

DOI: 10.11949/0438-1157.

## 制冷剂六氟丙烯 (R1216) Helmholtz 状态方程研究

刘慧敏, 满婧如, 孙晓岩, 赵文英, 项曙光  
(青岛科技大学过程系统工程研究所, 山东 青岛 266044)

**摘要:** 基于制冷剂六氟丙烯 (R1216) 的蒸汽压、饱和汽液相密度、 $p\rho T$ 数据、气相声速、理想气体等压热容实验数据, 建立了六氟丙烯 (R1216) Helmholtz 状态方程, 采用混合求解算法拟合方程参数。状态方程的适用范围为从三相点温度 117.65 K 至 370 K, 压力最高可达 10 MPa。在此范围内, 气液相密度、气相声速、理想气体等压热容、饱和蒸汽压平均绝对相对偏差 (AARD) 小于 1.62%; 饱和汽液相密度的 AARD 分别为 3.60% 和 0.62%, 通过维里系数、压缩因子、热容、PVT 关系、声速、相态识参数, 分别检验 Helmholtz 状态方程导出热力学性质外推行为的可靠性。结合实验数据质量评价与导出热力学性质的趋势, 证明了 Helmholtz 状态方程不仅在实验数据范围内物性计算结果准确且满足热力学约束, 在远离三相点以及高温高压等极端条件下的热力学外推行为也是可靠的。

**关键词:** 六氟丙烯; 制冷剂; Helmholtz 状态方程; 热力学性质; 拟合算法

中图分类号: TB 61.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-15

## Helmholtz energy equation of state for refrigerant hexafluoropropene (R1216)

LIU Huimin, MAN Jingru, SUN Xiaoyan, ZHAO Wenying, XIANG Shuguang

(Institute of Process Systems Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266044, Shandong, China)

**Abstract:** A Helmholtz energy equation of state (EoS) for hexafluoropropene (R1216) was developed based on the experimental data of vapor pressure, saturated liquid and vapor densities,  $p\rho T$  properties, vapor phase speed of sound, and ideal gas heat capacity at constant pressure. The model parameters were optimized using a hybrid solution algorithm. The applicable range of this EoS spans from the triple point temperature of 117.65 K to 370 K and the pressures up to 10 MPa. Within this range, the estimated average absolute deviation (AARD) of vapor and liquid density, the speed of sound in the vapor phase, ideal-gas isobaric heat capacity, and saturated vapor pressure are below 1.62%. The AARD of the saturated vapor and liquid densities are 3.6% and 0.62%, respectively. The extrapolation behavior of the EoS was evaluated using derived thermodynamic properties, including virial coefficients, the compressibility factor, capacities, PVT relationships, the speed of sound, and the phase identification parameter. The Helmholtz EoS was evaluated by experimental data and the trends of derived thermodynamic properties. The results proved that the Helmholtz EoS can calculate thermodynamic properties accurately and satisfy thermodynamic constraints within the experimental data range, it also exhibits reliable thermodynamic extrapolation behavior under extreme conditions such as high temperature, high pressure, and the

收稿日期: 2026-01-30 修回日期: 2026-04-27

通信作者: 赵文英(1982—),女,博士,副教授,zhaowy@qust.edu.cn;项曙光(1963—),男,博士,教授,xsg@qust.edu.cn

第一作者: 刘慧敏(2001—),女,硕士,huimin\_liu123@163.com

基金项目: 山东省重点研发计划资助(2024CXGC010405);国家自然科学基金项目(22178190,22408195);山东省化工过程模拟与优化工业软件重点实验室(PKL2024F23)

引用本文: 刘慧敏,满婧如,孙晓岩,赵文英,项曙光. 制冷剂六氟丙烯(R1216)Helmholtz状态方程研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-15

**Citation:** LIU Huimin, MAN Jingru, SUN Xiaoyan, ZHAO Wenying, XIANG Shuguang. Helmholtz energy equation of state for refrigerant hexafluoropropene (R1216)[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-15

state far from the triple point.

**Keywords:** hexafluoropropene; refrigerant; Helmholtz EoS; thermodynamic properties; regression algorithm

## 引 言

近年来,环保和能效已成为制冷剂研究的核心导向,随着《蒙特利尔议定书》<sup>[1]</sup>及其修正案对臭氧层破坏和全球变暖问题的关注,传统高全球变暖潜能值(GWP)和高臭氧层破坏潜能值(ODP)的制冷剂已逐步被淘汰,氢氟烯烃类(HFOs)新型环保制冷剂,因其低GWP和零臭氧消耗潜值(ODP)的特性,被认为是除天然制冷剂外“最具潜力的替代制冷剂”,但多数单一的HFO被ASHRAE<sup>[2]</sup>归类为A2L级弱可燃性工质,通常不以纯工质的形式使用。氢氟烯烃制冷剂热物性实验数据相对匮乏,尤其在近临界区涉实验数据更少,因此建立高精度的热力学模型对于评估其制冷循环性能及构建混合制冷剂热力学模型至关重要。六氟丙烯(R1216)作为HFO类制冷剂的重要代表,具有零臭氧破坏潜值(ODP)、极低的100年全球变暖潜能值(100<sub>yr</sub>-GWP=0.09)、大气寿命仅为5.5天<sup>[3]</sup>,是传统制冷剂的理想替代产品。R1216不仅在制冷行业中发挥着重要作用,在化工过程中作为中间体也应用广泛,可作为高性能聚合物单体用于生产F46氟塑料、FPM26/FPM246等高性能氟橡胶<sup>[4]</sup>;用于生产七氟丙烷(R227)环保型灭火剂的原料<sup>[5,6]</sup>;作为合成六氟环氧丙烷(HFPO)的核心原料,并进一步用于制备氟润滑剂和含氟精细化学品<sup>[7]</sup>。

目前,工程中常用的SRK、PR立方型状态方程以及Martin Hou、MBWR等多参数状态方程在描述极性流体或临界区域性质时的计算精度较低。基于Helmholtz能量的状态方程精度高,所有热力学性质可通过状态方程导出,且导数形式简单。由于所有性质均来自同一状态方程,可满足热力学一致性要求。近年来,R1234yf<sup>[8]</sup>、R1233zd(E)<sup>[9]</sup>、R1243zf<sup>[10]</sup>等新型低GWP的HFOs类制冷剂,国际上建立了高精度的Helmholtz状态方程作为其标准物性模型并集成到REFPROP<sup>[11]</sup>软件,Helmholtz方程为相关制冷系统的热泵循环分析、换热器优化设计以及流体机械的性能仿真提供了高精度的物性数据支撑。R1216作为极具潜力的新型环保制冷剂以及重要的化学中间体,缺少高精度热力学性质预测模型。R1216的Helmholtz状态方程在文献中未见公开报道。尽

管在REFPROP软件中已内置了计算模型,但未公开模型形式和参数,且热力学性质外推范围较窄。这一现状不仅制约了对R1216热力学机理的深入分析及相关化工过程的模拟计算,同时也限制了含R1216混合制冷剂的构建。本文旨在建立R1216的高精度Helmholtz状态方程,为该工质的理论研究和工业应用提供准确的热力学支持。

通过搜集R1216现有的实验数据,基于筛选后的合理实验数据,使用MATLAB编写拟合程序,采用混合求解算法拟合方程参数,以与实验数据偏差最小和热力学一致性为目标函数,拟合R1216状态方程模型的模型参数。评价状态方程及其导出性质对实验数据范围内物性计算精度,以及在远离三相点、高温、高压等极端条件下热力学外推行为的可靠性。

## 1 状态方程模型

建立的R1216的状态方程由辅助方程和Helmholtz状态方程两部分组成,其中Helmholtz方程包含理想项与剩余项两部分。尽管在热力学框架下,辅助方程并非饱和物性计算的充分必要条件,但可为基于Maxwell准则<sup>[12]</sup>的Helmholtz方程迭代求解过程提供精确的初值,显著提升Helmholtz方程的收敛速度,并有效规避因迭代初值选取不当导致的错误结果。表1列出了R1216的基本物性参数及参考态热力学参数。其中,摩尔质量 $M$ 、摩尔气体常数 $R$ 、临界温度 $T_c$ 、三相点温度 $T_w$ 、沸点温度 $T_b$ 为实验值,理想气体参考态温度 $T_0$ 与压力 $P_0$ 为给定参数,其余其余热物理性质均由状态方程计算得到。由于焓和熵的绝对值是无法直接测量的,仅能获得其变化量,因此需要设定理想气体参考态温度和压力,作为计算焓值和熵值的基准,本文所设定的理想气体参考态温度 $T_0=273.15\text{K}$ 、参考态压力 $P_0=0.001\text{MPa}$ ,是制冷剂及纯流体热力学性质研究领域通用的基准设定。Coquelet<sup>[13]</sup>通过实验确定了R1216的临界温度和临界压力,分别为 $358.8\pm 0.1\text{K}$ 和 $3.129\pm 0.001\text{MPa}$ ,因为临界密度难以直接精确测量,因此通过关联式得到临界密度的值为 $579.03\text{kg/m}^3$ (约 $3.86\text{mol/dm}^3$ )。Henne和Young通过实验给

出 R1216 的三相点温度分别为  $116.954 \pm 0.825$  K、 $116.754 \pm 0.632$  K。Miller<sup>[14]</sup>通过实验测得的三相点温度为  $117.65 \pm 0.539$  K。由于 Miller 测定的三相点的不确定度较低,本研究采用了 Miller 的测得的  $117.65$  K 作为三相点温度,该值也被作为状态方程适用范围的下限温度。

