

И.С. Бадылькес

**Рабочие вещества и процессы холодильных
машин**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621.3
ББК 31.352
И11

И11 **И.С. Бадилькес**
Рабочие вещества и процессы холодильных машин / И.С. Бадилькес – М.: Книга по Требованию, 2024. – 282 с.

ISBN 978-5-458-36086-9

ISBN 978-5-458-36086-9

© Издание на русском языке, оформление
«УОУО Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ВАЖНЕЙШИЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- t — температура ($^{\circ}\text{C}$);
 $T = t + 273,16$ ($^{\circ}\text{K}$);
 $T^{\circ} \Phi = 1,8 \cdot ^{\circ}\text{C} + 1,8 \cdot 273,16$;
 t_s, T_s — нормальная температура кипения (при 760 мм рт. ст.);
 t_0, T_0 — температура кипения;
 t_k, T_k — температура конденсации;
 t_f, T_f — температура затвердевания;
 $t_{кр}, T_{кр}$ — критическая температура;
 $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$
 p — абсолютное давление в техн. атм ($\text{кг-сила}/\text{см}^2\text{-кг}/\text{см}^2\text{-атм}$);
 $P = p \cdot 10^4$;
 $p - \text{атм} = \frac{P_{\text{атм}}}{1,03323}$;
 p_0 — давление кипения ($\text{кг}/\text{см}^2$);
 p_k — давление конденсации ($\text{кг}/\text{см}^2$);
 $p_{кр}$ — критическое давление ($\text{кг}/\text{см}^2$);
 $\pi = \frac{p}{p_{кр}}$;
 v — удельный объем ($\text{л}/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{кг}$);
 v' — удельный объем кипящей жидкости ($\text{л}/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{кг}$);
 v'' — удельный объем сухого насыщенного пара ($\text{л}/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{кг}$);
 v^{id} — удельный объем идеального газа ($\text{л}/\text{кг}$, $\text{м}^3/\text{кг}$);
 $\Phi = \frac{v}{v_{кр}}$;
 γ' — удельный вес кипящей жидкости ($\text{кг}/\text{л}$, $\text{кг}/\text{м}^3$);
 γ'' — удельный вес сухого насыщенного пара ($\text{кг}/\text{л}$, $\text{кг}/\text{м}^3$);
 $\gamma_{кр}$ — критический удельный вес ($\text{кг}/\text{л}$, $\text{кг}/\text{м}^3$);
 γ_0 — удельный вес жидкости, переохлажденной до $T = 0^{\circ} \text{K}$ ($\text{кг}/\text{л}$);
 r — теплота испарения ($\text{ккал}/\text{кг}$);
 c'_x — теплоемкость жидкости на кривой насыщения, ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c''_x — теплоемкость пара на кривой насыщения ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c_p — теплоемкость при постоянном давлении ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c_v — теплоемкость при постоянном объеме ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c'_p — теплоемкость кипящей жидкости при постоянном давлении ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c''_p — теплоемкость сухого насыщенного пара при постоянном давлении ($\text{ккал}/\text{кг}^{\circ}\text{C}$);
 c^{id}_p — теплоемкость идеального газа при постоянном давлении;

c_v^{id} — теплоемкость идеального газа при постоянном объеме (ккал/кг °С);

$k = \frac{c_p^{id}}{c_v^{id}}$ — показатель адиабаты идеального газа;

i — энтальпия (ккал/кг);

i' — энтальпия кипящей жидкости (ккал/кг);

i'' — энтальпия сухого насыщенного пара (ккал/кг);

s — энтропия (ккал/кг °К);

s' — энтропия кипящей жидкости (ккал/кг °К);

s'' — энтропия сухого насыщенного пара (ккал/кг °К);

s^{id} — энтропия идеального газа (ккал/кг °К);

$A = \frac{1}{426,94}$ — механический эквивалент тепла;

$A, B, C, D; a, b, c, d$ — постоянные величины;

μ — молекулярный вес;

z — число атомов в молекуле;

$R = \frac{847,83}{\mu}$ — газовая постоянная (м кг/кг °К);

η — коэффициент динамической вязкости (кг сек/м²) или к. п. д.;

