

УДК 536.71

*А.А. Вассерман, С.В. Козловский, В.П. Мальчевский*

Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, 65000

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕВЯТИ СМЕСЕЙ ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ И ПРИРОДНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ**

*Составлены уравнения состояния девяти смесей гидрофторуглеродов и природных хладагентов на основании экспериментальных  $p, \rho, T, x$ - и  $p, T, x$ -данных, а для двух смесей также на базе данных об изохорной теплоёмкости. Выполнено сопоставление рассчитанных значений плотности и изохорной теплоёмкости с экспериментальными и рассчитаны таблицы термодинамических свойств.*

**Ключевые слова:** *Смеси хладагентов – Уравнение состояния – Гидрофторуглероды – Природные хладагенты – Бинарные смеси – Таблицы термодинамических свойств.*

*О.А. Вассерман, С.В. Козловський, В.П. Мальчевський*

Одеський національний морський університет, вул. Мечникова, 34, м. Одеса, 65000

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕВ'ЯТИ СУМІШЕЙ ГІДРОФТОРВУГЛЕВОД-НІВ ТА ПРИРОДНИХ ХОЛОДОАГЕНТІВ**

*Складені рівняння стану дев'яти сумішей гідрофторвуглеводнів і природних холодоагентів на базі експериментальних  $p, \rho, T, x$ - і  $p, T, x$ -даних, а для двох сумішей також на базі даних про ізохорну теплоємність. Виконано зіставлення розрахованих значень густини та ізохорної теплоємності з експериментальними та розраховані таблиці термодинамічних властивостей.*

**Ключові слова:** *Суміші холодоагентів – Рівняння стану – Гідрофторвуглеводні – Природні холодоагенти – Бінарні суміші – Таблиці термодинамічних властивостей.*

*A.A. Vasserman, S.V. Kozlovsky, V.P. Malchevsky*

Odessa national maritime university, Mechnikova str., 34, Odessa, 65000

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NINE MIXTURES OF HYDROFLUOROCARBONS AND NATURE REFRIGERANTS**

*The equations of state of nine mixtures of hydrofluorocarbons and nature refrigerants were compiled on the basis of experimental  $p, \rho, T, x$ - and  $p, T, x$ -data and for two mixtures also on the basis of the data about isochoric heat capacity. The comparison of calculated values of density and isochoric heat capacity with the experimental ones were performed and the tables of thermodynamic properties were calculated.*

**Keywords:** *Mixtures of refrigerants – Equations of State – Hydrofluorocarbons – Nature refrigerants – Binary mixtures – Tables of thermodynamic properties.*

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время ведётся поиск альтернативных хладагентов для замены хлорфторуглеродов, запрещённых международными соглашениями ввиду их разрушающего воздействия на озоновый слой атмосферы Земли. При выборе альтернативных рабочих тел для холодильных установок следует учитывать много факторов. С учётом длительного срока службы этих установок общая эффективность хладагента определяется в первую очередь количеством энергии, затраченной на выработку холода. Для определения затрат энергии необходимы данные о термодинамических свойствах хладагента.

Смеси озонобезопасных и природных хладагентов являются перспективными рабочими телами холодильных установок. Нами в течение последних нескольких лет были исследованы девять

таких смесей: R32/R125, R125/R290, R134a/R290, R23/R744, R41/R744, R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744. Для них на основании экспериментальных  $p, \rho, T, x$ - ,  $p, T, x$ - и данных об изохорной теплоёмкости составлены уравнения состояния и рассчитаны таблицы термодинамических свойств.

**II УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ**

Уравнения состояния для всех смесей составлены по методике [1] и имеют вид:

$$A = A^{id} + A^E, \quad (1)$$

где  $A$  и  $A^{id}$  — свободные энергии Гельмгольца реальной и идеальной смеси,  $A^E$  — добавка к энергии Гельмгольца от смешения. Величины  $A^{id}$  и  $A^E$  для бинарной смеси могут быть рассчитаны по выражениям:

$$\frac{A^{id}}{RT} = \alpha^0(\omega, \vartheta, x) = \sum_{k=1}^2 x_k [\alpha_k^0(\omega, \vartheta) + \alpha_k^r(\omega, \vartheta) + \ln x_k] \quad (2)$$

$$\frac{A^E}{RT} = \alpha^E(\omega, \vartheta, x) = x_1 x_2 * \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \vartheta^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \vartheta^{-j} \right] \quad (3)$$

где  $x_k$  – мольные доли компонентов смеси,  $\omega = v_{кр}/v$  – приведенная плотность и  $\vartheta = T_{кр}/T$  – обратное значение приведенной температуры смеси. В выражении (2)  $\alpha_k^0$  и  $\alpha_k^r$  – идеально-газовая и реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента  $k$ ; в выражении (3)  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  – коэффициенты функции взаимодействия, которые

определяются на основании экспериментальных данных о термодинамических свойствах смеси.

Для смесей R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744 составлены также уравнения по методике В.И. Недоступа и О.В. Недоступа [2]. В соответствии с ней уравнения состояния также имеют вид (1). Отличия от методики [1] состоят в том, что в выражении (2) составы  $x_k$  возводятся во вторую степень, а в выражении (3) перед произведением  $x_1 x_2$  стоит множитель 2.

Критические значения удельного объема и температуры смеси  $v_{кр}$  и  $T_{кр}$  рассчитываются с помощью выражений:

$$v_{кр} = x_1 v_{кр1} + x_2 v_{кр2},$$

Сведения об экспериментальных данных, использованных для составления уравнений состояния смесей представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Перечень  $p, \rho, T, x$ -данных, использованных при составлении уравнений состояния смесей, и средние квадратические отклонения  $\delta \rho_m$  исходных значений  $\rho$  от расчётных.

Год	Первый автор	Число точек	Интервал параметров			$\delta \rho$ , (%)	$\delta \rho_m$ , (%)
			$T$ (К)	$p$ (МПа)	$x$		
Смесь R32/R125							
1994	Вебер [3]	17	338–373	0,30–4,20	0,55	0,10	0,32
1995	Железный [4]	70	280–338	0,70–3,60	0,26–0,75	0,30	0,30
1996	Пиао [5]	168	263–313	2,00–15,0	0,70	0,15	0,21
		244	273–393	0,63–12,0	0,37–0,90	0,30	0,40
1996	Кисара [6]	94	330–440	1,80–5,20	0,37–0,61	0,15	0,27
1996	Женг [7]	124	300–380	0,09–4,60	0,50–0,70	0,10	0,13
1996	Сато [8]	156	320–440	1,80–5,30	0,70–0,90	0,15	0,22
1997	Клемисс [9]	164	273–393	0,02–7,30	0,50–0,51	0,03	0,05
		251	243–413	2,00–17,0	0,50	0,10	0,26
1997	Холькомб [10]	16	279–340	0,90–4,60	0,25–0,96	0,30	0,33
1997	Дуарте [11]	26	300–348	2,30–39,0	0,70	0,30	0,36
1999	Железный [12]	52	280–331	0,90–6,30	0,26–0,75	0,30	0,30
2000	Мэйдж [13]	111	208–345	4,30–33,0	0,50	0,07	0,09
2000	Мэйдж, Хейнс [14]	228	200–400	2,60–35,0	0,50	0,03	0,07
2002	Маклинден [15]	226	200–400	4,10–35,0	0,70	0,30	0,29
		277	300–397	4,10–18,0	0,70	0,30	0,41
2003	Миязаки [16]	88	258–354	1,60–17,0	0,10–0,90	0,20	0,20
1997	Бенмансор [17]	241	253–333	0,25–19,0	0,70	0,20	0,21
1999	Бенмансор [18]	464	253–333	0,19–19,3	0,09–0,89	0,40	0,15
2000	Вебер [19]	29	295–334	1,45–4,0	0,42–0,89	0,3	0,15
$p, \rho, T, x$ -данные для линии насыщения							
1992–1999	$\rho_{он}''$ из [4,5,22,23]	8	280–323	1,00–3,00	0,26–0,75	0,2	0,36
	$\rho_{он}'$ из [4,20–23]	31	273–337	0,79–4,16	0,20–0,90	0,1	0,25
	$\rho_{расч}''$ для $p$ из [9, 10,17,18,24,25]	92	206–345	0,04–5,06	0,08–0,95	0,2	0,45
1992–2002	$\rho_{расч}'$ для $p$ из [9 10,17,18,24–29]	117	223–342	0,11–4,50	0,05–0,95	0,1	0,15
Данные о теплоёмкости $C_v$							
2000	Мэйдж [13]	111	208–345	4,30–33,0	0,50	2,0	0,32
2002	Маклинден [15]	277	300–397	4,10–18,0	0,70	3,0	1,16
Смесь R125/R290							
2000	Каюкава [30]	151	305–380	0,16–4,50	0,29–0,75	0,05	0,26
2002	Ёкояма [31]	213	298–423	0,10–6,70	0,50–0,75	0,1	0,29