表1 R1216的基本常数及物性参数

Table 1 Fundamental constants and other characteristic properties of R1216

物性名称	符号	物性单位	数值
CAS号	—	—	116-15-4
化学式	—	—	CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub>
摩尔质量	<i>M</i>	g/mol	150.023
摩尔气体常数	<i>R</i>	J/(mol·K)	8.314462618
临界温度	<i>T<sub>c</sub></i>	K	358.9
临界压力	<i>P<sub>c</sub></i>	MPa	3.316
临界密度	<i>ρ<sub>c</sub></i>	mol/dm <sup>3</sup>	3.89
三相点温度	<i>T<sub>tp</sub></i>	K	117.65
三相点压力	<i>P<sub>tp</sub></i>	Pa	0.0936
沸点温度	<i>T<sub>b</sub></i>	K	243.8
理想气体性质的参考温度	<i>T<sub>0</sub></i>	K	273.15
理想气体性质的参考压力	<i>P<sub>0</sub></i>	MPa	0.001
参考温度 <i>T<sub>0</sub></i> 时的理想气体焓	<i>h<sub>0</sub><sup>o</sup></i>	J/mol	49700
参考温度 <i>T<sub>0</sub></i> 时的理想气体熵	<i>s<sub>0</sub><sup>o</sup></i>	J/(mol·K)	269.69

### 1.1 辅助方程模型

辅助方程由饱和蒸气压、饱和汽相密度、饱和液体密度3部分组成。Lemmon<sup>[15]</sup>和 Gao<sup>[16]</sup>等给出了辅助方程必须满足特定的数学约束以确保临界点附近的物理合理性。对于饱和蒸气压辅助方程,首项系数  $N_1$  须为负值,  $N_2$  须为正值,  $\theta$  的前两项幂指数分别固定为1和1.5。对于饱和液相密度方程,  $N_1$  须为正值,其首项指数应介于0至1之间,若存在多个小于1的指数,则  $N_1$  的指数必须为最小,且其系数保持正值。对于饱和汽相密度辅助方程,要求其中一项  $\theta$  的指数要处于0到1之间且相应的系数为负,若有两个  $\theta$  的指数小于1,则首项指数要小于后续指数(并且  $N_1 < 0$ )。

饱和蒸气压  $p_s$ 、饱和液体与饱和汽相密度 ( $\rho'$  和  $\rho''$ ) 的辅助方程形式如下:

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T}(N_1\theta + N_2\theta^{1.5} + N_3\theta^{\kappa_3} + N_4\theta^{\kappa_4} + N_5\theta^{\kappa_5}) \quad (1)$$

$$\frac{\rho'}{\rho_c} = 1 + N_1\theta^{\kappa_1} + N_2\theta^{\kappa_2} + N_3\theta^{\kappa_3} + N_4\theta^{\kappa_4} + N_5\theta^{\kappa_5} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\rho''}{\rho_c}\right) = N_1\theta^{\kappa_1} + N_2\theta^{\kappa_2} + N_3\theta^{\kappa_3} + N_4\theta^{\kappa_4} + N_5\theta^{\kappa_5} + N_6\theta^{\kappa_6} \quad (3)$$

$p_c$  为临界压力, MPa;  $T_c$  是临界温度, K;  $\rho_c$  为临界密度, mol/dm<sup>3</sup>;  $\theta = 1 - T/T_c$ , 各辅助方程的系数  $N_i$  和指数  $\kappa_i$  通过参数回归得到。

### 1.2 Helmholtz 状态方程模型

Helmholtz 状态方程以 Helmholtz 能量为基本性质,以温度和密度为自变量,方程形式见式(4):

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^o(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (4)$$

其中  $\alpha$  是 Helmholtz 能量,  $\alpha^o$  是理想气体 Helmholtz 能量,用于描述理想气体的性质。 $\alpha^r$  是剩余 Helmholtz 能量,用于描述实际流体的剩余性质,受分子间作用力的影响<sup>[17]</sup>。 $\tau = T_c/T$  为逆对比温度,  $\delta = \rho/\rho_c$  为对比密度,临界温度  $T_c$  和临界密度  $\rho_c$  以及摩尔气体常数  $R$  值均在表1中列出。

1.2.1 理想气体 Helmholtz 能量项 无量纲的理想气体 Helmholtz 方程形式见式(5):

$$\alpha^o(\tau, \delta) = \frac{h_0^o \tau}{RT_c} - \frac{s_0^o}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^o}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^o}{\tau} d\tau \quad (5)$$

其中  $c_p^o$  为理想气体等压热容,  $\tau_0 = T_c/T_0$ ,  $\delta_0 = \rho_0/\rho_c = p_0/(RT_0\rho_c)$ ,  $T_0, p_0, \rho_0, h_0^o, s_0^o$  分别是指参考态下理想气体的温度、压力、密度、焓、熵,具体数值见表1。R1216 的理想气体等压热容的定义式(6):

$$\frac{c_p^o}{R} = n_0 + \sum_{i=1}^3 n_i \left(\frac{m_i^o}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{m_i^o}{T}\right)}{[\exp(m_i^o/T) - 1]^2} \quad (6)$$

对于非线性多原子分子,通常固定  $n_0 = 4$ , 参数  $m_i^o$  和  $n_i^o$  与 Helmholtz 方程的理想项和剩余项参数同时拟合得到。将公式(6)代入公式(5),得到无量纲理想气体 Helmholtz 的标准形式公式(7)。为了满足制冷剂行业的通用惯例(IIR 国际制冷协会),参数  $n_4^o$ ,  $n_5^o$  的取值采用在 0°C 时饱和和液态的焓值和熵值,分别为 200 kJ/kg 和 1 kJ/(kg·K)。

$$\alpha^o(\tau, \delta) = \ln \delta + n_4^o + n_5^o \tau + (n_0 - 1) \ln \tau + \sum_{i=1}^3 n_i \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{m_i^o \tau}{T_c}\right) \right] \quad (7)$$

1.2.2 Helmholtz 能量剩余项 Helmholtz 方程剩余项的形式见式(8):

$$a^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^5 n_i \tau^i \delta^i + \sum_{i=6}^{10} n_i \tau^i \delta^i \exp(-\delta^i) + \sum_{i=11}^{17} n_i \tau^i \delta^i \exp[-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2] \quad (8)$$

第一项为多项式项,第二项为指数项,第三项为高斯钟形项(简称高斯项),方程中各部分的项数

需依据流体特性与拟合精度确定。近年来论文中建立的HFO和HCFO制冷剂状态方程多采用5个多项式和5个指数项的形式,系数和指数具有相似性。高斯项多用于准确描述流体在近临界和超临界区域的特性,不同物质的临界性质差异较大,高斯项的系数和指数也明显不同。

### 1.3 状态方程导出热力学性质模型

基于Helmholtz状态方程可以导出的热力学性质包括压缩因子 $Z$ 、压力 $p$ 、摩尔焓 $h$ 、等容热容 $c_v$ 、等容热容 $c_p$ 、热容、吉布斯自由能 $g$ 、第二维里系数 $B$ 、第三维里系数 $C$ 、第四维里系数 $D$ 和相态识别参数(PIP),其计算公式见式(9)~(19)。

$$Z = 1 + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau \quad (9)$$

$$p = \rho^2 \left( \frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_\tau = \rho RT \left[ 1 + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau \right] \quad (10)$$

$$\frac{h}{RT} = \tau \left[ \left( \frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_\delta + \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \tau} \right)_\delta \right] + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau + 1 \quad (11)$$

$$\frac{c_v}{R} = -\tau^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_\delta + \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \tau^2} \right)_\delta \right] \quad (12)$$

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{\left[ 1 + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau - \delta \tau \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \delta \partial \tau} \right)_\tau \right]^2}{\left[ 1 + 2\delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau + \delta^2 \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \delta^2} \right)_\tau \right]} \quad (13)$$

$$\frac{g}{RT} = 1 + \alpha^0 + \alpha' + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau \quad (14)$$

$$\frac{w^2 M}{RT} = \frac{M}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = 1 + 2\delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau + \delta^2 \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \delta^2} \right)_\tau - \frac{\left[ 1 + \delta \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau - \delta \tau \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \delta \partial \tau} \right)_\tau \right]^2}{\tau^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_\delta + \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \tau^2} \right)_\delta \right]} \quad (15)$$

$$B = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\rho_c} \left( \frac{\partial \alpha'}{\partial \delta} \right)_\tau \right] \quad (16)$$

$$C = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\rho_c^2} \left( \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \delta^2} \right)_\tau \right] \quad (17)$$

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{2\rho_c^3} \left( \frac{\partial^3 \alpha'}{\partial \delta^3} \right)_\tau \right] \quad (18)$$

$$\text{PIP} = 2 - \rho \left[ \frac{\partial^2 p}{\partial \rho \partial T} - \left( \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_\tau \right] \left[ \frac{\partial p}{\partial T} \right]_\rho - \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\tau \quad (19)$$

## 2 Helmholtz 方程参数拟合及评价方法

### 2.1 参数拟合方法

辅助方程的参数拟合是基于饱和蒸气压、饱和汽液相密度实验数据。Helmholtz方程的参数拟合是基于理想气体等压热容、气相声速、 $p\rho T$ 数据、饱和蒸气压、饱和汽液相密度实验数据。辅助方程和状态方程均通过MATLAB采用遗传算法(GA)与序列二次规划算法(SQP)混合优化的策略拟合方程参数。先采用GA算法进行全局寻优,再使用SQP算法进行局部精细收敛,该方法能够有效解决序列二次规划算法对初值要求高、收敛速度慢、难以搜索到全局最优解的弊端。

最小二乘法构建拟合过程中的目标函数 $S$ ,目标函数由3部分组成:

$$S = \psi_1 S_1 + \psi_2 S_2 + \psi_3 S_3 \quad (20)$$

$$S_1 = \sum W_{\rho,i} F_{\rho,i}^2 + \sum W_{p,i} F_{p,i}^2 + \sum W_{w,i} F_{w,i}^2 + \sum W_{c_p,i} F_{c_p,i}^2 \quad (21)$$

$$S_2 = \sum P_i \quad (22)$$

$$S_3 = \sum L_i \quad (23)$$

$S_1$ 是物性实验值与计算值的平方偏差( $F_i^2$ )的总和, $S_2$ 是为使方程符合某些热力学约束( $P_i$ )而加的惩罚和, $S_3$ 是使方程的系数和指数保持在适当范围( $L_i$ )的惩罚和。 $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ 是分别对应 $S_1, S_2, S_3$ 的缩放系数, $W_i$ 表示第 $i$ 个数据点的权重因子,针对不同类型实验数据的不确定度与数量级差异引入不同权重因子。本工作中权重分配的核心逻辑是设定归一化目标值,在优化前先计算一次目标函数,获取各项物理性质(压力、密度、声速等)的初始误差数量级,自动生成一组权重,使得各项物理性质在目标函数中的贡献值处于同一水平。