ν — коэффициент кинематической вязкости (м²/час);

λ — коэффициент теплопроводности (ккал/м·час °С);

Al — адиабатическая работа сжатия 1 кг агента (ккал/кг);

q_0 — холодопроизводительность 1 кг агента (ккал/кг);

q_v — холодопроизводительность 1 м³ агента (ккал/м³);

Q_0 — холодопроизводительность (ккал/час);

$\varepsilon = \frac{q_0}{Al}$ — холодильный коэффициент;

$K = 860 \varepsilon$ (ккал/квт-ч);

K — критерий (безразмерные комбинации);

V_h — часовой объем компрессора (м³/час);

ξ — весовая доля компонента или коэффициента сжимаемости

$C_r = \frac{\mu r_s}{T_s}$ — число Трутона;

$\frac{T_s}{T_{кр}}$ — число Гульдберга;

ϕ — сокращенное обозначение фреонов;

p, q, r, m, n — нижние индексы для обозначений фреонов.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ В ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ С ПРОЦЕССАМИ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ТРЕБОВАНИЯ К РАБОЧИМ ВЕЩЕСТВАМ

Термодинамические циклы холодильных машин основаны главным образом на фазовых превращениях рабочих веществ (холодильных агентов). В компрессионных машинах образующийся в испарителе пар при низком давлении нагнетается компрессором в конденсатор для повторного сжижения. В пароэжекторных холодильных машинах применяется не механическая энергия, подводимая к компрессору, а кинетическая энергия струи рабочего пара [1—3]. В абсорбционных холодильных машинах осуществляются физико-химические процессы с использованием двух веществ, из которых одно (кипящее при низкой температуре) служит холодильным агентом, другое — абсорбентом [4—10].

Применяемые в холодильных машинах холодильные агенты характеризуются диапазоном нормальных температур кипения от 100 до $\sim -130^\circ\text{C}$.

В настоящее время используют около 30 рабочих веществ, из которых широкое практическое применение получили вода, аммиак и различные фторхлорпроизводные метана и этана.

Применение воды в качестве холодильного агента ограничено температурами кипения выше 0°C . При этом из-за высокой нормальной температуры кипения рабочие давления водяного пара чрезмерно низки ($t_0 = 2^\circ$, $p_0 = 0,0072 \text{ атм}$). Поэтому вода используется только в пароэжекторных и бромисто-литиевых абсорбционных холодильных машинах, главным образом в установках кондиционирования воздуха [11—13].

Аммиак (1875 г.), обладающий высокой объемной производительностью и выгодными давлениями, постепенно вытеснил хлористый этил (1880 г.), сернистый ангидрид (1874 г.), хлористый метил (1878 г.) и углекислоту (1881 г.) [14]. Однако применение аммиака ограничено из-за его недостатков (ядовитость, раздражающий запах, взрывоопасность, воспламеняемость, реакционно-

способность к большинству цветных металлов и сравнительно высокая температура затвердевания).

Предложенные в течение 1910—1930 гг. рабочие вещества: закись азота, пропан, этан, этилен (для низкотемпературных машин); дихлорметан, дихлорэтилен и монобромэтан (для центробежных машин с малым числом колес); изобутан и метилформиат (для малых машин в торговой сети и др.) — также оказались малоудовлетворительными.

Подлинный переворот в холодильной технике произошел с открытием наиболее эффективных рабочих веществ — фреонов¹. Это — соединения, содержащие в разных соотношениях (при $p \geq 1$) фтор, хлор и бром ($C_m H_n F_p Cl_q Br_r$).

Промышленное производство первого из этих фреонов — дифтордихлорметана (CF_2Cl_2) было начато в 1931 г.

Возможность получения многочисленного ряда фреонов из насыщенных углеводородов определяется зависимостью

$$n + p + q + r = 2m + 2. \quad (1)$$

Число фторхлорпроизводных метана достигает 15. Начиная с этана, необходимо учитывать и изомеры. Максимальное число фторхлорпроизводных составляет: этана 55, пропана 332 и бутана свыше 1000. Кроме того, применяют производные этилена и циклических соединений. Атомы хлора могут быть замещены атомами брома. Наконец, используют и азеотропные смеси, например, следующего состава: 73,8% CF_2Cl_2 и 26,2% $CH_3 - CHF_2$.