Продолжение таблицы 1

Год	Первый автор	Число точек	Интервал параметров			$\delta\rho$ , (%)	$\delta\rho_m$ , (%)
			$T$ (К)	$p$ (МПа)	$x$		
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
1997	Холькомб, $\rho''$ [10]	31	280–348	0,59–4,18	0,15–0,77	0,15	0,10
2003	Ким, $\rho''$ [32]	101	253–323	0,24–2,87	0,03–0,90	0,15	0,10
2002	Боббо, $\rho''$ [33]	49	258–303	0,29–1,82	0,02–0,96	0,15	0,10
2010	Хау, $\rho''$ [34]	46	263–323	0,35–2,88	0,05–0,96	0,15	0,09
1997	Холькомб, $\rho'$ [10]	31	280–348	0,59–4,18	0,15–0,77	0,05	0,08
2003	Ким, $\rho'$ [32]	101	253–323	0,24–2,87	0,03–0,90	0,05	0,09
2002	Боббо, $\rho'$ [33]	49	258–303	0,29–1,82	0,02–0,96	0,05	0,08
2010	Хау, $\rho'$ [34]	45	263–323	0,35–2,88	0,05–0,96	0,05	0,09
2010	Насыщенный пар, $\rho''$ для $\rho''$ при $x = y$	54	253–348	0,33–3,41	0,10–0,82	0,15	0,10
2010	Насыщ. жидк., $\rho'$ для $\rho'$ при $x=y$	54	253–348	0,41–3,62	0,10–0,82	0,05	0,09
2010	Перегретый пар, $\rho$ для заданных $p$	89	258–295	0,50–1,00	0,10–0,93	0,15	0,06
Смесь R134a/R290							
2000	Наганума [35]	61	320–400	1,76–6,13	0,25–0,78	0,10	0,12
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
1994	Клейбер, $\rho''$ [36]	24	255–298	0,24–1,18	0,24–0,67	0,10	0,08
1997	Холкомб, $\rho''$ [10]	40	279–355	0,44–3,06	0,13–0,96	0,10	0,13
2006	Лим, $\rho''$ [37]	54	273–323	0,29–2,12	0,05–0,99	0,10	0,05
2010	Донг $\rho''$ [38]	32	263–278	0,15–0,66	0,09–0,96	0,10	0,01
1994	Клейбер, $\rho'$ [36]	21	255–298	0,29–1,18	0,14–0,93	0,05	0,03
1997	Холкомб, $\rho'$ [10]	42	279–356	0,44–3,42	0,07–0,98	0,05	0,09
1998	Стриек, $\rho'$ [39]	14	283	0,68–0,80	0,03–0,81	0,05	0,02
2006	Лим, $\rho'$ [37]	54	273–323	0,29–2,12	0,05–0,99	0,05	0,03
2010	Донг $\rho'$ [38]	32	263–278	0,15–0,66	0,09–0,96	0,05	0,01
2010	Насыщенный пар, $\rho''$ для $\rho''$ при $x = y$	56	255–355	0,24–2,85	0,14–0,96	0,10	0,09
2010	Насыщ. жидк., $\rho'$ для $\rho'$ при $x = y$	56	255–355	0,32–2,93	0,14–0,96	0,10	0,06
2010	Перегретый пар, $\rho$ для заданных $p$	66	255–311	0,10–1,45	0,04–0,84	0,10	0,07
Смесь R23/R744							
2003	Никола [40]	121	261–353	2,04–5,88	0,10–0,78	0,10	0,11
2003	Никола [41]	174	303–343	0,15–5,86	0,15–0,86	0,10	0,12
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
2003	Никола, $\rho''$ [40]	8	274–286	3,14–3,80	0,10–0,78	0,10	0,01
1992	Рот, $\rho''$ [42]	39	254–293	1,50–5,59	0,07–0,94	0,10	0,04
1992	Рот, $\rho'$ [42]	39	254–293	1,50–5,59	0,08–0,95	0,05	0,09
2006	Насыщенный пар, $\rho''$ для $\rho''$ при $x = y$	81	254–293	1,51–5,58	0,08–0,92	0,10	0,08
2006	Насыщенная жидк. $\rho'$ для $\rho'$ при $x = y$	81	254–293	1,54–5,59	0,08–0,92	0,05	0,09
Смесь R41/R744							
1997	Холкомб [10]	191	192–400	3,35–35,5	0,50	0,05	0,06
		18	318–332	3,64–9,92	0,50	0,05	0,12*
2003	Даморе [43]	199	303–343	0,12–5,65	0,21–0,82	0,15	0,17
2005	Никола [44]	17	273–334	2,24–5,91	0,24–0,62	0,15	0,39
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
2005	Никола $\rho''$ [44]	5	260–293	2,07–4,32	0,24–0,79	0,1	0,09
2006	Данные о $\rho''$ , [10]	23	218–290	0,43–4,78	0,01–0,58	0,1	0,11
2006	Данные о $\rho'$ , [10]	23	218–290	0,43–4,78	0,01–0,67	0,05	0,02
2006	Насыщенный пар, $\rho''$ для $\rho''$ при $x = y$	44	218–293	0,34–4,66	0,15–0,85	0,10	0,10
2006	Насыщ. жидк., $\rho'$ для $\rho'$ при $x = y$	44	218–293	0,37–4,78	0,15–0,85	0,05	0,02

