

# Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области

С. В. РЫКОВ, И. В. КУДРЯВЦЕВА

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Л. Ю. ДЕМИНА

Российский государственный аграрный университет (МСХА) им. К. А. Тимирязева  
127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49

*The present paper realizes a method of quasi-critical points to build the universal equation of state for ammonia that will describe a wide vicinity of the critical point in conformity with the requirements of present-day physics of critical phenomena. The proposed universal equation quite accurately describes solid experimental values of saturated vapor pressure, as well as data on fluid density in the temperature range from 196 K up to the critical one. The value declination of equilibrium properties of ammonia that have been calculated by the asymmetric universal equation of state, from experimental and tabulated data allow to conclude that the equation proposed reproduces equilibrium properties of ammonia with satisfying accuracy both in the regular domain and in the vicinity of the critical point.*

**Keywords:** single equation of state, ammonia, refrigerant R717, method of pseudocritical points, equilibrium properties, regular domain, critical point, thermodynamic properties, phase equilibrium.

**Ключевые слова:** единое уравнение состояния, аммиак, холодильный агент R717, метод псевдокритических точек, равновесные свойства, регулярная область, критическая точка, термодинамические свойства, фазовое равновесие.

При описании равновесных свойств индивидуальных веществ в настоящее время все большее распространение получает метод псевдокритических точек [1]. Как впервые показано в [2], положение псевдокритических точек на термодинамической поверхности определяется системой равенств

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (1)$$

К достоинствам данного метода относится возможность одновременного описания регулярной части термодинамической поверхности и ее околокритической области. В настоящей работе вышеназванный метод реализован при построении единого уравнения состояния аммиака, которое в соответствии с требованиями современной физики критических явлений описывает широкую окрестность критической точки. Хладон R717 относится к классу хорошо изученных веществ, для него разными авторами [3–6] разработано большое количество термодинамических таблиц. Подробный обзор экспериментальных исследований термодинамических свойств

аммиака в регулярной части термодинамической поверхности представлен в [6]. Экспериментальная информация о термодинамических свойствах аммиака в регулярной части термодинамической поверхности получена в очень широкой области как по температуре, так и по плотности. Вместе с тем равновесные свойства аммиака в околокритической области недостаточно исследованы. Поэтому в опорный массив опытных данных также включены данные о плотности и изохорной теплоемкости, рассчитанные авторами [4] для широкой окрестности критической точки.

В работе предложено уравнение состояния аммиака, которое предназначено для описания термических и калорических свойств в газовой и жидкой фазах. Уравнение состояния (УС) имеет форму свободной энергии [7]:

$$F(\rho, T) = RTcf(\omega) \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_i/\beta} a_i(\tilde{x}) + \\ + F_0(T) + RT \ln \rho + RT\omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta\rho)^i, \quad (2)$$

где  $f(\omega)$  и  $f_{ij}(t)$  — сглаживающие функции;

$\omega = \rho/\rho_c$  — относительная плотность;

$t = T/T_c$  — относительная температура;

$a_i(\tilde{x})$  — масштабные функции свободной энергии, здесь  $\tilde{x} = \tau/\tau_s$  — обобщенная масштабная переменная ( $\tau_s$  находят из равенства  $\tau_i = -x_0\tau_s$ , где  $x_0$  — параметр линии фазового равновесия);

$u_{ij}$  и  $C_{ij}$  — коэффициенты уравнения состояния, которые определяются методом наименьших квадратов на основе исходного массива данных;

$F_0(T)$  — идеально-газовая составляющая свободной энергии;

$\tau_1 = T_c/T - 1$  — обратная температура.