Фреоны существенно отличаются от аналогичных соединений, в состав которых входит только хлор. Они химически инертны и мало токсичны в присутствии даже одного атома фтора.

Фтор в молекуле не только сам активен, но и усиливает связь C — Cl настолько, что и хлор становится менее реакционно-способным и токсичным, чем в других соединениях, например в CH_2Cl_2 или CCl_2Br_2 .

Установлены сокращенные обозначения фреонов. Соединения без H-атома записывают для производных метана сначала цифрой 1, к которой прибавляют цифру, указывающую число атомов фтора. Например, CF_2Cl_2 — сокращенно ф-12, CF_3Cl — ф-13, CF_4 — ф-14. Для производных этана, пропана и бутана перед цифрой, обозначающей число атомов фтора, ставят соответственно цифры — 11, 21, 31. Например, $C_2F_3Cl_3$ — ф-113; $C_2F_4Cl_2$ — ф-114; $C_3F_6Cl_2$ — ф-216.

При наличии атомов водорода у производных метана к первой цифре, а у этана, пропана, бутана — ко второй прибавляют число, равное числу водородных атомов. Так, $CHFCl_2$ сокра-

¹ За рубежом фреоны выпускают под названием: США — Freon, Genetron, Isotron; Англия — Arcton; Франция — CF, «N» Electro; Италия — Algofrene; ГДР — Frigedohn; ФРГ — Frigen.

шенно ф-21, CHF_2Cl — ф-22, CHF_3 — ф-23, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ — ф-143, $\text{C}_4\text{H}_4\text{FCI}_5$ — ф-351. Эти обозначения условно можно распространять и на соединения, не содержащие атомов фтора.

При замене атомов хлора атомами брома вводят обозначение В. Например, CF_3Br — ф-13В1; CF_2Br_2 — ф-12В2.

Ненасыщенные углеводороды и их производные сокращенных обозначений не имеют.

С возрастанием числа атомов фтора уменьшаются токсичность фреонов и реакционная способность к металлам и уплотняющим

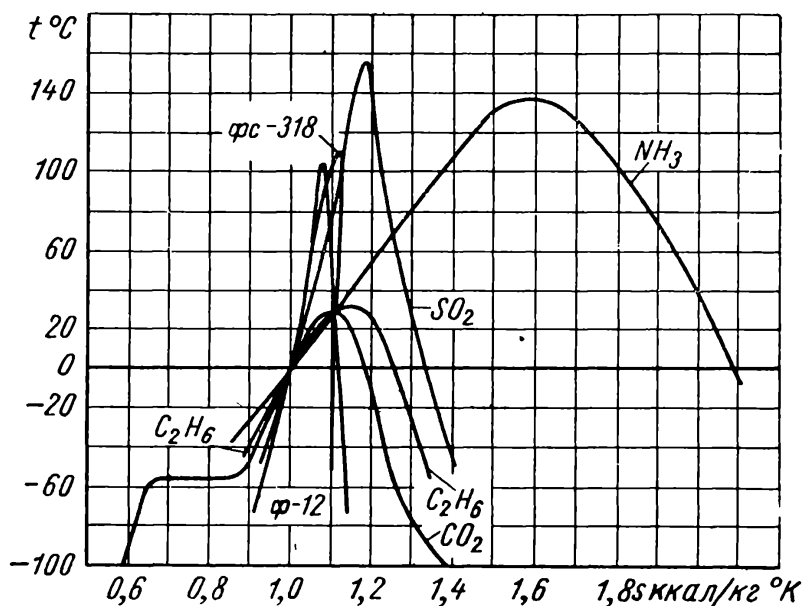


Рис. 1. Пограничные кривые различных холодильных агентов в s, t -диаграмме

материалам, снижается растворимость в смазочных маслах и воде, увеличивается химическая стабильность.

Полностью галогенизированные фреоны (без H — атома) не горючи и в смеси с воздухом не воспламеняются. С уменьшением числа водородных атомов воспламеняемость резко снижается (например, ф-22 не воспламеняется).