Продолжение таблицы 1

Год	Первый автор	Число точек	Интервал параметров			$\delta\rho$ , (%)	$\delta\rho_m$ , (%)
			$T$ (K)	$p$ (МПа)	$x$		
Смесь R50/R744							
2012	Мария [45]	306	250–400	0,99–20,0	0,20–0,60		0,28
1997	Хванг [46]	201	225–350	1,83–34,4	0,10–0,90		0,36
1996	Сейтз [47]	173	323–573	9,90–99,9	0,10–0,90		0,53
1996	Сейтз [48]	44	673	19,9–99,9	0,10–0,90		0,17
1969	Розенбаум [49]	109	335–436	3,38–70,6	0,24–0,76		
$p, \rho, T, x$ -данные для линии насыщения							
2001	Вебстер $\rho''$ [50]	38	230–270	0,89–8,42	0,02–0,59		0,09
1995	Вей $\rho''$ [51]	49	230–270	0,89–8,38	0,01–0,58		0,08
	Ксу $\rho''$ [52]	20					0,10
1936	Кей $\rho''$ [53]	18	288–293	5,59–8,15	0,02–0,17		
1978	Мрав $\rho''$ [54]	19	153–219	0,87–6,34	0,01–0,90		
2001	Вебстер $\rho'$ [50]	39	230–270	0,89–8,42	0,02–0,59		0,08
1995	Вей $\rho'$ [51]	49	23–270	0,89–8,38	0,01–0,58		0,06
	Ксу $\rho'$ [52]	16					0,14
1992	Кей $\rho'$ [53]	13	288–293	5,59–8,15	0,02–0,17		
1978	Мрав $\rho'$ [54]	43	153–219	0,87–6,34	0,01–0,90		
Смесь R170/R744							
1945	Ример [55]	126	310–478	2,76–68,9	0,17–0,82	0,2	0,32
1989	Лемминг [56]	240	300–320	0,03–6,83	0,10–0,90	0,1	0,08
1989	Шерман [57]	86	245–400	2,79–34,8	0,99	0,2	0,14
1990	МакЭлрой [58]	120	303–333	0,69–6,15	0,37–0,77	0,2	0,25
1990	Яшке [59]	234	273–320	0,10–5,75	0,28–0,77	0,1	0,09
1992	Вебер [60]	42	320	0,14–10,2	0,25–0,74	0,15	0,11
1995	Дуарте-Гарца [61]	454	234–358	0,10–34,6	0,10–0,90	0,2	0,22
1995	Мэйдж [62]	232	218–341	3,32–33,6	0,25–0,74	0,1	0,23
1997	Лау [63]	159	240–350	1,57–34,6	0,25–0,90	0,1	0,28
2001	Дуарте-Гарца [64]	518	220–400	2,76–35,5	0,25–0,74	0,1	0,25
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
1974	Фреденслунд $\rho''$ [65]	32	223–293	0,62–6,10	0,06–0,95	0,2	0,33
1974	Фреденслунд $\rho'$ [65]	30	223–263	0,62–3,05	0,03–0,95	0,2	0,09
1074	Нагахама $\rho''$ [66]	12	253	1,61–2,31	0,13–0,80	0,2	0,14
1074	Нагахама $\rho'$ [66]	13	253	1,43–2,31	0,06–0,95	0,2	0,13
1976	Давэлос $\rho''$ [67]	8	250	1,44–2,14	0,11–0,94	0,2	0,42
1976	Давэлос $\rho'$ [67]	13	250	1,44–2,14	0,04–0,97	0,2	0,08
1977	Огаки $\rho''$ [68]	54	283–298	3,46–6,63	0,11–0,97	0,2	0,11
1977	Огаки $\rho'$ [68]	42	283–298	3,46–6,63	0,08–0,97	0,2	0,06
1988	Браун $\rho''$ [69]	82	207–270	0,33–3,64	0,07–0,98	0,2	0,45
1988	Браун $\rho'$ [69]	120	207–270	0,33–3,64	0,02–0,99	0,2	0,07
Данные о теплоёмкости $c_p$							
1995	Мэйдж [62]	243	218–341	3,32–33,6	0,25–0,74	4	1,28
Смесь R170/R290							
1971	Томлинсон [70]	128	278–328	2,34–14,8	0,37–0,90	0,15	0,14
1984	Пэрриш [71]	313	283–322	2,76–9,65	0,30–0,95	0,15	0,16
1995	Холькомб [72]	265	204–400	3,73–34,6	0,35–0,65	0,15	0,16
		62	268–344	1,50–8,28	0,35–0,65	0,2	0,29
1997	Отт и соавторы [73]	115	323–363	5,00–15,0	0,03–0,99	0,2	0,31
$p, \rho, T, x$ -данные для линии насыщения							
1983	Оррит [74] $\rho'$	11	196–229	0,10–0,37	0,50	0,2	0,25
1995	Холькомб [72] $\rho''$	65	240–355	0,44–4,91	0,18–0,96	0,3	0,73
1995	Холькомб [72] $\rho'$	65	240–355	0,30–4,70	0,07–0,78	0,3	0,40
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
1961	Мэтшке и Тодос [75] $\rho''$	71	255–366	0,34–5,18	0,01–0,97	0,2	0,14
1961	Мэтшке и Тодос [75] $\rho'$	71	255–366	0,34–5,18	0,01–0,94	0,2	0,13
1970	Джорджевич [76] $\rho''$	22	200–255	0,03–1,41	0,20–0,99	0,1	0,03
1970	Джорджевич [76] $\rho'$	22	200–255	0,03–1,41	0,05–0,95	0,1	0,02

\* Для 18 точек в критической области указано отклонение по давлению  $\delta\rho_{cp}$

Продолжение таблицы 1

Год	Первый автор	Число точек	Интервал параметров			$\delta\rho$ , (%)	$\delta\rho_m$ , (%)
			$T$ (К)	$p$ (МПа)	$x$		
1970	Скрипка [77] $\rho''$	24	213–273	0,05–2,08	0,05–0,95	0,2	0,03
	Скрипка [77] $\rho'$	24	213–273	0,06–2,27	0,05–0,95	0,2	0,02
1973	Ле Рой [78] $\rho''$	10	289	0,97–2,92	0,28–0,94	0,2	0,05
	Ле Рой [78] $\rho'$	10	289	0,97–2,92	0,11–0,86	0,2	0,39
1975	Миксовский [79] $\rho''$	47	303–343	1,16–5,09	0,01–0,99	0,2	0,17
1975	Миксовский [79] $\rho'$	47	303–343	1,16–5,09	0,02–0,99	0,2	0,08
1980	Томпсон [80] $\rho'$	12	228	0,14–0,29	0,05–0,11	0,1	0,01
1983	Ючитил [81] $\rho''$	39	304–307	4,20–4,90	0,94–0,995	0,1	0,12
1983	Ючитил [81] $\rho'$	39	304–307	4,29–4,90	0,91–0,99	0,1	0,03
1988	Бланк [82] $\rho''$	151	195–270	0,03–1,97	0,001–0,99	0,1	0,03
1988	Бланк [82] $\rho'$	151	195–270	0,03–1,97	0,001–0,92	0,1	0,01
1988	Кларк [83] $\rho''$	22	260–280	0,36–2,62	0,15–0,98	0,1	0,02
1988	Кларк [83] $\rho'$	22	260–280	0,31–2,62	0,06–0,96	0,1	0,03
Смесь R290/R744							
1951	Ример [84]	539	278–511	1,38–68,9	0,20–0,79	0,10	0,45
1994	Галиция-Луна [85]	146	323–398	5,00–39,5	0,03–0,31	0,05	0,42
2003	Круз де Диос [86]	323	294–344	0,08–70,0	0,46–0,90	0,15	0,59
$p, \rho, T, x$ - данные для линии насыщения							
1951	Ример, $\rho''$ [84]	12	294–344	2,10–4,80	0,03–0,71	0,15	0,79
1990	Нисен, $\rho''$ [87]	47	311–344	1,50–5,70	0,07–0,75	0,10	0,42
1951	Ример, $\rho'$ [84]	25	278–344	0,70–4,80	0,01–0,60	0,10	0,54
1990	Нисен, $\rho'$ [87]	26	311–361	1,50–5,30	0,01–0,55	0,10	0,51
Для значений $\rho$ , полученных путём расчёта							
1945	Поэтман, $\rho''$ [88]	26	290–362	1,10–7,06	0,15–0,96	0,10	0,21
1954	Акерс, $\rho''$ [89]	9	233–273	0,34–2,76	0,33–0,93	0,05	0,04
1974	Нагахана, $\rho''$ [90]	17	253–273	0,33–3,43	0,01–0,95	0,05	0,03
1976	Хамам, $\rho''$ [91]	21	244–266	0,50–2,61	0,52–0,93	0,05	0,03
1984	Акоста, $\rho''$ [92]	143	216–350	0,06–3,84	0,08–0,44	0,05	0,06
2001	Вебстер, $\rho''$ [93]	58	230–270	0,13–3,10	0,25–0,97	0,05	0,03
2005	Ким, $\rho''$ [94]	106	253–323	0,31–6,43	0,09–0,94	0,10	0,22
2007	Хигаси, $\rho''$ [95]	33	260–290	0,41–4,71	0,21–0,91	0,05	0,06
1945	Поэтман, $\rho'$ [88]	20	290–362	2,10–7,11	0,15–0,96	0,15	0,50
1954	Акерс, $\rho'$ [89]	9	233–273	0,34–2,76	0,06–0,82	0,05	0,03
1974	Нагахана, $\rho'$ [90]	20	253–273	0,33–3,43	0,13–0,98	0,05	0,06
1976	Хамам, $\rho'$ [91]	21	244–266	0,50–2,61	0,09–0,82	0,05	0,03
1984	Акоста, $\rho'$ [92]	142	211–345	0,29–5,86	0,08–0,44	0,05	0,06
2001	Вебстер, $\rho'$ [93]	53	230–270	0,19–3,13	0,03–0,96	0,10	0,10
2005	Ким, $\rho'$ [94]	106	253–323	0,31–6,43	0,02–0,87	0,10	0,12
2007	Хигаси, $\rho'$ [95]	33	260–290	0,40–4,71	0,03–0,82	0,05	0,03

Как видно из таблицы, для смеси R32/R125 экспериментальные данные охватывают интервалы температур 200–400 К и давлений 0,02–39 МПа, для следующих трёх смесей — интервалы 253–423 К и 0,1–6,7 МПа, для R41/R744 — 192–400 К и 0,1–35 МПа, для R50/R744 — 153–219 К и 0,3–99,9 МПа, для R170/R744 — 207–478 К и 0,03–69 МПа, для R170/R290 — 195–400 К и 0,03–35 МПа и для R290/R744 — 222–511 К и 0,08–70 МПа. Количество экспериментальных термических данных для смеси R32/R125 составляет 3294 точки, для следующих четырёх смесей -- от 353 до 817, а для смесей R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744 — от 1147 до 2617. Для смесей R32/R125 и R170/R744 имеются также по 388 и 243 опытных значения изохорной теплоёмкости в области параметров 207–397 К и 3–34 МПа, кото-

рые также использованы при составлении уравнений состояния этих смесей.