Как показано в [8], уравнение состояния при соответствующем выборе масштабных функций может учитывать асимметрию реальной жидкости как в однофазной области, так и на линии фазового равновесия. Масштабные функции  $a_i(\tilde{x})$  задаются выражениями

$$a_0(\tilde{x}) = A_{01} \left[ (\tilde{x} + x_{01})^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}} (\tilde{x} + x_{02})^{2-\alpha} \right] + B_{01} (\tilde{x} + x_{03})^\gamma + C_0; \quad (3)$$

$$a_1(\tilde{x}) = A_{11} \left[ (\tilde{x} + x_{11})^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{11}}{x_{12}} (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta} \right] + B_{11} (\tilde{x} + x_{13})^{\gamma+\Delta} + C_1; \quad (4)$$

$$a_2(\tilde{x}) = A_{21} \left[ (\tilde{x} + x_{21})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_{21}-x_{22}}{x_{23}-x_{24}} \left( (\tilde{x} + x_{23})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{24})^{2-\alpha+\Delta_1} \right) \right] + B_{21} \left( (\tilde{x} + x_{25})^{\beta\delta+\Delta_1} - \frac{x_{25}}{x_{26}} (\tilde{x} + x_{26})^{\beta\delta+\Delta_1} \right) + D_{21} \left[ (\tilde{x} + x_{27})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{28})^{\gamma+\Delta_1} - \frac{x_{27}-x_{28}}{x_{29}-x_{2,10}} \left( (\tilde{x} + x_{29})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{2,10})^{\gamma+\Delta_1} \right) \right] + C_2; \quad (5)$$

$$a_3(\tilde{x}) = A_{31} \left[ (\tilde{x} + x_{31})^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}} \left( (\tilde{x} + x_{32})^{2-\alpha+\Delta_2} \right) \right] + D_{31} \left( (\tilde{x} + x_{33})^{\gamma+\Delta_2} - \frac{x_{33}}{x_{34}} (\tilde{x} + x_{34})^{\gamma+\Delta_2} \right) + C_3. \quad (6)$$

Постоянные  $C_i$ , входящие в уравнение (2), были определены уравнениями

$$(2 - \alpha + \Delta_i) a_i(\tilde{x} = -x_0) + x_0 a'_i(\tilde{x} = -x_0) = 0,$$

где  $i = 1 \dots 4$ .

Масштабные функции (3) и (4) отвечают за описание вещества в окколокритической области как симметричной системы, а функции (5) и (6) обеспечивают учет асимметрии системы жидкость–пар относительно критической изохоры.

Выражение для сжимаемости, полученное из уравнения (2) на основе термодинамического равенства  $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$ , имеет вид

$$\begin{aligned} Z(\rho, T) = & 1 + \omega^2 y_1 + \omega y_2 + \\ & + \omega (y_3 + y_4 - \omega y_5 - y_6) C_{10} + \\ & + \omega \sum_{i=6}^{n_3} C_{i0} (\Delta\rho)^{i-1} (i\omega + \Delta\rho) + \omega \tau_1 (2\omega - 3) C_{11} + \\ & + \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) C_{21} + \omega \tau_1 \sum_{i=3}^{n_3} C_{i1} (\Delta\rho)^{i-1} (i\omega + \Delta\rho) + \\ & + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=2}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta\rho)^{i-1} (i\omega + \Delta\rho) + \\ & + \omega t^{-1} \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} u_{ij} f_{ij}(t) |\Delta\rho|^{\delta+\Delta_i/\beta} \times \\ & \times \left( f(\omega) \operatorname{sign}(\Delta\rho) h_i(\tilde{x}) + f'(\omega) a_i(\tilde{x}) \Delta\rho \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$g_i(x) = f(\omega) \operatorname{sign}(\Delta\rho) h_i(\tilde{x}) + f'(\omega) \tau_s a_i(\tilde{x}).$$

Сглаживающие функции  $f(\omega)$  и  $f_{ij}(t)$  в выражении (7) описываются зависимостями

$$f(\omega) = [(1 - \omega^{n_4})^{n_5} - 1]^{n_6}; \quad f_{ij}(t) = 1/t^{n_{ij}}. \quad (8)$$

Для того чтобы термическое уравнение состояния (7) передавало поведение термодинамических функций в соответствии с требованиями современной теории критических явлений, коэффициенты его регулярной составляющей выбирали таким образом, чтобы выполнялись следующие равенства:

$$\left( \frac{\partial^m p}{\partial \rho^m} \right)_{v=v_c, T=T_c} = 0; \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{v=v_c, T \rightarrow T_c} \approx A |\tau|^\gamma, \quad (9)$$

где  $m = 1 \div 4$ .