Большое различие термодинамических свойств холодильных агентов характеризуется течением пограничных кривых в s, t -диаграмме (рис. 1).

Характеристика наиболее известных холодильных агентов приведена в табл. 1.

ХАРАКТЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ

Во избежание очень низкого давления кипения, высоких давлений и температур конца сжатия, а также для достижения требуемой термодинамической эффективности рабочего цикла параметры $P - v - T$ холодильных агентов, как правило, ограничены

Характеристика холодильных агентов

| Холодильный агент | Обозначение | μ | $t_s, ^\circ\text{C}$ | $t_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $t_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{кр}, \text{л/кг}$ | $t_f, ^\circ\text{C}$ | k | C_r | $\frac{T_{кр}}{T_s}$ | $\frac{T_{кр}}{P_{кр} \nu_{кр}}$ |
|---|-------------|--------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|----------------------------------|
| <i>Неорганические соединения</i> | | | | | | | | | | | |
| Вода H_2O | — | 18,016 | 100,0 | 374,15 | 225,65 | 3,26 | 0,0 | 1,33 | 26,02 | 1,734 | 4,14 |
| Аммиак NH_3 | — | 17,031 | -33,35 | 132,4 | 115,2 | 4,130 | -77,7 | 1,30 | 23,25 | 1,652 | 4,26 |
| Углекислота CO_2 | — | 44,01 | -78,52 | 31,0 | 75,2 | 2,156 | -56,6 | 1,30 | — | — | 3,63 |
| Сернистый ангидрид SO_2 | — | 64,06 | -10,01 | 157,2 | 80,28 | 1,920 | -75,2 | 1,26 | 22,65 | 1,636 | 3,71 |
| Закись азота N_2O | — | 44,02 | -88,465 | 36,5 | 74,1 | 2,188 | -90,8 | — | 21,40 | 1,677 | 3,68 |
| Шестифтористая сера SF_6 | — | 146,0 | -63,8 | 45,56 | 38,15 | 1,35 | -50,8 | 1,06 | — | — | 3,56 |
| <i>Производные насыщенных углеводородов</i> | | | | | | | | | | | |
| Четыреххлористый углерод CCl_4 | ф-10 | 153,8 | 76,7 | 283,14 | 46,47 | 1,792 | -22,9 | 1,18 | 20,44 | 1,590 | 3,68 |
| Монофтортрихлорметан CFCl_3 | ф-11 | 137,39 | 23,7 | 197,78 | 44,6 | 1,805 | -111,0 | 1,13 | 20,10 | 1,587 | 3,62 |
| Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 | ф-12 | 120,92 | -29,8 | 112,04 | 41,96 | 1,793 | -155,0 | 1,14 | 19,61 | 1,579 | 3,59 |
| Трифтормонохлорметан CF_3Cl | ф-13 | 104,47 | -81,5 | 28,78 | 39,44 | 1,721 | -180,0 | — | 19,4 | 1,575 | 3,59 |
| Трифтормонобромметан CF_3Br | ф-13В1 | 148,9 | -58,7 | 67,5 | 41,3 | — | -143,2 | 1,116 | 20,62 | 1,588 | — |
| Тетрафторметан CF_4 | ф-14 | 88,01 | -128,0 | -45,5 | 38,2 | 1,580 | -184,0 | 1,220 | 19,81 | 1,566 | 3,63 |
| Монофтордихлорметан CHFCl_2 | ф-21 | 102,92 | 8,90 | 178,5 | 52,68 | 1,915 | -135,0 | 1,160 | 21,05 | 1,601 | 3,69 |
| Дифтормонохлорметан CHF_2Cl | ф-22 | 86,48 | -40,8 | 96,0 | 50,33 | 1,905 | -160,0 | 1,160 | 20,80 | 1,590 | 3,78 |
| Трифторметан CHF_3 | ф-23 | 70,01 | -82,2 | — | — | — | -160,0 | — | — | — | — |
| Дихлорметан CH_2Cl_2 | ф-30 | 84,94 | 39,2 41,6 | 235,4 | 60,9 | — | 96,7 | 1,18 | 21,4 | 1,622 | 3,62 |
| Хлористый метил CH_3Cl | ф-40 | 50,49 | -23,74 | 143,1 | 68,09 | 2,70 | -97,6 | 1,20 | 20,7 | 1,669 | 3,63 |
| Трифтортрихлорэтан $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ | ф-113 | 187,39 | 47,68 | 214,1 | 34,82 | 1,735 | -36,6 | 1,09 | 20,2 | 1,520 | 3,65 |
| Тетрафтордихлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ | ф-114 | 170,91 | 3,5 | 145,8 | 33,4 | 1,715 | -94,0 | 1,107 | — | 1,517 | 3,68 |
| Пентафтормонохлорэтан $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_3$ | ф-115 | 154,48 | -38,0 | 80,0 | 33 | 1,680 | -106,0 | 1,09 | 20,63 | 1,502 | 3,50 |
| Дифтормонохлорэтан $\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ | ф-142 | 100,48 | -9,25 | 136,45 137,1 | 42,0 42,3 42,75 | 2,30 2,349 | -130,8 | 1,135 | 20,64 | 1,553 | 3,52 |