$S_1$ 的物性偏差包括 $p\rho T$ 数据、气相声速、理想气体等压热容、饱和蒸气压、饱和汽液相密度。压力、密度、声速及热容偏差的计算公式如下:

$$F_p = \frac{(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})}{p_{\text{exp}}} \quad (24)$$

$$F_\rho = \frac{(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})}{\rho_{\text{exp}}} \quad (25)$$

$$F_w = \frac{(w_{\text{exp}} - w_{\text{calc}})}{w_{\text{exp}}} \quad (26)$$

$$F_{c_p} = \frac{(c_{p,\text{exp}}^\circ - c_{p,\text{calc}}^\circ)}{c_{p,\text{exp}}^\circ} \quad (27)$$

在参数拟合过程中加入多种热力学约束,以确

保方程在临界点附近性能良好及外推行为合理。Span 和 Wagner<sup>[18]</sup>、Lemmon 和 Jacobsen<sup>[19]</sup>、Lemmon<sup>[17]</sup> 等对式(20)~(27)约束条件进行了详细论述,设置的约束条件主要包括临界等温线、理想气体等压热容、维里系数、热容、声速、相态识别参数(PIP)、 $\rho\rho T$ 关系、直线直径(RD)。本文设置的具体热力学约束如下:

(1) 临界等温线约束:当  $T=T_c$  (临界等温线)时,压力对密度的导数满足严格的物理条件:

$$\text{当 } \rho=\rho_c \text{ 时, } \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T = 0, \text{ 保证临界点的}$$

水平拐点特性。

$$\text{当 } \rho < \rho_c \text{ 时, } \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T > 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T < 0, \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3}\right)_T > 0, \left(\frac{\partial^4 P}{\partial \rho^4}\right)_T < 0。$$

$$\text{当 } \rho > \rho_c \text{ 时, } \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T > 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T > 0, \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3}\right)_T > 0, \left(\frac{\partial^4 P}{\partial \rho^4}\right)_T > 0$$

(2) 理想气体等压热容约束:理想气体等压热容  $c_p^\circ$  遵循统计力学能量均分定理,在温度趋于 0 K 的极低温下  $c_p^\circ$  趋于  $4R$ ,在极高温下则趋于  $(4+21)R$ 。

(3) 维里系数约束:该约束能够确保维里系数在随温度变化过程的合理性,第二、第三、第四维里系数(B、C、D)在 0 K 时都为负,在极高温下都逐渐趋于零;同时,维里系数的一阶、二阶、三阶和四阶导数分别要满足为正、负、正、负的规律,即在全温度区间内,第二维里系数的导数应为  $\frac{dB}{dT} > 0, \frac{d^2 B}{dT^2} < 0, \frac{d^3 B}{dT^3} > 0, \frac{d^4 B}{dT^4} < 0$ 。

(4) 直线直径(RD)约束:作为饱和液、气密度的平均值在  $T-\rho$  和  $P-\rho$  图上应近似为直线,避免饱和密度在临界区出现非物理波动。

(5) 相态识别参数(PIP)约束:在液相区要大于 1、气相区要小于 1,且在全区间范围内曲线连续光滑、可准确区分汽液两相,避免相态出现错误。

(6) 热容、声速约束:等压热容、等容热容、声速在全区间恒大于零;当压力趋于零时,热容和声速分别趋于理想气体热容和理想气体声速;

(7) 相态识别参数 PIP、热容、声速趋势约束要求

控制状态方程剩余项  $\alpha'$  的一阶、二阶导数全局连续、物性对自变量二阶导数的有界,以保证所有曲线均连续平滑,无物理性振荡;直线直径约束通过控制气液平均密度在临界点严格等于临界密度、且平均密度对温度的二阶导数有界,以保证直线直径近似为直线,在临界点处无异常弯折; $\rho\rho T$ 关系的曲线趋势变化约束需要通过控制等温线/等压线斜率恒正及方程单值性,以保证  $p-\rho$  图中的等温线和  $T-\rho$  图中的等压线均连续单调、平滑不交叉。

约束条件的第三项  $S_3$  的大小主要与系数( $n_i$ )、指数( $t_i, d_i, e_i$ )、其他系数( $\eta_i, \varepsilon_i, \beta_i, \gamma_i$ )的边界条件有关。 $t_i$  作为温度的指数,其值需大于零,以避免在高温区域违反热力学一致性。 $d_i$  和  $e_i$  作为密度的指数,必须是大于零的正整数,以确保 Helmholtz 方程对密度的导数在理想状态时的合理性。高斯项中的参数  $\eta_i, \varepsilon_i, \beta_i, \gamma_i$  边界范围设置为:

$$1 \leq \eta_i \leq 3 \quad (28)$$

$$0.5 \leq \varepsilon_i \leq 1.5 \quad (29)$$

$$0.5 \leq \beta_i \leq 2 \quad (30)$$

$$0.6 \leq \gamma_i \leq 2.4 \quad (31)$$

在拟合过程中,若某项参数超出设置的边界条件,相应的惩罚  $L_i$  会加入到  $S_3$ ,迫使参数始终在给定范围内优化。高斯项中的第 11 和 12 项用以描述临界区域的性质,二者具有相似的正负贡献值,当趋近临界点时,两者对临界区域的修正贡献差异会表现得非常明显。

## 2.2 实验数据来源

本文所用的实验数据均来自公开发表的期刊文献,辅助方程和状态方程参数拟合所使用的实验数据见表 2,覆盖饱和蒸气压、饱和汽液相密度、 $\rho\rho T$  数据、理想气体等压热容、气相声速,共 868 个数据点,覆盖温度范围 232~363 K,压力范围 0.06~10.02 MPa。各实验数据的测量不确定度均依据原始文献确定,其中,Subramoney(2010)<sup>[7]</sup>、Li(2022)<sup>[20]</sup>、Hao(2023)<sup>[21]</sup>文献给出标准不确定度数值,精度较高;李昌圣(1996)<sup>[22]</sup>未提供压力测量精度及不确定度信息;Whipple(1952)<sup>[23]</sup>、冯国祥(1986)<sup>[24]</sup>文献仅给出实验测量值或实验精度,但未明确给出不确定度数值;其余文献均给出 95% 置信水平下的组合扩展不确定度值,不确定度较小。

为了进一步提升参数拟合使用数据可靠性与一致性,对原始实验数据通过图形分析法进行异常值筛选。即针对饱和物性(如饱和蒸气压、饱和汽

液相密度)、声速及理想气体等压热容,分别绘制其随温度变化的曲线,利用这些物性在物理上通常呈单调或光滑连续变化的规律,直观识别偏离整体趋

势的离群点。对于  $ppT$  数据,则在同一温度下绘制压力-密度曲线,根据等温线的光滑性与单调性来判断异常点。

表2 R1216热物理性质的实验数据

Table 2 Experimental data of thermophysical properties for R1216

物性名称	作者	年份	数据点	适用范围		不确定度
				$T/K$	$p/MPa$	
饱和蒸气压	Whipple <sup>[23]</sup>	1952	12	232~293	0.06~0.65	$\pm 0.000133$ MPa
	冯 <sup>[24]</sup>	1986	22	243~303	0.10~0.86	$\pm 0.1$ MPa
	李 <sup>[22]</sup>	1996	24	244~293	0.11~0.66	—
	Coquelet <sup>[13]</sup>	2010	31	253~358	0.14~3.12	$\pm 0.0005$ MPa
	Coquelet <sup>[25]</sup>	2010	6	263~353	0.22~2.77	$\pm 0.0005$ MPa
	Subramoney <sup>[7]</sup>	2010	6	272~317	0.32~1.23	$\pm 0.0004$ MPa
	Subramoney <sup>[26]</sup>	2012	24	278~347	0.39~2.48	$\pm 0.007$ MPa
	Conradie <sup>[27]</sup>	2014	11	248~352	0.12~2.75	$\pm 0.004$ MPa
	Nelson <sup>[28]</sup>	2015	6	268~318	0.27~1.25	$\pm 0.006$ MPa
	Hashemi <sup>[29]</sup>	2019	5	302~342	0.83~2.22	$\pm 0.007$ MPa
	Li <sup>[20]</sup>	2022	7	283~313	0.46~1.10	$\pm 0.0025$ MPa
	Hao <sup>[21]</sup>	2023	9	275~315	0.35~1.15	$\pm 0.0013$ MPa
饱和液相密度	Coquelet <sup>[13]</sup>	2010	10	263~358	0.22~3.07	$\pm 0.05\%$
饱和汽相密度	Coquelet <sup>[13]</sup>	2010	10	263~358	0.22~3.08	$\pm 0.05\%$
$ppT$ 数据	Coquelet <sup>[13]</sup>	2010	565	263~358	0.024~10.02	$\pm 0.05\%$
声速	Peng <sup>[30]</sup>	2023	105	293~363	0.13~1.00	$\pm 0.024\%$
理想气体等压热容	Peng <sup>[30]</sup>	2023	15	293~363	—	$\pm 1.02\%$

### 2.3 评价方法

Helmholtz 状态方程的准确性从两个维度进行综合评价,一是评价 Helmholtz 方程在实验数据覆盖范围内的拟合精度;二是评价其导出热力学性质的外推行为。

#### (1) 实验数据评价指标

通过理想气体等压热容、饱和蒸气压、饱和汽液相密度、单相  $ppT$  数据、气相声速的实验数据验证 Helmholtz 方程的准确性,同时利用饱和蒸气压、饱和汽液相密度实验数据验证辅助方程的准确性。