Для получения данных о плотности, соответствующих опытным  $p, T, x$ -данным, были составлены вспомогательные уравнения состояния по имеющимся  $p, \rho, T, x$ -данным. По этим уравнениям рассчитаны значения плотности, дополнившие  $p, T, x$ -данные, после чего были составлены уравнения состояния по всему массиву данных.

Уравнения состояния для первых пяти смесей составлены по методике Леммона и Джекобсена [1]. Для смесей R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744 составлены два варианта уравнения — по методике [1] и по методике В.И. Недоступа и О.В. Недоступа [2].

Значения весов данных о коэффициенте сжимаемости рассчитаны по выражению (6)

$$\sigma_Z^2 = \left( \frac{Z_{\text{эксн}}}{\rho} + \frac{\partial Z_{\text{расч}}}{\partial \rho} \right)^2 \left( \frac{\rho \cdot \delta \rho}{2} \right)^2 + \left( \frac{\partial Z_{\text{расч}}}{\partial x} \right)^2 \left( \frac{x \cdot \delta x}{2} \right)^2, \quad (6)$$

где  $\delta \rho$  и  $\delta x$  — максимальные значения относительных погрешностей плотности и состава. Значения  $\delta \rho$  приняты из табл. 1, а  $\delta x=0,2$  для всех данных. Значения производных  $\partial Z_{\text{расч}}/\partial \rho$  и  $\partial Z_{\text{расч}}/\partial x$  в выражении (6) рассчитывались по приближенному уравнению состояния, полученному линейной комбинацией реально-газовых частей энергии Гельмгольца компонентов смеси. В качестве уравнений состояния компонентов при расчётах весов и составлении уравнений состояния смесей использованы: для R125 — уравнение [96], для R134a — уравнение [97], для R290 — уравнение

[98], для R23 — уравнение [99], для R41 — уравнение [100], для R744 — уравнение [101], а для R170 — уравнение [102]. Все перечисленные уравнения имеют форму:

$$\alpha_i^r = \sum_{k=1}^{n1} a_k \omega^{i_k} g^{j_k} + \sum_{k=n1+1}^{n2} a_k \omega^{i_k} g^{j_k} \exp(-\omega^{l_k}), \quad (7)$$

где  $a_k$  — значения коэффициентов реально-газовой энергии Гельмгольца компонентов смесей.

Коэффициенты  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  функции взаимодействия (3) для смесей определены нами на базе пошагового регрессионного анализа с использованием метода составления уравнений состояния, разработанного де Реук и Армстронгом [103]. Значения коэффициентов приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Коэффициенты  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  функции взаимодействия (3) для смесей

$i$	$j$	$a_{ij}$	$i$	$j$	$a_{ij}$	$i$	$j$	$b_{ij}$
R32/R125								
1	0	$3,0938660 \cdot 10^0$	1	1	$-1,5346453 \cdot 10^2$	5	5	$-7,9294364 \cdot 10^{-2}$
1	1	$-1,5168945 \cdot 10^1$	1	2	$6,0110928 \cdot 10^2$	6	3	$1,9941534 \cdot 10^{-1}$
1	2	$2,9805597 \cdot 10^1$	1	3	$-8,7601099 \cdot 10^2$	7	4	$-2,1747549 \cdot 10^{-1}$
1	3	$-2,9556363 \cdot 10^1$	1	4	$5,6340680 \cdot 10^2$	9	5	$7,4769691 \cdot 10^{-2}$
1	4	$1,5895513 \cdot 10^1$	$b_{ij}$		10	1	$-4,3103601 \cdot 10^{-2}$	
1	5	$-4,5566021 \cdot 10^0$	1	5	$-1,3498481 \cdot 10^2$	10	2	$2,4868438 \cdot 10^{-1}$
1	6	$6,2666366 \cdot 10^{-1}$	2	1	$3,5677634 \cdot 10^1$	10	3	$-4,5260688 \cdot 10^{-1}$
4	6	$-2,3504457 \cdot 10^{-3}$	2	2	$-1,0979406 \cdot 10^2$	10	4	$3,3060812 \cdot 10^{-1}$
10	1	$-2,1540090 \cdot 10^{-5}$	2	3	$1,1199054 \cdot 10^2$	10	5	$-1,1103009 \cdot 10^{-1}$
10	2	$1,7735133 \cdot 10^{-5}$	2	4	$-3,8020308 \cdot 10^1$			
R125/R290								
1	3	$1,8596926 \cdot 10^0$	3	0	$-1,1636872 \cdot 10^0$	2	2	$-2,0074932 \cdot 10^0$
1	4	$-1,7642643 \cdot 10^0$	4	0	$2,4552900 \cdot 10^{-1}$	2	5	$9,6161457 \cdot 10^{-1}$
1	5	$4,5917296 \cdot 10^{-1}$	7	6	$-1,4788049 \cdot 10^{-5}$	6	1	$-2,3639726 \cdot 10^{-1}$
2	0	$1,3038038 \cdot 10^0$	10	0	$-7,0719092 \cdot 10^{-6}$	8	4	$2,1751733 \cdot 10^{-2}$
R134a/R290								
1	1	$5,6995943 \cdot 10^{-1}$	10	0	$1,2684675 \cdot 10^{-5}$	2	5	$1,0574539 \cdot 10^0$
2	4	$-4,1235367 \cdot 10^{-2}$	10	4	$-6,6566411 \cdot 10^{-6}$	3	5	$-8,5153971 \cdot 10^{-1}$
3	2	$3,7879736 \cdot 10^{-2}$	$b_{ij}$		5	4	$6,3458213 \cdot 10^{-1}$	
4	0	$-2,6421983 \cdot 10^{-2}$	1	5	$-1,0899883 \cdot 10^{-1}$	6	2	$-3,7135559 \cdot 10^{-1}$
6	5	$3,6541373 \cdot 10^{-4}$	2	1	$-4,7613199 \cdot 10^{-1}$			
R23/R744								
1	3	$6,4129080 \cdot 10^0$	2	3	$-2,3768309 \cdot 10^{-1}$	3	3	$-1,9220438 \cdot 10^0$
1	4	$-1,5701010 \cdot 10^1$	3	3	$9,1249301 \cdot 10^{-2}$	3	4	$2,0121401 \cdot 10^0$
1	5	$1,3543176 \cdot 10^1$	8	0	$-3,4397685 \cdot 10^{-4}$	8	5	$-1,2187053 \cdot 10^{-2}$
1	6	$-3,9825469 \cdot 10^0$				9	1	$2,5148906 \cdot 10^{-3}$
R41/R744								
1	0	$-2,5896180 \cdot 10^{-1}$	6	5	$-6,3065694 \cdot 10^{-4}$	1	4	$6,5546006 \cdot 10^1$
1	1	$6,5054585 \cdot 10^{-1}$	7	6	$6,3453311 \cdot 10^{-5}$	1	5	$-1,8436662 \cdot 10^1$
2	3	$-4,0625435 \cdot 10^{-1}$	$b_{ij}$		2	2	$-3,4274059 \cdot 10^{-1}$	
2	4	$2,0300243 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-1,1196027 \cdot 10^1$	2	3	$3,6935151 \cdot 10^{-1}$
5	2	$5,7558472 \cdot 10^{-3}$	1	2	$5,1452056 \cdot 10^1$	4	5	$-1,4525378 \cdot 10^{-1}$
6	0	$-6,2664020 \cdot 10^{-4}$	1	3	$-8,7671466 \cdot 10^1$			
R50/R744								
1	0	$4,8151800 \cdot 10^{-1}$	2	0	$1,3497190 \cdot 10^{-1}$	1	4	$-2,0628650 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-1,0812650 \cdot 10^0$	8	1	$2,4822100 \cdot 10^{-4}$	4	1	$-6,7991940 \cdot 10^{-2}$
1	2	$-2,6757460 \cdot 10^{-1}$	9	2	$-3,3535140 \cdot 10^{-5}$	7	5	$-1,3024060 \cdot 10^{-2}$
1	6	$-3,0133250 \cdot 10^{-2}$						