В результате параметрам уравнения (2) присвоены следующие значения:

$$T_c = 405,37 \text{ K}; \quad p_c = 11,336 \text{ МПа}; \quad \rho_c = 235 \text{ кг/m}^3;$$

$$R = 488,21 \text{ Дж/(кг·К)}; \quad \alpha = 0,11; \quad \beta = 0,325;$$

$$\gamma = 1,24; \quad \delta = 4,815; \quad \Delta_0 = 0,5; \quad \Delta_1 = 1,13; \quad \Delta_2 = 0,565;$$

$$x_{01} = 0,52; \quad x_{02} = 0,622; \quad x_{03} = 0,565; \quad x_{11} = 0,5424;$$

$$x_{22} = 2,083; \quad x_{13} = 0,5833; \quad x_{21} = 1; \quad x_{22} = 0,98;$$

$$x_{23} = 0,9; \quad x_{24} = 0,9019; \quad x_{25} = 0,55; \quad x_{26} = 0,56;$$

$$x_{27} = 0,7; \quad x_{28} = 0,72; \quad x_{29} = 0,8; \quad x_{2,10} = 0,84;$$

$$x_{31} = 1,0; \quad x_{32} = 1,1; \quad x_{33} = 1,0; \quad x_{34} = 1,2;$$

$$n_1 = 4; \quad n_2 = 2; \quad n_3 = 21; \quad n_4 = 1; \quad n_5 = 2; \quad n_6 = 4;$$

$$n_{i0} = 1; \quad n_{i1} = 2; \quad n_{i2} = 3; \quad i = 1 \dots n_1;$$

$$j_3(i) = (5, 5, 3, 3, 3, 2, 3, 1, 3, 2, 2, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 1, 5);$$