Продолжение

| Холодильный агент | Обо- значе- ние | μ | $t_s, ^\circ\text{C}$ | $t_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_{кр},$ ата | $v_{кр},$ л/кг | $t_f, ^\circ\text{C}$ | k | C_r | $\frac{T_{кр}}{T_s}$ | $\frac{T_{кр}}{P_{кр} v_{кр}}$ |
|---|-----------------------|--------|-----------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|------|-------|----------------------|--------------------------------|
| Трифторэтан SN_3-CF_3 | ф-143 | 84,04 | -47,6 | 73,1 | 38,5 | 2,305 | -111,3 | — | 20,45 | 1,535 | 3,90 |
| Дифторэтан SN_3-CHF_2 | ф-152 | 66,05 | -25,0 | 113,5 | 45,8 | 2,740 | — | — | 20,64 | 1,558 | 3,96 |
| Хлористый этил $\text{SN}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ | ф-160 | 64,52 | 12,0 | 187,2 | 53,5 | 3,030 | -138,7 | 1,16 | 20,68 | 1,613 | 3,73 |
| н-перфторбутан C_4F_{10} | — | 238,04 | -2,0 | 113,2 | 23,78 | 1,588 | — | — | 20,6 | 1,42 | 3,65 |
| <i>Циклические органические соединения</i> | | | | | | | | | | | |
| Октафторциклобутан C_4F_8 | фс-318 | 200,4 | -6,42 | 115,39 | 28,60 | 1,5835 | -40,2 | — | 19,97 | 1,457 | 3,63 |
| <i>Насыщенные углеводороды</i> | | | | | | | | | | | |
| Этан C_2H_6 | ф-170 | 30,06 | -88,6 | 32,1 | 50,3 | 4,7 | -183,2 | 1,25 | 18,86 | 1,654 | 3,53 |
| Пропан C_3H_8 | ф-290 | 44,1 | -42,12 | 96,8 | 43,4 | 4,46 | -187,1 | 1,13 | 19,36 | 1,602 | 3,66 |
| н-бутан C_4H_{10} | — | 58,1 | -0,5 | 153,0 | 36,0 | 4,29 | -135,0 | — | — | — | 4,03 |
| Изобутан $\text{изо}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | — | 58,1 | -11,7 | 133,7 | 37,7 | — | -159,6 | — | 19,48 | 1,556 | — |
| н-пентан $\text{н-C}_5\text{H}_{12}$ | — | 72,10 | 36,0 | 197,0 | 33,6 | 4,29 | -131,5 | 1,09 | — | — | 3,84 |
| <i>Ненасыщенные углеводороды и их производные</i> | | | | | | | | | | | |
| Этилен C_2H_4 | — | 28,05 | -103,7 | 9,5 | 51,6 | 4,62 | -169,5 | — | 18,94 | 1,668 | 3,58 |
| Пропилен $\text{SN}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$ | — | 42,08 | -47,7 | 91,4 | 46,9 | 4,28 | -185,0 | — | 19,54 | 1,617 | 3,71 |
| Дихлорэтилен (смесь цис, транс) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ | — | 96,9 | 50,0 | 243 | 56 | — | -56,6 | 1,14 | 21,73 | 1,597 | — |
| Дифторэтилен $\text{SN}_2=\text{CF}_2$ | — | 64,04 | -85,7 | 30,1 | 45,15 | 2,40 | — | — | — | 1,618 | 3,71 |
| Диформонохлорэтилен $\text{SNCl}=\text{CF}_2$ | — | 98,49 | -18,6 | 127,4 | 45,5 | 2,00 | — | — | 21,11 | 1,573 | 3,78 |
| Бромистый винил $\text{SN}_2=\text{CHBr}$ | — | 106,9 | 15,6 | — | — | — | -140,0 | 1,20 | 21,5 | — | — |
| <i>Алифатические амины</i> | | | | | | | | | | | |
| Метиламин CH_3NH_2 | — | 31,06 | -6,7 | 156,9 | 76,0 | — | -92,5 | 1,18 | 23,29 | 1,614 | — |
| Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | — | 45,08 | 7,0 | 164,6 | 55,8 | — | -93,0 | 1,15 | 22,5 | 1,566 | — |
| <i>Органические кислородные соединения</i> | | | | | | | | | | | |
| Диметиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | — | 46,07 | -24,8 | 126,9 | 55,0 | 3,685 | -138,0 | — | 20,7 | 1,611 | 3,63 |
| Диэтиловый эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | — | 74,12 | 34,48 | 194,0 | 37,2 | 3,770 | -116,3 | 1,08 | 20,72 | 1,518 | 3,81 |
| Метилформиат $\text{H}\cdot\text{COOCH}_3$ | — | 60,03 | 31,2 | 214,0 | 61,2 | 2,865 | -100,4 | 1,12 | 22,4 | 1,601 | 3,92 |