## Продолжение таблицы 2

$i$	$j$	$a_{ij}$	$i$	$j$	$a_{ij}$	$i$	$j$	$b_{ij}$
R170/R744								
1	0	$3,7513010 \cdot 10^{-1}$	8	6	$1,7317570 \cdot 10^{-4}$	1	5	$2,5223560 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-6,2318370 \cdot 10^{-1}$	10	1	$1,8418240 \cdot 10^{-5}$	2	3	$1,0756850 \cdot 10^{-1}$
1	4	$9,2779100 \cdot 10^{-2}$	10	5	$-3,5355650 \cdot 10^{-5}$	6	3	$2,2274290 \cdot 10^{-1}$
2	6	$-2,2611400 \cdot 10^{-2}$	$b_{ij}$			7	2	$-2,0104620 \cdot 10^{-1}$
5	1	$8,0489360 \cdot 10^{-3}$	1	4	$-3,0212310 \cdot 10^{-1}$	8	1	$6,7155440 \cdot 10^{-2}$
R290/R744								
1	0	$1,0794214 \cdot 10^{-1}$	8	0	$-4,4609617 \cdot 10^{-4}$	1	1	$-3,1329800 \cdot 10^{-1}$
4	0	$4,9891144 \cdot 10^{-2}$	8	1	$6,8003905 \cdot 10^{-4}$	5	3	$-4,3338196 \cdot 10^{-1}$
5	2	$-9,7331038 \cdot 10^{-3}$	8	5	$-6,8316075 \cdot 10^{-3}$	7	5	$1,0647154 \cdot 10^{-1}$
5	5	$5,5099654 \cdot 10^{-2}$	10	5	$5,9288508 \cdot 10^{-4}$	9	5	$-9,7751743 \cdot 10^{-2}$
R170/R290								
$i$	$j$	$a_{ij}$	$i$	$j$	$b_{ij}$	$i$	$j$	$b_{ij}$
1	1	$3,740518 \cdot 10^0$	1	2	$1,477416 \cdot 10^2$	4	3	$6,947448 \cdot 10^0$
1	2	$-2,372042 \cdot 10^0$	1	3	$-1,822731 \cdot 10^2$	4	5	$-4,611110 \cdot 10^0$
1	6	$1,913094 \cdot 10^{-1}$	1	4	$7,234864 \cdot 10^1$	5	4	$-8,615958 \cdot 10^0$
2	0	$-7,186743 \cdot 10^{-1}$	2	2	$1,034089 \cdot 10^2$	5	5	$7,447945 \cdot 10^0$
3	1	$6,017013 \cdot 10^{-2}$	2	3	$-3,553025 \cdot 10^2$	10	4	$-2,336371 \cdot 10^{-2}$
3	6	$-4,877690 \cdot 10^{-3}$	2	4	$4,051787 \cdot 10^2$	10	5	$6,195448 \cdot 10^{-3}$
$b_{ij}$			2	5	$-1,506826 \cdot 10^2$			
1	1	$-4,013553 \cdot 10^1$	3	2	$-4,200190 \cdot 10^0$			

Сравнение с экспериментальными данными показало, что уравнения описывают соответствующие массивы данных для семи смесей со средними квадратическими отклонениями по плотности  $\delta\rho_{cp}$  0,08–0,25 %. Для смесей R50/R744 и R290/R744, для которых большинство данных получено в 1945–1951 годах, отклонения  $\delta\rho_{cp}$  равны 0,35 и 0,39%. Уравнения для смесей R32/R125 и R170/R744 описывают данные об изохорной теплоёмкости [13,15] и [62] со средними квадратическими отклонениями 0,99 и 1,25 % соответственно.

Точность аналитического описания опытных данных для смесей R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744 с помощью двух вариантов уравнения, составленных по методикам [1] и [2], была практически одинаковой.

На рис. 1 приведены гистограммы смесей R32/R125, R170/R744 и R290/R744, при составлении которых использовалось наибольшее количество экспериментальных данных. Распределение отклонений достаточно близко к нормальному.

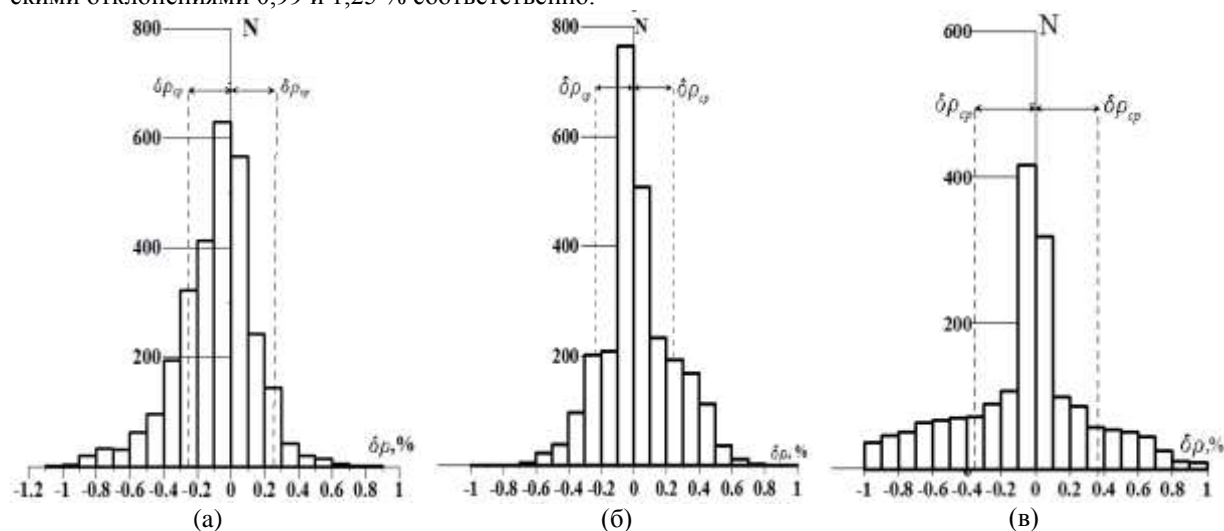


Рисунок 1 – Гистограммы отклонений экспериментальных и опорных значений плотности от рассчитанных по уравнениям состояния для смесей R32/R125 (а) R170/R744 б) и R290/R744 в)

Уравнения состояния введены в автоматизированную информационную систему по теплофизическим свойствам технически важных веществ, разработанную в ОНМУ [104]. По уравне-

ниям рассчитаны таблицы значений плотности, энтальпии и энтропии для интервалов температур 240–400 К и давлений от 0,1 МПа до максимального давления, охваченного экспериментом. Уравне-

ния состояния девяти смесей и таблицы термодинамических свойств могут быть рекомендованы для расчёта холодильных установок. Таблицы свойств смесей R125/R290, R134a/R290, R23/R744 и R41/R744 аттестованы Госпотребстандартом Украины в качестве Национального стандарта [105].