任意物性  $X$  的相对偏差 RD 定义见式(32):

$$RD_X = \left( \frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{calc}}}{X_{i,\text{exp}}} \right) \times 100\% \quad (32)$$

任意物性  $X$  的平均绝对相对偏差 AARD 的定义见式(33):

$$AARD_X = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{calc}}}{X_{i,\text{exp}}} \right| \times 100\% \quad (33)$$

$N_{\text{exp}}$  是实验数据集的个数,  $X_{i,\text{exp}}$  为第  $i$  个实验值,  $X_{i,\text{cal}}$  是对应  $X_{i,\text{exp}}$  条件的第  $i$  个计算值。

#### (2) 外推行为评价

对于 Helmholtz 方程的外推行为,通过计算系列物性在不同温度、压力时的数值并绘图,观察物性曲线的变化趋势,分析外推热力学行为的可靠性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 状态方程参数

依据 2.1 节所描述的参数拟合方法,结合 GA+SQP[wZ5.1]混合求解算法确定了 R1216 的辅助方程、Helmholtz 状态方程理想项及剩余项的模型参数。

**3.1.1 辅助方程模型参数** 根据 R1216 的饱和蒸气压、饱和汽液相密度的实验数据和临界参数,拟合得到了各辅助方程的模型参数。表 4 列出了饱和蒸气压、饱和汽液相密度辅助方程的系数  $N_i$  与指数  $\kappa_i$ 。

**3.1.2 Helmholtz 状态方程理想项参数** Helmholtz 状态方程的理想项反映了流体在零压力条件下的热力学贡献。拟合的 Helmholtz 状态方程理想项的参数见表 5。

**3.1.3 Helmholtz 状态方程剩余项参数** 剩余项是

表 3 Helmholtz 状态方程外推热力学性质的评价方法

Table 3 Evaluations for extrapolation thermodynamic behaviors of the Helmholtz EoS

评价内容	评价方法
压缩因子 $Z$ 在零密度极限行为	在 280K 至 800K 温度范围内绘制 $(Z-1)/\rho$ 随密度变化图像, 观察曲线平缓度、单调性以及零密度极限处的截距与斜率。
第二、第三和第四维里系数 ( $B$ 、 $C$ 和 $D$ )	在极宽温度范围内绘制 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 随温度的变化图像, 判断是否符合 Lennard-Jones 流体模型的理论预期。
等压热容 ( $c_p$ )、等容热容 ( $c_v$ )	绘制从理想气体状态 0 MPa 至 1000 MPa 压力范围内, $c_p$ 和 $c_v$ 随温度的演化轨迹, 观察曲线平缓度及单调性。
临界性质	绘制沿临界等温线的压力对密度的一阶与二阶偏导数, 判断其在临界密度 $\rho_c$ 处是否通过零点且变化趋势是否合理。
$p\rho T$ 关系与直线直径 (RD)	在 0.1~1000 MPa 的宽压力范围内绘制温度与密度变化曲线, 在 $100\sim 10^9$ K 的宽温度范围内绘制压力随密度变化图, 观察曲线的连续性与互不交叉特性, 并结合饱和区直线直径 (RD) 的线性度进行评估。
声速 $w$	在 0~1000 MPa 宽压力范围内绘制声速随温度的变化图, 依据曲线的平滑度进行评价。
相态识别参数 (PIP)	在三相点至 5000 K 范围内绘制 PIP 随密度变化曲线, 在 0.5~1000 MPa 范围内绘制 PIP 随温度变化曲线, 依据曲线的平滑度, 分析在临界点附近趋向于 1 的特征。

表 4 辅助方程式 (1)~(3) 的模型参数

Table 4 Model parameters of auxiliary equation (1) - (3)

参数 编号	Eq. (1) Eq. (2) Eq. (3)			参数 编号	Eq. (1) Eq. (2) Eq. (3)		
	$N_1$	-1.28	23.04		-0.83	$\kappa_1$	—
$N_2$	6.79	28.79	12.20	$\kappa_2$	—	0.48	11
$N_3$	-0.31	11.06	118.45	$\kappa_3$	0.3	10	11
$N_4$	-10.0	1.45	-170.34	$\kappa_4$	1.2	8.3	4.6
$N_5$	-4.19	-21.53	-8.15	$\kappa_5$	2.3	1.1	0.9
$N_6$	—	—	-45.25	$\kappa_6$	—	0.5	10.5

表 5 Helmholtz 方程理想项的模型参数

Table 5 Model parameters of ideal term of Helmholtz EoS

$i$	$n_i$	$m_i$
0	4.0	—
1	12.02	500
2	6.41	1573
3	1.57	4503
4	-12.00326047	—
5	8.52921408	—

表 6 Helmholtz 方程剩余项的模型参数

Table 6 Model parameters of residual term of Helmholtz EoS

EoS								
$i$	$n_i$	$t_i$	$d_i$	$e_i$	$\eta_i$	$\beta_i$	$\gamma_i$	$\varepsilon_i$
1	0.0340387	1	4	—	—	—	—	—
2	1.912859	0.221	1	—	—	—	—	—
3	-2.198472	0.61	1	—	—	—	—	—
4	-0.814765	1.123	2	—	—	—	—	—
5	0.228828	0.492	3	—	—	—	—	—
6	-1.65436	2.14	1	2	—	—	—	—
7	-1.446628	2.283	3	2	—	—	—	—
8	0.596172	1.049	2	1	—	—	—	—
9	-0.614821	1.596	2	2	—	—	—	—
10	-0.018007	0.836	7	1	—	—	—	—
11	0.284528	4.64	1	—	28.1	1016.0	1.061	0.96
12	-0.305081	1.046	1	—	28.0	1000.0	1.521	0.96
13	2.198935	1.24	1	—	1.307	1.16	1.36	0.853
14	-0.427033	1.6	1	—	1.96	1.23	1.26	1.15
15	-0.401558	1.85	1	—	1.25	1.26	1.06	1.3
16	0.117959	0.809	1	—	1.0	1.6	1.17	1.5
17	-0.3141	1.748	1	—	2.2	0.87	1.05	0.762

Helmholtz 方程的核心, 包括多项式项、指数项及高斯项, 可精确描述分子间的相互作用力。表 6 汇总了 R1216 Helmholtz 方程剩余项的各参数。

### 3.2 状态方程评价结果

采用饱和蒸气压和饱和汽液相密度的实验数据评价辅助方程的计算准确性, 结合理想气体等压热容、饱和蒸气压、饱和汽液相密度、单相  $p\rho T$  数据及气相声速的实验数据, 对状态方程的准确性进行评价。

3.2.1 辅助方程评价结果 辅助方程适用于三相点温度至临界温度范围饱和蒸气压和饱和汽液相

密度的计算, 辅助方程对饱和蒸气压、饱和汽液相密度的预测结果与实验数据的相对偏差的分布情况见图 1 和图 2。由图 1 可知, 饱和蒸气压的相对偏差在整体上呈现一定程度的离散性, 其中, Coquelet (2014) 实验数据离散程度最大, Conradie (2014) 实验数据具有较大的正相对偏差, 李 (1996) 实验数据具有较大的负偏差, Hao (2023) 文献数据准确度较高。由偏差分布图可以看出, 所采用的实验数据来源多样, 因测定方法的差异及实验条件的差异, 数据在模型周围存在小幅离散; 另一方面, 辅助方程在近

临界区对蒸气压非理想行为的描述能力有限,该区域的偏差略有增大;但饱和蒸气压的AARD分别为1.21%,总体拟合效果较好。

由图2可知,饱和液相密度的相对偏差分布最为集中,在全温区范围内均维持在较低水平,无明显系统偏差,也同时通过预测结果说明 Coquelet (2010)提供的饱和液相密度数据准确,精度高。饱和汽相密度的相对偏差分布在临界点附近表现出明显增大的趋势,偏差波动较为显著,主要因近临界区汽相密度测量难度大、实验数据离散性稍高,整体偏差符合辅助方程精度要求。饱和汽相和液相密度与实验数据的AARD分别为0.72%和0.19%,偏差均低于2%,整体符合辅助方程的精度要求。

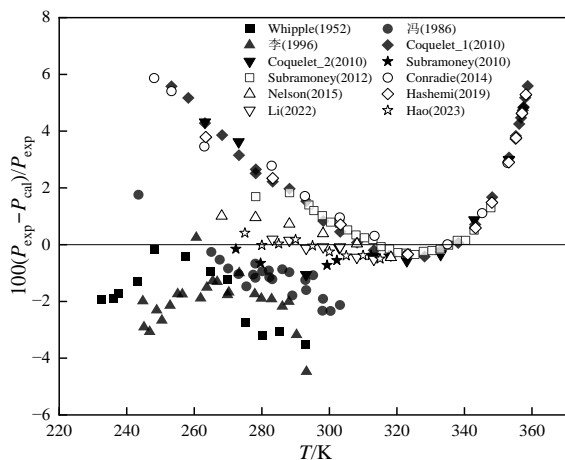


图1 辅助方程计算饱和蒸气压的相对偏差

Fig.1 Relative deviations of saturated vapor pressure from auxiliary equations

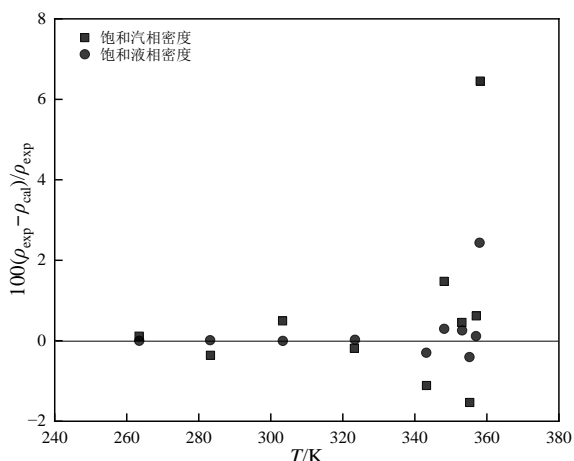


图2 辅助方程计算饱和汽液相密度的相对偏差

Fig.2 Relative deviations of saturated vapor and liquid densities from auxiliary equations

