v_1 = 29,8$  и  $u_1 = 1940$  К. Члены  $a_1$  и  $a_2$  были рассчитаны, чтобы получить параметры для точки отсчета значения энтальпии 200 кДж/кг и энтропии 1 кДж/(кг·К) в состоянии насыщенной жидкости при 0 °С. В результате были получены следующие значения этих параметров:  $a_1 = -30,661\ 050\ 3233$  и  $a_2 = 6,830\ 529\ 6372$ .

Функциональная форма остаточного вклада в энергию Гельмгольца имеет вид

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^7 N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_{k=8}^{10} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum_{k=11}^{17} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp[-\eta(\delta - \varepsilon)^2 - \beta(\tau - \gamma)^2], \quad (4)$$

где  $N_k$ ,  $d_k$ ,  $t_k$ ,  $l_k$ ,  $\eta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – параметры уравнения, которые были определены авторами [1] путем аппроксимации результатов собственных измерений плотности, скорости звука и давлений насыщения. Нами были получены новые значения этих коэффициентов с учетом дополнительных данных производителя Novac-649 по плотности, изобарной теплоемкости, давления насыщения, которые не использовались авторами [1]. Полученные значения коэффициентов представлены в таблице 1. В ходе аппроксимации использовались значения критических параметров:  $T_c = 441.81$  К;  $\rho_c = 1.92$  моль/л;  $p_c = 1.869$  МПа [2] и молярная газовая постоянная  $R = 8.314\ 4621$  Дж/(моль·К) [1].

Таблица 1 – Коэффициенты и показатели уравнения (4)

| $k$ | $N_k$        | $t_k$ | $d_k$ | $l_k$ | $\eta_k$ | $\beta_k$ | $\gamma_k$ | $\varepsilon_k$ |
|-----|--------------|-------|-------|-------|----------|-----------|------------|-----------------|
| 1   | 0.055602286  | 1     | 4     |       |          |           |            |                 |
| 2   | 2.9503551    | 0.25  | 1     |       |          |           |            |                 |
| 3   | -6.048523    | 0.793 | 1     |       |          |           |            |                 |
| 4   | 3.3187287    | 1.16  | 1     |       |          |           |            |                 |
| 5   | 1.44390204   | 0.75  | 2     |       |          |           |            |                 |
| 6   | -2.79676603  | 1.09  | 2     |       |          |           |            |                 |
| 7   | 0.204978584  | 0.75  | 3     |       |          |           |            |                 |
| 8   | 2.1788002    | 1.3   | 2     | 1     |          |           |            |                 |
| 9   | -2.079164    | 2.25  | 1     | 2     |          |           |            |                 |
| 10  | -1.32264906  | 1.9   | 2     | 2     |          |           |            |                 |
| 11  | -0.97024665  | 0.88  | 1     |       | 0.32     | 0.12      | 1.1        | 1.16            |
| 12  | 2.67461557   | 1.63  | 1     |       | 1.32     | 0.83      | 1.04       | 0.793           |
| 13  | 0.80450717   | 1.3   | 2     |       | 1.35     | 0.19      | 1.15       | 1.13            |
| 14  | -1.790820443 | 2     | 2     |       | 1.48     | 0.95      | 0.9        | 0.527           |
| 15  | 0.20189487   | 1.15  | 3     |       | 0.51     | 0.1       | 0.8        | 1.19            |
| 16  | -0.99919996  | 1.66  | 3     |       | 1.3      | 0.11      | 1.2        | 0.83            |
| 17  | -0.0511138   | 1.5   | 1     |       | 5.15     | 65        | 1.19       | 0.82            |

Отклонения экспериментальных данных по плотности додекафтор-2-метилпентан-3-она не превышают 0.09%, по скорости звука 0.7% и по изобарной теплоемкости – 0.15% от значений, вычисленных при помощи уравнений (2)–(4) с параметрами, представленными в таблице 1. Таким образом, отклонения данных по плотности изобарной теплоемкости не превышают неопределенности экспериментальных данных. Отклонения экспериментальных данных по скорости звука также в основном не превышают их неопределенности за исключением единственной экспериментальной точки.

#### Список использованных источников

1. Thermodynamic Properties of 1,1,1,2,2,4,5,5,5-Nonafluoro-4-(trifluoromethyl)-3-pentanone: Vapor Pressure, ( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ) Behavior, and Speed of Sound Measurements, and an Equation of State / M.O. McLinden [et. al] // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – Vol. 60, No. 12. – P. 3646–3659.
2. Mohr, P.J., CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 / P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell // Rev. Mod. Phys. – 2012. – Vol. 84, No. 4. – P. 1527–1605.