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Lemmon E. W., Jacobsen R. T.** A generalized model for the thermodynamic properties of mixtures // *Int. J. Thermophys.* – 1999. – V. 20. — No. 3. – P. 825–835.
2. **Недоступ В.И., Недоступ О.В.** Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме // *Журн. физ. химии.* – 2006. – Т. 80. – № 8. – С.1392–1395.
3. **Nedostup V.I., Nedostup O.V.** Uravnenije sostojanija gazovih smesej v kanonicheskoj forme // *Jurn. fizičeskoj himiji.* – 2006. – V. 80. – No. 8. – P.1392–1395.
3. **Weber L.A., Defibaugh D. R.** The virial coefficients of five binary mixtures of fluorinated methanes and ethanes // *Int. J. Thermophys.* – 1994. – V. 15. — No. 5. – P. 863–880.
4. **Zhelezny V.P., Chernyak Y., Anisimov V., Semenyuk Y., and Zhelezny P.** Liquid-Vapor Equilibria and Thermal Properties for the R32/R125 and R143a/R125 Systems. Paper presented at 4<sup>th</sup> Asian Thermophysical Properties Conference (1995).
5. **Piao C.-C., Iwata I., Noguchi M.** //Privat communication, Daikin Ind. Ltd., Osaka, Japan. Data obtained from IEA-Annex 18 database, 1996.
6. **Kiyoura H., Takebe J., Uchida H., Sato H., Watanabe K.** PVTx properties of difluoromethane + pentafluoroethane (R32+R125) and difluoromethane + difluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R32+R125+R134a) // *J. Chem. Eng. Data.* — 1996. – V.41. – No. 6. – P. 1409–1413.
7. **Zhang H. L., Sato H., Watanabe K.** Gas phase PVT properties for difluoromethane + pentafluoroethane (R-32 + R-125) system // *J. Chem. Eng. Data.* – 1996. – V.41 – No. 6. – P.1401–1408.
8. **Sato T., Kiyoura H., Sato H., Watanabe K.** Measurements of PVTx properties of refrigerant mixture HFC-32 + HFC-125 in the gaseous phase // *Int. J. Thermophys.* — 1996. — V.17. — No. 1. — P. 43–54.
9. **Kleemiss M.** // *Fortschritt-Berichte VDI.* — 1997. — V. 19. — No. 98. — 159 p.
10. **Holcomb C.D., Magee J.W., Scott J.L., Outcalt S.L., Haynes W.M.** Selected Thermodynamic Properties for Mixtures of R-32 (Difluoromethane), R-125 (Pentafluoroethane), R-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane), R-143a (1,1,1-Trifluoroethane), R-41 (Fluoromethane), R-290 (Propane), and R-744 (Carbon Dioxide) // *Nat. Inst. of Stand. and Technology, Boulder, Colorado, USA, 1997.*
11. **Duarte-Garza H., Ran Q., Marsh K.N., Holste J.C.** Enthalpies of Vaporization for Refrigerant AZ20 from p, v, T Measurements // Paper presented at the Thirteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 22-27, 1997, Boulder, Colorado, USA.
12. **Zhelezny V.P.** Research on the Phase Equilibria and Thermophysical Properties of the Mixture Refrigerants Based upon R32, R125, R143a // The dissertation to achieve the degree of candidate of Engineering Sciences (Odessa State Academy of Refrigeration, 1999).
13. **Magee J.W.** Isochoric Heat Capacity Measurements for Binary Refrigerant Mixtures Containing Difluoromethane (R32), Pentafluoroethane (R125), 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a), and Trifluoroethane (R143a) from 200 to 345 K at Pressures to 35 MPa // *Int. J. Thermophys.* – 2000. – V. 21. – No. 1. – P. 95-111.
14. **Magee J.W., Haynes W.M.** Isochoric p–ρ–T Measurements for Binary Refrigerant Mixtures Containing Difluoromethane (R32), Pentafluoroethane (R125), 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a), and 1,1,1-Trifluoroethane (R143a) from 200 to 400 K at Pressures to 35 MPa // *Int. J. Thermophys.* – 2000. – V. 21.– No. 1. – P. 113-150.
15. **McLinden O., Laesecke A., Lemmon E.W., Magee J.W., Perkins R. A.** // NIST Final Report. – 2002.
16. **Miazaki T., Oguchi K.** An experimental study of the p,v,T,x properties for binary mixture of HFC-32 and HFC-125 in the range of densities from 900 to 1400 kg/m<sup>3</sup> // Paper presented at the Fifteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 22-27, 2003, Boulder, Colorado, USA.
17. **Benmansour S. and Richon D.** // *The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data.* – 1997. – V. 3. – P. 149.
18. **Benmansour S. and Richon D.** // *The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data.* – 1997. – V. 5. – P. 127.
19. **Weber F.** Simultaneous measurement of pressure, liquid and vapour density along the vapour–liquid equilibrium curve of binary mixtures of R32 and R125 of different composition // *Fluid Phase Equilib.* – 2000. – V. 174. – P. 165-173.
20. **Widiatmo J.V., Sato H., Watanabe K.** // *High Temp. – High Pressures.* – 1993. – Vol. 25. – P. 677.
21. **Bivens D. B., Yokozeki A., Geller V. Z.** Thermodynamic properties of R32/R125 mixture // Paper presented at the 4<sup>th</sup> Asian Thermophysical Properties Conference (1995).
22. **Гребеньков А. Ж., Клепацкий П. М., Цурбелев В. П., Шанкин В. Ф.** Экспериментальное исследование p-V-T зависимости бинарной смеси R32 + R125 // *Вестник Международной Академии Холода.* – 1999. – № 3 – 4. – С. 33–35.
22. **Grebenkov A.J., Klepatsky P.M., Tsurbelev V.P., Shankin V.F.** Experimentalnoje issledovanije p-V-T zavisimosti binarnoj smesi R32 + R125 // *Vestnik Mejdunarodnoj Academiji Holoda.* – 1999. – No. 3–4. – P. 33–35.
23. **Tsurbelev V.P., Grebenkov A.J., Klepatsky P.M.** P-V-T and Phase Equilibrium Data of R32-R125 Refrigerant Mixture // Paper presented at the 14<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, 2000, Boulder, Colorado, USA.
24. **Fujiwara K., Momota H., Noguchi M.** Paper presented at the 13<sup>th</sup> Japan Symp. Thermophys. Prop., 1992.