3.2.2 理想气体等压热容 理想气体等压热容的数据并非直接测量,而是以R1216的声速数据为基础,通过维里方程外推计算得到的。R1216的理想气体等压热容式(6)计算得到的理想气体等压热容与由声速得到的对比结果见图3,计算值与实验数据的AARD为0.129%,图3同时展示了在10~105宽温度范围内 $c_p^\circ$ 计算值的变化趋势,在趋于0 K的极低温下 $c_p^\circ$ 为 $4R$ ,在极高温下则趋于 $(4+21)R$ ,符合理想气体等压热容随温度变化的理论趋势。计算值与实验值的偏差处于极低水平,一方面源于声速实验数据精度高、一致性好,另一方面表明方程理想项参数拟合准确,能够精准表征理想气体等压热容随温度的变化规律,满足热力学理论约束。

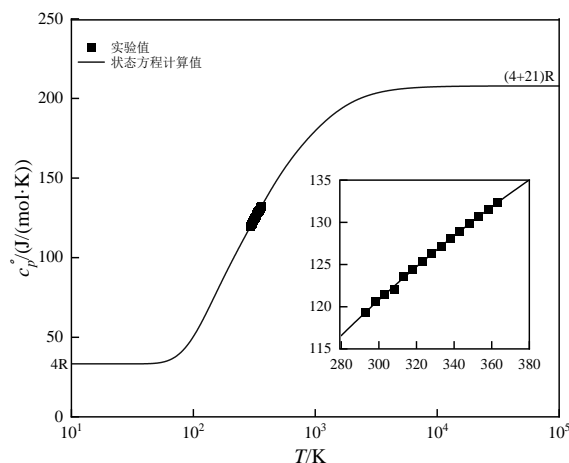


图3 理想气体等压热容( $c_p^\circ$ )实验值与计算值对比

Fig.3 Comparison between experimental data and values of ideal gas isobaric heat capacity ( $c_p^\circ$ )

3.2.3 饱和物性 在模型构建过程中严格引入了Maxwell准则进行相平衡迭代约束,确保了方程在描述饱和物性性质时具有严谨的热力学一致性与可靠性。采用13组饱和蒸气压实验数据来验证Helmholtz方程的计算精度,饱和蒸气压实验值与计算值相对偏差分布见图4。由图4可知,相对偏差较大的点都集中分布在低温低压区,该区域偏差偏大主要受测量不确定度影响显著,同时多源实验数据的一致性差异、早期文献测量精度有限也导致数据存在小幅离散。统计计算结果,饱和蒸气压整体的AARD为1.48%,方程整体拟合效果稳定可靠。

图5展示了温度340 K至临界点附近时,状态方程计算的饱和边界与实验数据的对比情况,实验数据基本分布在饱和边界线两侧,且饱和液相与汽相密度的平均值(直线直径RD)<sup>[31]</sup>呈现出线性变化趋

势。饱和液相密度的AARD仅为0.62%，模型计算值与实验值高度吻合；饱和汽相密度的AARD为3.50%，尽管饱和汽液相密度扩展不确定度(k=2, 95%置信水平)均为±0.0005,但饱和汽相密度本身数值远小于饱和液相密度,相同绝对不确定度对应的相对偏差被显著放大,同时近临界区汽相实验数据稀缺也增大了模型预测偏差,并非方程模型缺陷。

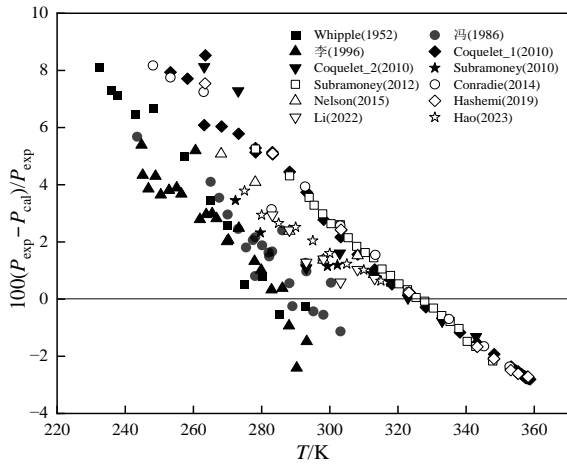


图4 饱和蒸气压计算值与实验值的相对偏差

Fig.4 Relative deviations of saturated vapor pressure between calculation and experiment

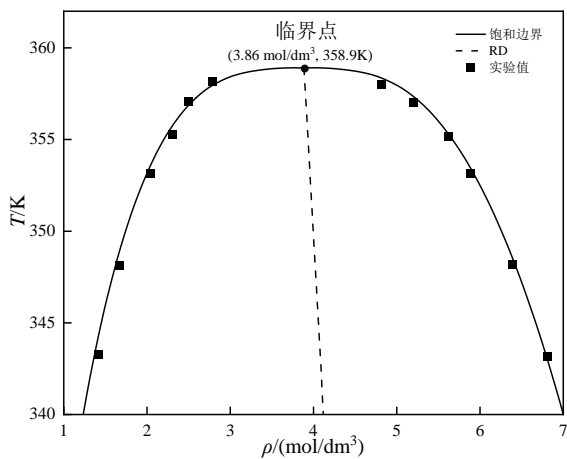


图5 饱和和汽液相密度实验值与计算值对比

Fig.5 Comparisons between experimental and calculated saturated vapor and liquid densities

3.2.4 声速 在声速物性验证方面,状态方程计算的气相声速与实验值的相对偏差分布见图6。全温度范围内所有数据点的相对偏差均为负值,且偏差呈现随温度降低而增大的趋势:中高温区(T>320 K)偏差基本控制在-0.3%以内,低温区(T<300 K)偏差最大接近0.7%,这主要源于低温区声速测量难度

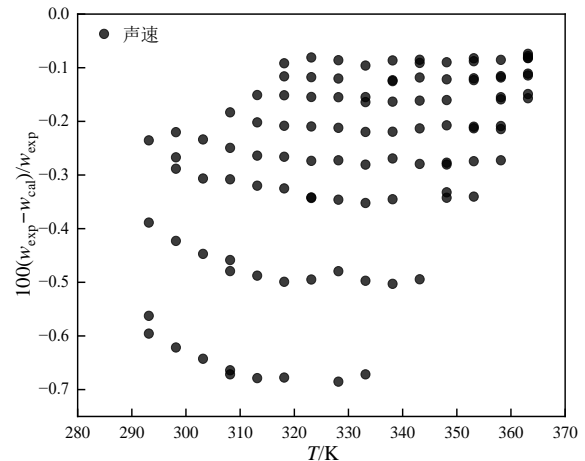


图6 气相声速计算值与实验值的相对偏差

Fig. 6 Relative deviations between calculated and experimental vapor-phase speed of sound

提升、低温去声速值相对较小,实验不确定度放大的原因。统计结果表明,气相声速的AARD仅为0.27%,整体吻合度优异,该方程能够准确描述R1216的气相声速特性。

3.2.5 单相  $p\rho T$  数据 以R1216单相  $p\rho T$  数据检验 Helmholtz 方程预测结果的准确性。图7、8分别展示了单相气、液相密度计算值与实验值相对偏差分布。气相密度计算值与实验值的AARD为1.62%,偏差较大的点集中分布在每个温度段的低密度区,该区域气相密度数值小,固定实验不确定度对应的相对偏差被显著放大,是偏差偏大的主要原因;液相密度的AARD为0.24%,计算值与实验值的一致,仅在高温低密度区偏差相对明显。综上,该方程可准确描述R1216的单相  $p\rho T$  特性。

为进一步提升模型对实验数据的关联精度,可

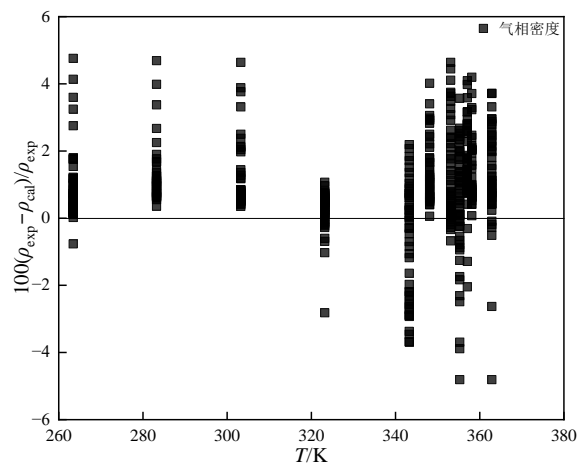


图7 气相密度计算值与实验值的相对偏差

Fig. 7 Relative deviations between calculated and experimental vapor density

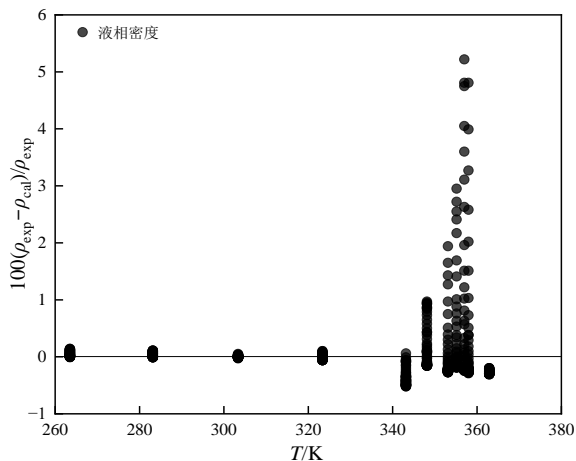


图8 液相密度计算值与实验值的相对偏差

Fig. 8 Relative deviations between calculated and experimental liquid density

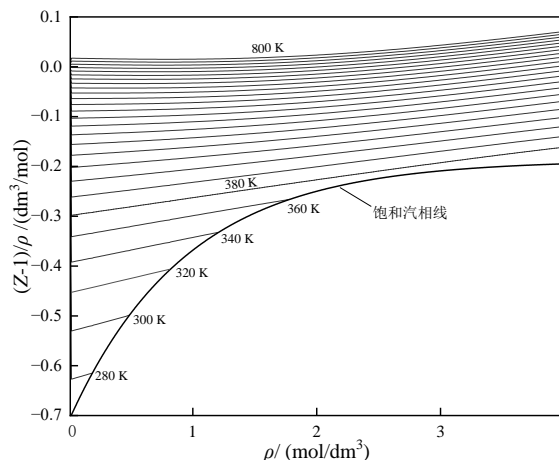
从三方面继续优化:一是扩展补充近临界区、低温区与高压区的、饱和物性的实验数据,提升实验数据覆盖范围的完整性;二是依据各物性实验数据的不确定度与拟合物性的相对重要性,优化目标函数中的权重系数,强化对密度、声速、饱和性质等关键物性的拟合约束;三是优化GA算法的核心参数设置(如种群规模、交叉和变异概率),提高参数寻优的全局收敛性,进一步降低物性的计算偏差。