диапазоном на кривой насыщения $\frac{T}{T_{кр}} \simeq 0,5 - 0,85$ и $\frac{p}{p_{кр}} \leq 0,4$ с соответствующей ему областью перегретого пара не выше $T_{кр}$. Таким образом, из всех возможных состояний $P - v - T$ для холодильной техники представляет существенный интерес участок первой зоны (рис. 2).

Нормальные температуры кипения, критические параметры, кривая давления пара и теплота испарения являются наиболее характерными величинами, определяющими эффективность холодильного агента применительно к рабочим процессам холодильных машин.

По И. Цедербергу [15] нормальная температура и критические параметры связаны числом Трутона $\frac{\mu r_s}{T_s}$:

$$\frac{1,987 \left(1 - \frac{1}{p_{кр}}\right) \ln p_{кр}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}} = \frac{\mu r_s}{T_s}. \quad (2)$$

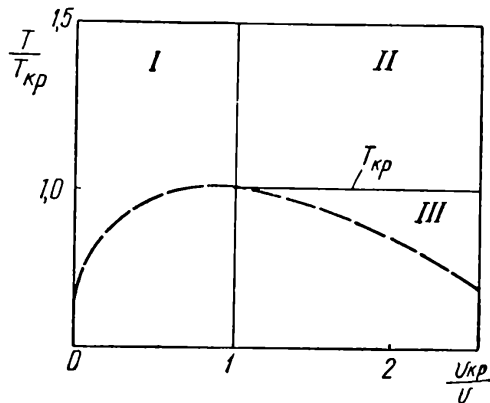


Рис. 2. Характерные зоны $P - v - T$:

— — — пограничная кривая фазового равновесия жидкость — пар; I — зона для $\frac{v_{кр}}{v} \leq 1$; II — зона очень плотного газа при $T > T_{кр}$ и $\frac{v_{кр}}{v} > 1$; III — зона жидкости при $T < T_{кр}$, $v < v_{кр}$

Числа Трутона имеют наименьшие значения у таких веществ, как гелий (5,187), или неон (7,225). Для нормальных (микрочастицей является молекула) и слабо ассоциированных веществ число Трутона изменяется в зависимости от нормальной температуры кипения

в довольно узких пределах (19—21). У ассоциированных веществ число Трутона возрастает по мере увеличения степени ассоциации (сернистый ангидрид — 22,7; аммиак — 23,25, вода — 26,016, изобутиловый спирт — 29,8). Однако у уксусной кислоты число Трутона мало (14,88), что объясняется удвоенным молекулярным весом в паровой фазе, т. е. переходом от CH_3COOH в $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$.