25. Nagel M., Bier K. Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a // *Int. J. Refrig.* – 1995. – V. 18. – No. 8. – P. 534–543.
26. Defibaugh D.R., Morrison G. Interaction Coefficients for 15 mixtures of flammable and non-flammable components // *Int. J. Refrig.* – 1995. – V.18.– No. 8. – P. 518 – 523.
27. Oguchi K., Takaishi T., Yada N., Namiki T., Sato T. Private communication, Kanagawa Institute of Technology, Japan, 1995.
28. Takagi T., Sakura T., Tsuji T., Hongo M. Bubble point pressure for binary mixtures of difluoromethane with pentafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane // *Fluid Phase Equilib.* – 1999. – V. 162. – No. 1–2. – P. 171–179.
29. Kato R., Shirakawa K., Nishiumi H. Critical locus and vapor-liquid equilibria of HFC32–HFC125 system // *Fluid Phase Equilib.* – 2002. – V. 194 – 197. – P. 995–1008.
30. Kayukawa Y., Watanabe K.  $P, \rho, T, x$ -measurements for gas-phase pentafluoro-ethane + propane mixtures by the Burnett Method // CD-Rom of Fourteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 25-30, 2000, Boulder, Colorado, USA.
31. Yokoyama C., Takahashi M. Viscosity of gaseous mixtures of HFC-125 + Propane // Paper presented on XVI European conf. on thermophysical properties, 2002.
32. Kim L.H., Kim M.S., Kim Y. Vapor-liquid equilibria for pentafluoroethane + propane and difluoromethane + propane systems over a temperature range from 253,15 to 323,15 K // *Fluid Phase Equilib.* — 2003. — V. 211. — P. 273-287.
33. Bobbo S., Fedele L., Camporese R., Stryjek R. Hydrogen-bonding of HFCs with dimethyl ether: evaluation by isothermal VLE measurements // *Fluid Phase Equilib.* — 2002. — V. 199. — P. 153–160.
34. Hou S.-X., Duan Y.-Y. Isothermal vapor-liquid equilibria for the pentafluoro-ethane + propane and pentafluoroethane + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoro-propane systems // *Fluid Phase Equilib.* — 2010. — V. 211. — P. 121–126.
35. Naganuma S., Mizote A., Watanabe K. Measurements of  $PVTx$  and Saturation Properties for the Binary 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Propane System. Paper presented at the Fourteenth Symp. on Thermophys. Properties, June 25-30, 2000, Boulder, Colorado, USA.
36. Kleiber M. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Refrigerant Mixtures Containing Propylene or R134a // *Fluid Phase Equilib.* — 1994. — V. 92. — P. 149–194.
37. Lim J.S., Park J.-Y., Kang J.W., Lee B.-G. Measurement of vapor liquid equilibria for the binary systems of propane +1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 243. – P. 57-63.
38. Dong X., Gong M., Liu J., Wu J. Isothermal (vapor + liquid) equilibrium for the binary {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) + propane (R290)} and {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) + isobutane (R600a)} systems // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42. – P. 1152–1157.
39. Stryjek R., Bobbo S., Camporese R. Isothermal vapor-liquid equilibria for 1,1,1,2-tetrafluoroethane + propane and propane + 1,1,1-trifluoroethane at 283,18 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 1998. – V. 43. – P. 241–244.
40. Nicola G.Di, Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. Isochoric measurements of the R23+CO<sub>2</sub> binary system // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – V. 210. – P. 33–43.
41. Nicola G. Di, Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. CO<sub>2</sub>+R23 binary system: virial coefficients derived from Burnett measurements // *Int. J. Thermophys.* – 2003 – V. 24. – No. 3. – P. 651–665.
42. Roth H., Peters-Gerth P., Lucas K. Experimental vapor-liquid equilibria in the systems R22–R23, R22–CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>–R22, R23–CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>–R23 and their correlation by equations of state // *Fluid Phase Equilib.* – 1992. – V. 73. – P. 147–166.
43. D'Amore A., Nicola G.Di, Polonara F., Stryjek R. Virial coefficients from Burnett measurements for the carbon dioxide + fluoromethane system // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 24. – No. 3. – P. 651–665.
44. Nicola G.Di, Polonara F., Ricci R., Stryjek R.  $PVTx$  measurements for the R116 + CO<sub>2</sub> and R41 + CO<sub>2</sub> systems. New isochoric apparatus // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50. – P. 312–318.
45. Mondejar M.E., Fernandez-Vicente T.E., Haloua F., Chamorro C.R. Experimental determination of (p,  $\rho$ , T) data for three mixtures of carbon dioxide with methane for the thermodynamic characterization of nonconventional energy gases // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57. – P. 2581–2588.
46. Hwang C., Iglesias-Silva G.A., Holste J.C., Hall K.R., Gammon B.E., Marsh K.N. Densities of Carbon Dioxide+Methane Mixtures from 225 K to 350 K at Pressures up to 35 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – V. 42. – P. 897–899.
47. Seitz J.C., Blencoe J.G., Bondar R.J. Volumetric properties for  $\{(1-x)\text{CO}_2+x\text{CH}_4\}$ ,  $\{(1-x)\text{CO}_2+x\text{N}_2\}$ , and  $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{N}_2\}$  at the pressures (9.94, 19.94, 29.94, 39.94, 59.93, 79.93, and 99.93) MPa and temperatures (323.15, 373.15, 473.15, and 573.15) K // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1996. – V. 28. – P. 521–538.
48. Seitz J.C., Blencoe J.G. Volumetric properties for  $\{(1-x)\text{CO}_2+x\text{CH}_4\}$ ,  $\{(1-x)\text{CO}_2+x\text{N}_2\}$ , and  $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{N}_2\}$  at the pressures (19.94, 29.94, 39.94, 59.93, 79.93, and 99.93) MPa and temperature 673.15 K // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1996. – V. 28. – P. 1207–1213.
49. Rosenbaum B.M., Thodos G. Thermal conductivity of mixtures in the dense gaseous state: the methane-carbon dioxide system // *J. Chem. Physics.* – 1969. – V. 51.– No. 4. – P. 1361–1368.
50. Webster L.A., Kidnay A.J. Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46. – P. 312–318.
51. Wei M.S.-W., Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D. Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K // *J. Chem. Eng. Data.*– 1995. – V. 40. – P. 726–731.

52. **Xu N., Dong J., Wang Y., Shi J.** High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane, and carbon dioxide // *Fluid Phase Equilib.* – 1992. – V. 81. – P. 175–186.
53. **Kay W.B.** Density of hydrocarbon // *Industrial and engineering chemistry.* – 1936. – V. 28. – No. 9. – P. 1014–1019.
54. **Mraw S.C., Hwang S.-C., Kobayashi R.** Vapor-liquid equilibrium of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> system at low temperatures // *J. Chem. Eng. Data.* – 1978. – V. 23. – No. 2. – P. 135–139.
55. **Reamer H.H., Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N.** Phase equilibria in hydrocarbon system – volumetric behavior at ethane-carbon dioxide system // *Industrial and engineering chemistry.* – 1945 – Vol. 37. – No. 7. – P. 688–691.
56. **Lemming W.** Experimentelle bestimmung akustischer und thermischer virial koeffizienten von arbeitsstoffen der energietechnik // *Fortschr.-Ber. VDI.* – 1989. – No. 32.
57. **Sherman G.J., Magee J.W., Ely J.F.** PVT relationships in a carbon dioxide-rich mixture with ethane // *International Journal of Thermophysics.* – 1989. – Vol. 10. – No. 1. – P. 47–59.
58. **McElroy P.J., Dowd M.K., Battino R.** Compression-factor measurements on ethane and (ethane + carbon dioxide) using a direct method // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1990. – Vol. 22. – No 5. – P. 505–512.
59. **Jaeschke M., Humphreys A.E.** The GERG database of high accuracy compressibility factor measurements // GERG technical monograph 4. — Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure: Dusseldorf, Germany. – 1990.
60. **Weber L.A.** Measurements of the Virial Coefficients and Equation of State of the Carbon Dioxide + Ethane System in the Supercritical Region // *International Journal of Thermophysics.* – 1992. – Vol. 13. – No. 6. – P. 1011–1032.
61. **Duarte-Garza H., Hwang C.-A., Kidd M.W., Lau W.W.R., Moeller D., Eubank P.T., Holste, J.C., Hall K.R., Gamman B.E., Marsh K.N.** Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> // *Mixtures GPA Research Report* — 1995. — No. 139. – 47 p.
62. **Magee J.W.** Molar Heat Capacity at Constant Volume for [xCO<sub>2</sub> + (1 - x)C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] from 220 to 340 K at Pressures to 35 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995. – Vol. 40. – No 2. – P. 438–442.
63. **Lau W.W.R., Hwang C.-A., Holste J.C., Hall K.R., Gammon B.E., Marsh A.K.N.** Densities of carbon dioxide+ethane mixtures from 240 K to 450 K at pressures up to 35 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* — 1997. – Vol. 42. – No 5. – P. 900–902.
64. **Duarte-Garza H.A., Magee J.W.** Isochoric p-rho-T measurements on {(x)CO<sub>2</sub>+(1-x)C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, X=0.25, 0.49, 0.74} from (220 to 400) K at pressures to 35 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46. – No 5. – P. 1095–1100.
65. **Fredenslund A., Mollerup J.** Measurement and prediction of equilibrium ratios for the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> system // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1974. – P. 1653–1660.
66. **Nagahama K., Konishi H.** Binary Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperature // *J. of chemical engineering of Japan.* — 1974. –Vol. 7.– No 5. – P. 323–328.
67. **Davalos J., Anderson W.R., Phelps R.E., Kidnay A.J.** Liquid-vapor equilibria at 250.00k for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide // *J. Chem. Eng. Data.* – 1976. – Vol. 21. –No 1. – P. 81–84.
68. **Kazunari Ohgaki and Takashi Katayama** Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures // *Fluid Phase Equilibria.* –1977. – Vol. 1. – No 1. – P. 27–32.
69. **Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D.** Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system // *Fluid Phase Equilibria.* – 1988. – Vol. 40. – No 1-2. – P. 169–184.
70. **Tomlinson J.R.** Liquid densities of ethane, propane and ethane-propane mixtures // *Natural gas processors association.* – 1971. P.3–21.
71. **Parrish W.R.** Compressed liquid densities of ethane-propane mixtures between 10 and 49°C at pressures up to 9,6 MPa // *Fluid Phase Equilib.* – 1984. – Vol. 18. – P.279–297.
72. **Holcomb C.D., Magee J.W., Haynes W.M.** Density Measurements on Natural Gas Liquids//*Gas Processors Association Research Report No.147.* – 1995. – 72 p.
73. **Ott J.B., Brown P.R., Moore J. D., Lewellen A.C.** Excess molar enthalpies and excess molar volumes for (propane+ethane) over the temperature range from 273,15K to 373,15K and the pressure range from 5 MPa to 15 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – V. 29. – P.149–178.
74. **Orrit J.** Orthobaric Liquid Densities of Natural Gaz Component Mixtures // *Fluid Phase Equilib.* – 1983.–V.12, – P.253–281.
75. **Matschke D.E., Thodos G.** Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System // *J. Chem. Eng. Data.* – 1962. – V.7. – P.232–234.
76. **Djordjevich L., Budenholzer R. A.** Vapor-liquid Equilibrium Data for Ethane-Propane System at low Temperatures // *J. Chem. Eng/ Data.* – 1970. – V.15. – P.10–12.
77. **Скрипка В.Г., Никитина П.Е., Жданович Л.А., Сиротин А.Г., Беньяминович О.А.** Фазовые равновесия жидкость–пар при низких температурах в двойных системах, образованных компонентами природного газа // *Газовая промышленность.* – 1970. – №12. – С. 35–36.
77. **Skripka V.G., Nikitina P.E., Jdanovich L.A., Sirotnin A.G., Benjaminovich O.A.** Fazovije ravnovesija zhidkost - par pri nizkih temperaturah v dvoinih sistemah, obrazovanih komponentami prirodnogo gaza // *Gazovaja promishlennost.* – 1970. – No. 12. – P. 35–36.
78. **Kahre LeRoy C.** Liquid Density of Light Hydrocarbon Mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* – 1973. – V. 18, –P.267–270.
79. **Miksovsky J., Wichterle I.** Vapor-liquid Equilibria in the Ethane-Propane System at High Pressures // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1975. – V.40. – P.365–370.
80. **Thompson R.T. Jr., Miller R.C.** Densities and dielectric constants of LPG components and mixtures at cryogenic storage conditions // *University of Wyoming Laramie, Wyoming.* 1980. pp.698-708.