### 3.3 状态方程外推行为评价结果

由于 R1216 制冷剂的实验数据有限,由 Helmholtz 方程外推和导出的热力学性质模型预测 R1216 的性质对于工质应用非常重要,这也是具有预测能力的 Helmholtz 方程的优势。通过分析不同温度和压力范围的外推热力学性质的图像规律性,评价状态方程在实验数据区域之外的外推能力。

**3.3.1 压缩因子** 维里系数作为描述实际气体非理想特性的关键物理量,能够表征分子间势能。开发的 Helmholtz 方程准确计算了压缩因子,且保证了第二、第三和第四维里系数( $B$ 、 $C$ 和 $D$ )数值、斜率和曲率的一致性,图9给出温度在 280 ~800 K 范围内,由 Helmholtz 方程计算的 $(Z-1)/\rho$ 的值随密度 $\rho$ 变化的等温线图。每条等温线在零密度处与 $y$ 轴的截距对应第二维里系数 $B$ ,在零密度处的斜率为第三维里系数 $C$ 、第四维里系数 $D$ 反映等温线的曲率。图9显示,所有曲线分布均匀且平滑,未出现非物理波动,曲线在零密度处的截距即第二维里系数 $B$ 随温度的升高而增大,从负值趋于正值,证明了方程在低密度区具有良好的热力学一致性与外推性能。尽管目前缺乏维里系数的实验数据,但所建立的高

精度 Helmholtz 状态方程能合理地表征维里系数随温度变化的物理趋势。

图9 沿汽相等温线状态方程计算的 $(Z-1)/\rho$ 随密度变化图Fig.9 Variation of  $(Z-1)/\rho$  with density calculated from the equation of state along vapor-phase isotherms

**3.3.2 维里系数** Thol<sup>[32]</sup>通过对 Lennard-Jones 流体模型的研究,阐述了高阶维里系数应遵循的物理准则,即在极低温度下 $B$ 和 $C$ 应趋于负无穷;随着温度的升高, $B$ 和 $C$ 在中等温度通过零点,随后达到极值,并最终在高温极限下渐近于零。与 $B$ 和 $C$ 不同, $D$ 在趋向高温极限的过程中表现出双极值特征,且第二极值通常小于第一极值。图10展示了由所构建的方程计算得到第二、第三及第四维里系数( $B$ 、 $C$ 、 $D$ )的值随温度的变化趋势,为了方便观察,纵坐标值分别取 $B$ 、 $10C$ 和 $100D$ 。由图10可知,计算的各项维里系数在宽温度范围内的行为与理论预期高度一致,充分证明了本方程在远离实验数据区的外推行为合理。

**3.3.3 临界性质** 准确表征临界等温线的物理行为是构建高精度状态方程的关键前提。图11展示了沿临界等温线压力对密度的一阶导数 $(\partial p/\partial \rho)_r$ 和二阶导数 $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_r$ 随密度的变化曲线。由图11可知,所构建的 R1216 的 Helmholtz 状态方程的一阶和二阶导数在临界点处等于零,所绘制的一阶和二阶导数变化趋势均完全符合临界区域的热力学一致性要求,证明了 Helmholtz 方程在临界区域的可靠性。

**3.3.4 热容** 基于所建立的 R1216 的 Helmholtz 状态方程,计算了从理想气体状态 0 MPa 至 1000 MPa 压力区间内等容热容 $c_v$ 和等压热容 $c_p$ 沿不同等压线随温度的变化规律,并绘制出图12和图13。结果表

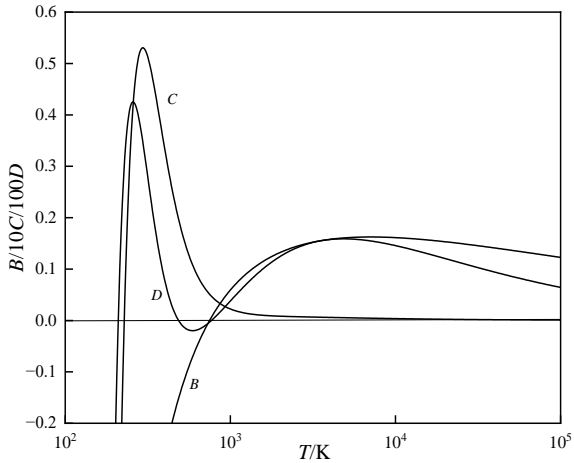


图10 第二、第三和第四维里系数(B、C、D)随温度变化图  
Fig.10 Temperature dependence of the second, third, and fourth virial coefficients (B, C, D)

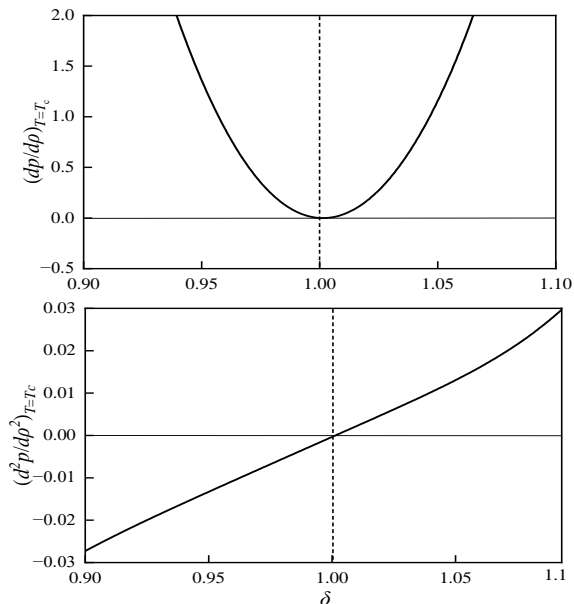


图11 沿临界等温线压力对密度的一阶与二阶导数随密度变化图  
Fig.11 Variation of the first and second derivatives of pressure with respect to density along the critical isotherm

明,建立的Helmholtz方程不仅在实验数据范围内计算曲线平滑且符合物理逻辑;在远离实验数据的极端区域,例如1000 MPa极高压条件、三相点温度(117.65 K)以下的极低温区,曲线的变化趋势依然平稳,未出现非物理性的剧烈波动或交叉,证明了方程热容外推行为合理。

3.3.5  $p\rho T$ 关系 准确描述 $p\rho T$ 的关系是构建高精度Helmholtz状态方程基础,其连续性与等温线/等压线的互不交叉特性是保障方程导出热力学性质计算准确的前提。图14给出了从0.1 MPa至1000

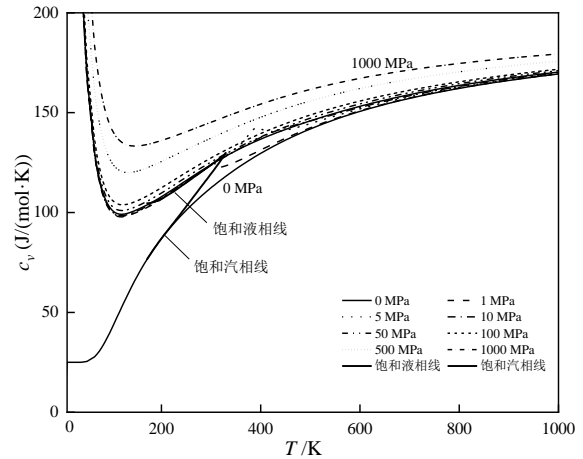


图12 等容热容 $c_v$ 沿等压线与温度关系图

Fig.12 Isochoric heat capacity  $c_v$  versus temperature diagram

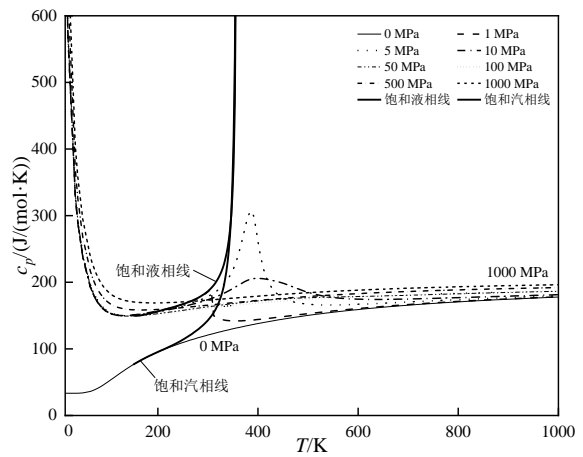


图13 沿不同等压线等压热容 $c_p$ 随温度的变化

Fig.13 Variation of isobaric heat capacity  $c_p$  with temperature along different isobars