По формуле Кистяковского [16] для нормальных или слабо ассоциированных веществ

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = 8,75 + 4,571 \lg T_s. \quad (3)$$

Уравнение Кистяковского может служить для приблизительной оценки степени ассоциации. Например, фторхлорпроизводные насыщенных углеводородов с атомами водорода характеризуются зависимостью [17]:

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = 1,05 (8,75 + 4,571 \lg T_s). \quad (4)$$

В связи с этим значения $\frac{T_{кр}}{T_s}$ и $P_{кр}$ выше по сравнению с полностью галогенизированными производными.

Влияние ассоциации также сказывается и на характере изменения кривой давления пара.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса [18] для кривой давления пара

$$\ln \frac{p}{p_{кр}} = \text{const.} \cdot \left(1 - \frac{T_{кр}}{T}\right) \quad (5)$$

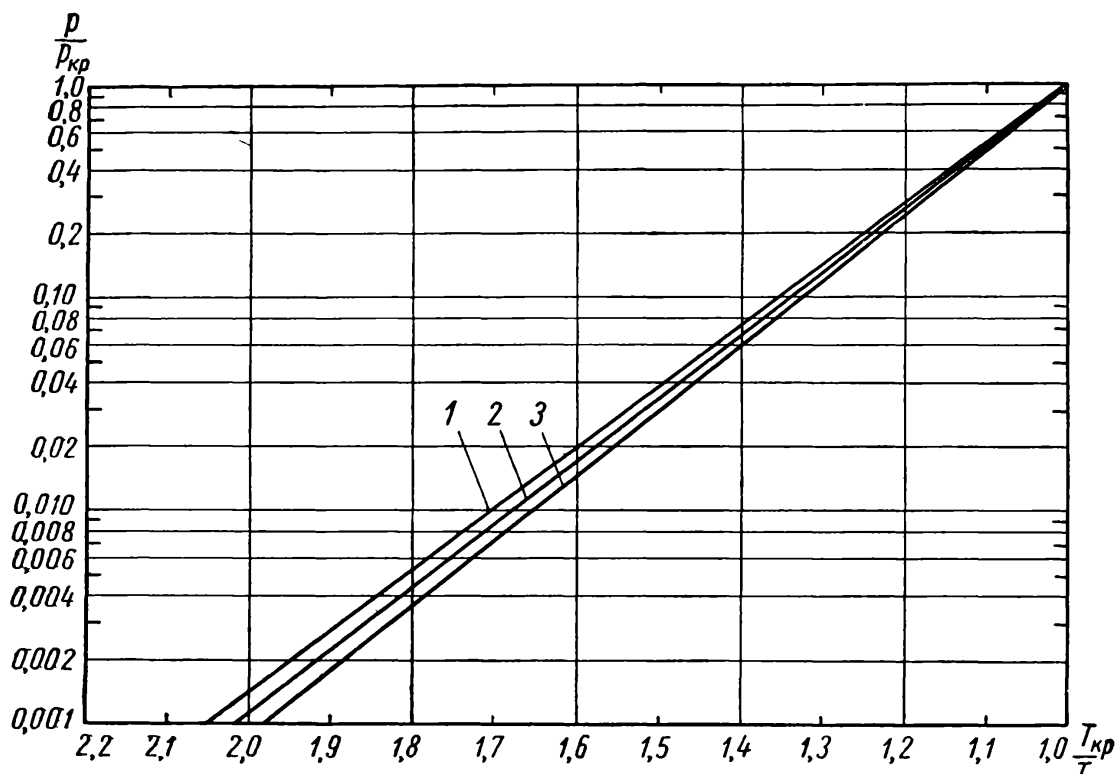


Рис. 3. Зависимость $\frac{p}{p_{кр}}$ от $\frac{T_{кр}}{T}$ химически сходных групп фреонов:

1 — ф-11, ф-12, ф-13, ф-14; 2 — ф-21, ф-22; 3 — ф-113, ф-114, ф-115, ф-124 (среднее отклонение от прямой $\approx 2\%$)

В действительности это отношение подвержено значительным колебаниям и в среднем равно 6,7 для нормальных веществ.