81. **Uchitil P., Wichterle I.** Vapour-liquid equilibria in the ethane - propane - n-butane system, // *Fluid Phase Equilib.* – 1983, – V.15. – P.209–217.
82. **Blanc C.J., Setler C.J.B.** Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System at Low Temperature // *J. Chem. Eng. Data*, – 1988.–V. 33–P.111–115.
83. **Clark A.Q., Stead K.** (Vapour + liquid) phase equilibria of binary, ternary, and quaternary mixtures of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and CO<sub>2</sub> // *J. Chem. Thermodyn.* – 1988. – V. 20. P.413–428.
84. **Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N.** Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system // *Ind. Eng. Chem.* – 1951. – Vol. 43. – P. 2515.
85. **Galicia-Luna L. A., Richon D., Renon H.** New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system // *J. Chem. Eng. Data*. – 1994. – Vol. 39. – P. 424.
86. **J. de la Cruz de Dios, Bouchot C., Galicia Luna L. A.** New *p*-*p*-*T* measurements up to 70 MPa for the system CO<sub>2</sub> + propane between 298 and 343 K at near critical compositions // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – Vol. 210. – P. 175.
87. **Niesen V. G., Rainwater J. C.** Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990.– Vol. 22, P. 777.
88. **Poettmann F., Katz D.** Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems // *Ind. Eng. Chem.* – 1945. – Vol. 37, P. 847–853.
89. **Akers W. W., Kelley R. E., Lipscomb T. G.** Low-temperature phase equilibria. Carbon dioxide-propane system // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – Vol. 46, P. 2535.
90. **Nagahama K., Konishi H., Hoshino D., Hirata M.** Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperatures // *J. Chem. Eng. Jap.* – 1974. – Vol. 7, P. 323.
91. **Hamam E. M., Lu B. C.-Y.** Isothermal vapor-liquid equilibria in binary system propane-carbon dioxide // *J. Chem. Eng. Data*. – 1976. – Vol. 21. – P. 200.
92. **Acosta J. C., Hevla E., Leipziger S.** Dew and bubble point measurements for carbon dioxide-propane mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. – 1984. – Vol. 29. – P. 304.
93. **Webster L. A., Kidnay A. J.** Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 K and 270 K // *J. Chem. Eng. Data*. – 2001. – Vol. 46. – P. 759.
94. **Kim J. H., Kim M. S.** Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K // *Fluid Phase Equilib.* – 2005. – Vol. 238. – P. 13.
95. **Higashi Y., Tanaka K., Akasaka R., Kayukawa Y., Fujii K.** Measurements of the Vapor-Liquid Equilibrium for the CO<sub>2</sub> + R290 Mixture // *J. Chem. Eng. Data*. – 2009. – Vol. – 54. – P. 1029.
96. **Вассерман О.А., Фомінський Д.В.** Термодинамічні властивості альтернативних холодоагентів R32 і R125. Одеса: Вид. ОНМУ. – 2002. – 256 с.
96. **Vasserman A.A., Fominsky D.V.** Thermodynamichni vlastivosti alternativnih holodoagentiv R32 i R125. Odessa: Vid. ONMU. – 2002. – 256 p.
97. **Tillner-Roth R., Baehr H.D.** // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1994. – V. 23. – P. 657.
98. **Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Цымарный В.А.** Термодинамические свойства пропана. М.: Изд. стандарт, 1989. – 268 с.
98. **Sichev V.V., Vasserman A.A., Kozlov A.D., Tsimarny V.A.** Thermodynamicheskije svojstva propana. M.: Izd. standartov, 1989. – 268 p.
99. **Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z.** A fundamental equation for trifluoromethane (R23) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2003. – V. 32. – No. 4. – P. 1473-1499.
100. **Lemmon E.W., Span R.** Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. – 2006. – V. 51.– No. 4. – P. 785–850.
101. **Span R., Wagner W.** Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids // *Int. J. Thermophys.* – 2003. – V. 24. – No. 1. – P. 111–162.
102. **Friend D. G., Ingham H, Ely J.F.** Thermophysical properties of ethane // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1991. – Vol. 20. –No. 2. – P. 275–347.
103. **Reuck K. M., Armstrong B.** A method of correlation using a search procedure, based on a stepwise least-squares technique, and its application to an equation of state for propylene // *Cryogenics* – 1979. – Vol. 19. – No 9. – P. 505 – 512.
104. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Система для расчёта теплофизических свойств криогенных веществ и альтернативных хладагентов // *Технические газы*. – 2007. – №5. – С. 54.–58.
104. **Vasserman A.A., Malchevsky V.P.** Systema dlja rascheta teplofizicheskikh svojstv kriogennih veschestv i alternativnih hladagentov// *Tehnicheskije gazi*. – 2007. – No. 5. – P. 54–58.
105. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Суміші озонобезпечних та природних холодоагентів R125/R290, R134a/R290, R23/R744 і R41/R744. Рівняння стану і таблиці термодинамічних властивостей // *СДД 12–2010*. Київ: Держспоживстандарт України. – 2012. – 93 с.
105. **Vasserman A.A., Malchevsky V.P.** Sumishi ozonobezpechnih ta prirodnih holodoagentiv R125/R290, R134a/R290, R23/R744 i R41/R744. Rivnjannja stanu i tablitsi termodinamichnih vlastivostej // *SDD 12–2010*. Kiev: Derjspojivstandart Ukraini. – 2012. – 93 p.