MPa不同压力下温度随密度的变化曲线,此压力范围涵盖临界压力 $p_c$ 。由图14可知,在给定压力范围内各曲线均平滑且严格互不交叉,符合热力学基本规律。在临界点附近,直线直径(RD)<sup>[11]</sup>呈现出线性趋势,进一步验证了方程对饱和特性的准确描述。图15展示了从三相点温度 $T_p$ 到极高温 $10^9$ K范围内压力随密度的变化曲线。结果表明,即使在极端的高温、高压及高密度条件下,各等温线依然保持单调性且无交叉现象,在极端外推条件下仍能维持物理一致性的表现。

3.3.6 气相声速 声速是反映流体热力学平衡态附近微扰传播特性的重要物理量,反映状态方程对温度和密度二阶导数描述合理性。图16给出了Helmholtz方程在理想气体极限0至1000 MPa的压力区间内计算的声速 $w$ 随温度的变化。结果表明,

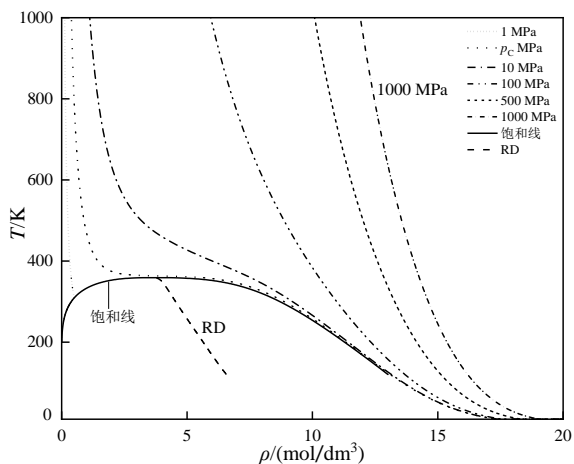


图 14 沿不同等压线温度随密度的变化曲线图

Fig.14 Variation curves of temperature with density along different isobars

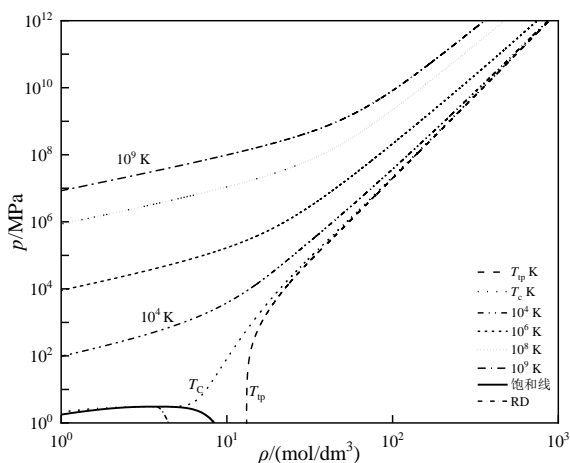


图 15 沿不同等温线压力随密度的变化曲线

Fig.15 Variation curves of pressure with density along different isotherms

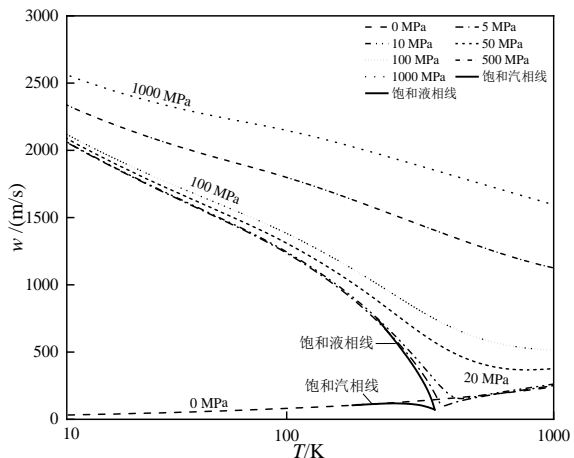


图 16 沿不同等压线声速 w 随温度的变化曲线

Fig.16 Variation curves of speed of sound with temperature along different isobars

在所有压力条件下,声速与温度变化曲线均未出现非物理振荡或异常拐点,证明声速在宽温度宽压力条件下外推行为是合理的。

3.3.7 相态识别参数 PIP PIP 是基于 Helmholtz 方程剩余项高阶偏导数的导出物理量,反映分子间相互作用的强弱,常用于判别流体的汽液相态。理论上,在给定工况下,若  $PIP > 1$  则判定为液相,  $PIP < 1$  则判定为汽相<sup>[33]</sup>。由于 PIP 对状态方程的功能函数形式极为敏感,其外推行为的检查能有效反映模型存在的潜在缺陷。图 17 和图 18 分别展示了 PIP 在较宽压力范围(最高达 1000 MPa)和温度范围(最高达 500 K)内的变化曲线。图 17 和图 18 结果表明,所有等压线、等温线以及饱和相边界线均呈现连续且光滑的变化趋势,未出现任何非物理的振荡或交叉现象,说明该 Helmholtz 状态方程在较宽温度和压力范围的高阶导数仍保持良好的数学行为,具备严格的热力学一致性,验证了模型的外推热力学性质稳定与可靠。

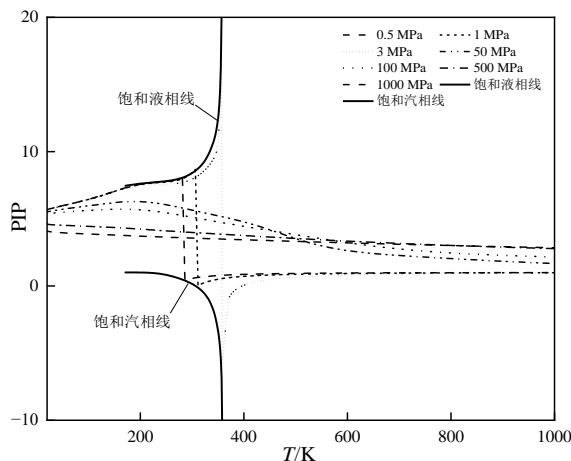


图 17 沿不同等压线相态识别参数(PIP)随温度的变化曲线

Fig.17 Variation curves of the phase identification parameter (PIP) with temperature along different isobars

Helmholtz 方程在实验范围外的外推能力的准确和可靠性,主要需要优化两方面:一是在拟合过程中使用更严格的热力学约束,增加新的热力学约束、对趋势热力学约束细分进行控制和限制;二是通过优化 Helmholtz 方程剩余项形式或增加剩余项的项数,提升近临界与超高压区外推稳定性。

## 4 结 论

基于六氟丙烯(R1216)的  $p\rho T$  数据、饱和蒸气压、饱和汽液相密度、气相声速及理想气体等压热

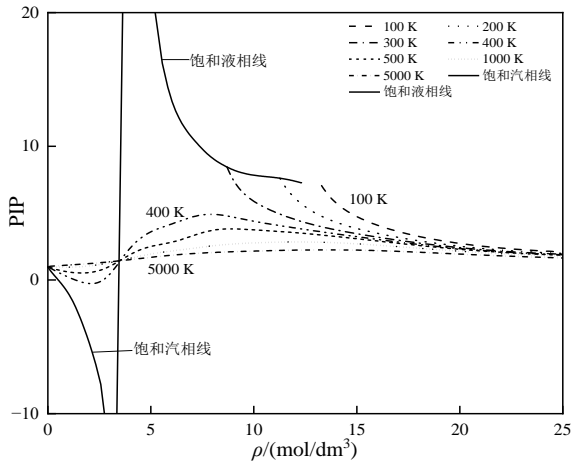


图 18 沿不同等温线相态识别参数(PIP)随密度的变化曲线  
Fig.18 Variation curves of the phase identification parameter (PIP) with density along different isotherms

容的实验数据,建立了专用于R1216的Helmholtz状态方程,采用混合求解算法拟合方程93个参数,通过实验数据和外推热力学性质的变化规律对Helmholtz方程进行了评价,主要结论如下:

(1)建立的R1216 Helmholtz状态方程对压力高达10 MPa,温度在117.65~370 K范围内各物性预测结果的平均绝对相对偏差较小,其中饱和蒸气压平均绝对相对偏差为1.48%,饱和汽相密度为3.6%,饱和液相密度0.62%,气相声速0.28%,理想气体等压热容0.13%,液相密度0.244%,气相密度1.62%。本文所用实验数据均经质量筛选与可靠性评价,方程偏差规律与数据测量精度高度匹配,拟合结果真实反映方程性能。

(2)通过对在较宽温度压力下维里系数、声速、热容、PIP指数及 $p\rho T$ 外推行为作图分析,建立的R1216 Helmholtz方程在实验条件的温度压力范围内表现出正确的热力学行为,在实验温度压力以外的条件下其外推行为仍合理可行,建立的Helmholtz状态方程具有较强的预测能力。

(3)综合多维度外推行为的验证以及不确定性分析结果可知,建立的R1216状态方程在117.65~370 K、压力 $\leq 10.02$  MPa范围内预测精度可靠,各关键热力学物性计算结果准确性较好,且在极端条件外推行为合理可靠,可满足工程应用中R1216热力学性质准确性的要求。