Однако для химически сходных групп веществ, т. е. при близких $T_{кр}/T_s$ и $p_{кр}$, постоянство соблюдается довольно точно (рис. 3) [19].

В зависимости от степени ассоциации изменяются значения $T_s/T_{кр}$, а также величины теплоты испарения и критического давления.

Для определения $T_s/T_{кр}$ и $p_{кр}$ при отсутствии опытных данных наиболее точным является метод аддитивности атомных и структурных констант [20, 21].

При значительном понижении t_s при наличии одинаковых t_0 и t_k : p_0 и p_k увеличиваются; $p_k - p_0$ возрастает; p_k/p_0 уменьшается; q_0 повышается; $T_k/T_{кр}$ увеличивается (так как $T_{кр}/T_s$ изменяется в относительно узких пределах (1,53 — 1,735)).

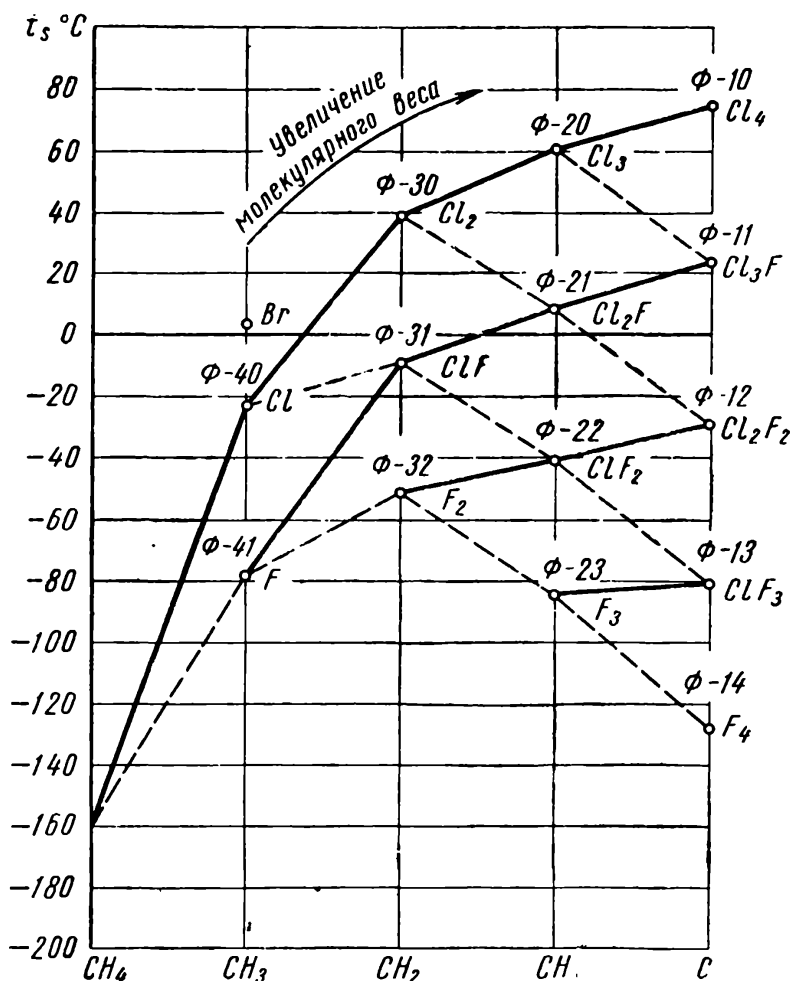


Рис. 4. Характеристика производных метана

Таким образом, холодильные агенты можно практически разделить на три основные группы: $t_s > 0^\circ$; $t_s \leq 0^\circ$; $t_s < -60^\circ$.

У производных метана, этана, пропана и бутана происходит приблизительно следующее закономерное понижение Δt_s при замене атома хлора атомом фтора [22]:

| Значения n | Среднее понижение температуры Δt_s , °C |
|--------------|---|
| 1 | 51 |
| 2 | 44 |
| 3 | 39 |
| 4 | 35 |