0 ——参考状态

上角标

° ——理想气体状态  
' ——饱和液体  
" ——饱和汽体

符号说明

- $B$  ——第二维里系数,  $\text{dm}^3/\text{mol}$
- $C$  ——第三维里系数,  $\text{dm}^6/\text{mol}^2$
- $c_v$  ——等容热容,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $c_p$  ——等压热容,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $c_p^\circ$  ——理想气体等压热容,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $D$  ——第四维里系数,  $\text{dm}^9/\text{mol}^3$
- $d_i$  ——拟合参数
- $e_i$  ——拟合参数
- $F_p, F_\rho, F_u, F_{c_p}$  —— 分别为压力、密度、声速、理想气体等压热容相对偏差
- $g$  ——吉布斯自由能,  $\text{J}/\text{mol}$
- $h$  ——焓,  $\text{J}/\text{mol}$
- $h_0^\circ$  ——参考温度  $T_0$  的理想气体焓,  $\text{J}/\text{mol}$
- $M$  ——摩尔质量,  $\text{g}/\text{mol}$
- $N_1, N_2, N_4, N_5, N_6$  —— 辅助方程拟合参数
- $n_i$  ——拟合参数
- $p, p_0, p_c, p_s$  —— 分别为压力、参考压力、临界压力、饱和蒸气压,  $\text{MPa}$
- $R$  ——摩尔气体常数,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $s, s_0^\circ$  ——分别为熵、参考温度  $T_0$  时的理想气体熵,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $T, T_0, T_c$  ——温度、参考温度、临界温度,  $\text{K}$
- $t_i$  ——拟合参数
- $W_i$  ——权重系数
- $X$  ——物性
- $Z$  ——压缩因子
- $\alpha$  ——Helmholtz能量
- $\alpha'$  ——剩余Helmholtz能量
- $\alpha^\circ$  ——理想气体Helmholtz能量
- $\beta_i$  ——高斯项拟合参数
- $\gamma_i$  ——高斯项拟合参数
- $\delta, \delta_0$  ——分别为对比密度、参考态对比密度
- $\varepsilon_i$  ——高斯项拟合参数
- $\eta_i$  ——高斯项拟合参数
- $\theta$  ——约化温度偏差
- $\rho, \rho_0, \rho_c$  ——分别为密度、参考态密度、临界密度,  $\text{mol}/\text{dm}^3$
- $\rho', \rho''$  ——分别为饱和液相密度、饱和汽相密度,  $\text{mol}/\text{dm}^3$
- $\tau, \tau_0$  ——分别为逆对比温度、参考态逆对比温度
- $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  —— 缩放系数
- $\omega$  ——偏心因子

## 下角标

- c——临界状态  
 calc——计算值  
 exp——实验值  
 $i$ ——参数数量  
 $p$ ——等压状态  
 s——饱和状态  
 $v$ ——等容状态

## 参考文献

- [1] 生态环境部对外合作与交流中心. 蒙特利尔议定书(中文版) [EB/OL]. 北京: 生态环境部对外合作与交流中心, 2016[2026-04-27]. [http://ozone.org.cn/zcwj\\_26905/gjgy/mtleydss/201610/t20161031\\_746817.html](http://ozone.org.cn/zcwj_26905/gjgy/mtleydss/201610/t20161031_746817.html)  
 Foreign Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (Chinese Version) [EB/OL]. Beijing: Foreign Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, 2016 [2026-04-27]. [http://ozone.org.cn/zcwj\\_26905/gjgy/mtleydss/201610/t20161031\\_746817.html](http://ozone.org.cn/zcwj_26905/gjgy/mtleydss/201610/t20161031_746817.html).
- [2] ANSI/ASHRAE. Designation and safety classification of refrigerants: ANSI/ASHRAE 34-2022[S]. Atlanta: ASHRAE, 2022.
- [3] Armour K, Forster P, Storelvmo T, et al. The Earth's energy budget, climate feedbacks, and climate sensitivity[C]//Masson-Delmotte V, Zhai P, Pirani A, et al. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2021: 923-1054.
- [4] Yang L X, Gong M Q, Guo H, et al. (Vapour+liquid) equilibrium data for the{1, 1-difluoroethane (R152a) +1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane (R245fa)} system at temperatures from (323.150 to 353.150)K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, **91**: 414-419.
- [5] Lv Z J, Yang Z, Zhang Y, et al. A comparative investigation on the flame inhibition characteristics and mechanism of 1, 1, 2, 3, 3, 3-hexafluoro-1-propene (R1216)[J]. Fuel, 2022, **324**: 124652.
- [6] 李树凯. 新型灭火介质(CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>)的热分解、灭火及光解性能的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2023.  
 Li S K. Study on the thermal decomposition, fire extinguishing and photolysis properties of a new fire extinguishing medium (CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>)[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2023.
- [7] Subramoney S C, Nelson W M, Valtz A, et al. Pure component and binary vapor - liquid equilibrium + modeling for hexafluoropropylene and hexafluoropropylene oxide with toluene and hexafluoroethane[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, **55**(1): 411-418.
- [8] Lemmon E W, Akasaka R. An international standard formulation for 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) covering temperatures from the triple point temperature to 410K and pressures up to 100MPa[J]. International Journal of Thermophysics, 2022, **43**(8): 119.
- [9] Akasaka R, Lemmon E W. An international standard formulation for *trans*-1-chloro-3, 3, 3-trifluoroprop-1-ene [R1233zd(E)] covering temperatures from the triple-point temperature to 450 K and pressures up to 100 MPa[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2022, **51**(2): 023101.
- [10] Akasaka R, Lemmon E W. A Helmholtz energy equation of state for 3, 3, 3-trifluoroprop-1-ene (R-1243zf) [J]. International Journal of Thermophysics, 2025, **46**(2): 23.
- [11] Bell I H. Superancillary equations for the multiparameter equations of state in REFPROP 10.0[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2024, **53**: 013102.
- [12] Akasaka R. A reliable and useful method to determine the saturation state from Helmholtz energy equations of state[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2008, **3**(3): 442-451.
- [13] Coquelet C, Ramjugernath D, Madani H, et al. Experimental measurement of vapor pressures and densities of pure hexafluoropropylene[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, **55**(6): 2093-2099.
- [14] Miller W T, Fainberg A H. Preferential replacement reactions of highly fluorinated alkyl halides. I. preparation of certain fluorinated allyl Iodides<sup>1-2</sup>[J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, **79**(15): 4164-4169.
- [15] Lemmon E W, Goodwin A R H. Critical properties and vapor pressure equation for alkanes C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>: normal alkanes with n≤36 and isomers for n=4 through n=9[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000, **29**(1): 1-39.
- [16] Gao K H, Wu J T, Lemmon E W. Equations of state for the thermodynamic properties of three hexane isomers: 3-methylpentane, 2, 2-dimethylbutane, and 2, 3-dimethylbutane[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2021, **50**(3): 033103.
- [17] Lemmon E W, Jacobsen R T. A new functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, **34**(1): 69-108.
- [18] Span R, Wagner W. On the extrapolation behavior of empirical equations of state[J]. International Journal of Thermophysics, 1997, **18**(6): 1415-1443.
- [19] Lemmon E W, McLinden M O, Wagner W. Thermodynamic properties of propane. III. a reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, **54**(12): 3141-3180.
- [20] Li X, Pang Q C, Liu J J, et al. Phase equilibrium for the binary mixture of 1, 1, 2, 3, 3, 3-hexafluoro-1-propene (R1216) + propane (R290) at temperatures from 283.15 to 313.15 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2022, **167**: 106717.
- [21] Hao Z A, He G G, Tian Q Q, et al. Vapor-liquid equilibrium data for binary mixture of 1, 1, 2, 3, 3, 3-Hexafluoro-1-propene (R1216) and *trans*-1, 3, 3, 3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)) at temperatures from 275 to 315 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2023, **185**: 107117.
- [22] 李昌圣, 冯耀声, 吴兆立. 六氟丙烯的蒸汽压[J]. 高校化学工程学报, 1996, **10**(1): 64-66.  
 Li C S, Feng Y S, Wu Z L. Vapor pressure of hexafluoropropylene [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1996, **10**(1): 64-66.
- [23] Whipple G H. Vapor-liquid equilibria of some fluorinated

- hydrocarbon systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1952, **44**(7): 1664–1667.
- [24] 冯国祥, 刘洪来, 胡英. 二氟氯甲烷-全氟丙烯二元系中压汽液平衡的研究[J]. 华东化工学院学报, 1986, **12**(2): 225–232.  
Feng G X, Liu H L, Hu Y. Vapor-liquid equilibria of Freon 22 and hexafluoropropylene binary system under moderate pressures [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1986, **12**(2): 225–232.
- [25] Coquelet C, Valtz A, Naidoo P, et al. Isothermal vapor - liquid equilibrium data for the hexafluoropropylene (R1216) + propylene system at temperatures from (263.17 to 353.14) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, **55**(4): 1636–1639.
- [26] Subramoney S C, Valtz A, Coquelet C, et al. Vapor - liquid equilibrium measurements and modeling for the ethane (R-170) + 1, 1, 2, 3, 3-hexafluoro-1-propene (R-1216) binary system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, **57**(11): 2947–2955.
- [27] Conradie F J, Crouse P L, Courtial X, et al. Isothermal vapor - liquid equilibrium data for the 1, 1, 2, 2-tetrafluoroethene + 1, 1, 2, 3, 3, 3-hexafluoroprop-1-ene binary system: measurement and modeling from (248 to 283) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, **59**(1): 82–88.
- [28] Nelson W M, Williams-Wynn M, Subramoney S C, et al. Isothermal vapor - liquid equilibrium data for the binary system 1, 1, 2, 3, 3, 3-hexafluoro-1-propene (R1216) + 2, 2, 3-trifluoro-3-(trifluoromethyl)oxirane from (268.13 to 308.19) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(3): 568–573.
- [29] Hashemi H, Nelson W M, Babae S, et al. Isothermal vapor - liquid equilibrium data for the binary systems consisting of 1, 1, 2, 3, 3, 3-hexafluoro-1-propene and either methylcyclohexane, cyclohexane, n-hexane, 2-methyltetrahydrofuran, or 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-heptafluoro-1-butanol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, **64**(12): 5232–5237.
- [30] Peng X Y, Xu L, Yang Z, et al. Gaseous speed of sound, ideal-gas heat capacity, and virial coefficients for *cis*-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene (R1336mzz(Z)) and *cis*-1, 2, 3, 3, 3-pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z))[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2023, **184**: 107083.
- [31] Zollweg J A, Mulholland G W. On the law of the rectilinear diameter[J]. The Journal of Chemical Physics, 1972, **57**(3): 1021–1025.
- [32] Thol M, Rutkai G, Köster A, et al. Equation of state for the Lennard-Jones fluid[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2016, **45**(2): 023101.
- [33] Venkatarathnam G, Oellrich L R. Identification of the phase of a fluid using partial derivatives of pressure, volume, and temperature without reference to saturation properties: Applications in phase equilibria calculations[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, **301**(2): 225–233.