$$i = 1 \div 15;$$

$$C_{3;1} = -1,4993336521920; C_{4;1} = -3,4136013123356;$$

$$C_{5;1} = 7,1958229606656; C_{6;1} = 3,5535248007397;$$

$$C_{7;1} = -16,710339489399; C_{8;1} = 8,2114686997667;$$

$$C_{9;1} = 15,794306759193; C_{10;1} = -25,280178207194;$$

$$C_{11;1} = 7,1848076849303; C_{12;1} = 16,912728317684;$$

$$C_{13;1} = -20,505422960650; C_{14;1} = 6,4578494008422;$$

$$C_{15;1} = 5,1456807097334; C_{16;1} = -6,4255790124424;$$

$$C_{17;1} = 3,1815118732230; C_{18;1} = -0,86963862531454;$$

$$C_{19;1} = 0,12901204576758; C_{20;1} = -0,008151202171714;$$

$$C_{6;0} = 0,70312432823503E-03; C_{7;0} = -0,039436140855971;$$

$$C_{8;0} = 0,1146236361809; C_{9;0} = -0,22861541870432;$$

$$C_{10;0} = -0,14161717503833; C_{11;0} = 0,64438469306445;$$

$$C_{12;0} = -0,13322302201572; C_{13;0} = -0,80018547205697;$$

$$C_{14;0} = 0,72283672569525; C_{15;0} = 0,067208428197739;$$

$$C_{16;0} = -0,46676095654376; C_{17;0} = 0,33296605383499;$$

$$C_{18;0} = -0,116040959289; C_{19;0} = 0,020963380847278;$$

$$C_{20;0} = -0,00157611744446; C_{1;2} = 0,60251369040629;$$

$$C_{1;3} = -1,2450889479195; C_{1;4} = 1,3841572789617;$$

$$C_{1;5} = -0,72110049237838; C_{2;2} = -2,4906789590730;$$

$$C_{2;3} = -6,4690048621183; C_{3;2} = -0,34781633602613;$$

$$C_{3;3} = 0,32922844351103; C_{4;2} = 0,86524635626095;$$

$$C_{4;3} = 6,1270501587115; C_{5;2} = -5,2090169382748;$$

$$C_{6;2} = 2,6820588727159; C_{6;3} = 7,6889151736144;$$

$$C_{8;2} = -3,0420263192441; C_{8;3} = 9,5068476417484;$$

$$C_{9;2} = -17,693603128492; C_{10;2} = 0,11747553815004;$$

$$C_{12;2} = 12,279356307637; C_{13;2} = -0,0058105916247678;$$

$$C_{14;2} = -7,7769564646687; C_{15;2} = 2,3668977707534;$$

$$C_{16;2} = -2,6848117641481; C_{17;2} = 3,7428714723076;$$

$$C_{20;2} = -2,3792447479145; C_{20;3} = 0,80863116505442;$$

$$C_{20;4} = -0,14352542444857; C_{20;5} = 0,010511707198077;$$

$$C_{0;2} = 0,64420136723949E-01; C_{0;3} = 1,8954612775915;$$

$$C_{0;4} = -1,4321436684077; C_{0;5} = 0,22505460477943;$$

$$u_{0;0} = 0,81617649956396; u_{0;1} = -0,22455840867105;$$

$$u_{0;2} = -3,1643362184048; u_{0;3} = -1,3619658283738;$$

$$u_{0;4} = 0,56044421247156E-01;$$

$$u_{0;5} = 0,44132222358736E-01; u_{1;0} = 1,9146900684835;$$

$$u_{1;1} = -0,23989549397003; u_{2;0} = 191,16908655952;$$

$$u_{2;1} = -4,1584936494395; u_{2;2} = 4,9510354767556;$$

$$u_{2;3} = 0,89428725620979; u_{2;4} = 0,45479681072263E-06;$$

$$u_{2;5} = -25,973175735325; u_{3;0} = 0,46897309474584E-01;$$

$$u_{3;1} = 0,0260380272501; u_{4;0} = 6,5262506703241;$$

$$u_{4;1} = -1,6325014742301; C_{11} = 1,0971126667658;$$

$$C_{20} = 0,52006872900362; C_{10} = 0,27286213366886E-03.$$

Предложенное единое уравнение (2) с удовлетворительной точностью описывает надежные экспериментальные значения давления насыщенного пара, а также данные о плотностях жидкости и газа в диапазоне температур от 196 К до критической температуры. Для оценки погрешности расчетных данных о свойствах, полученных

$\delta\rho, \%$

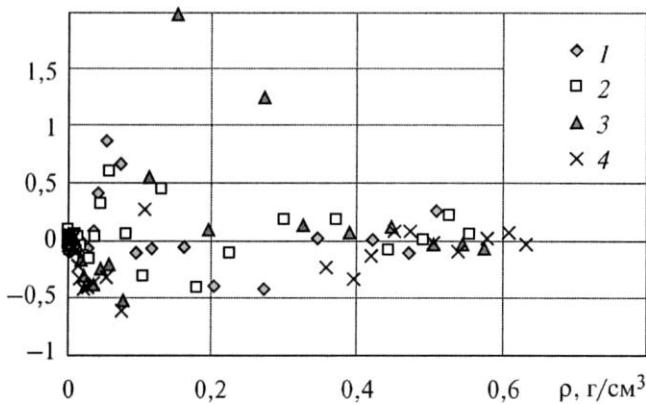


Рис. 1. Отклонения значений плотности, рассчитанных по уравнению (2), от данных [3] на изотермах:  
1 – 623,15 K; 2 – 593,15 K; 3 – 513,15 K; 4 – 423,15 K

$\delta p_H, \%$

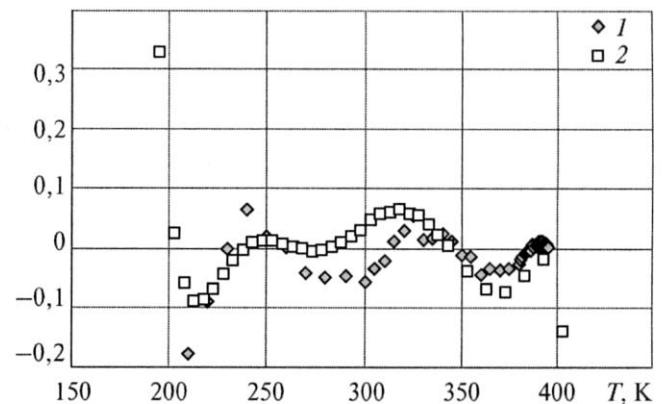


Рис. 2. Отклонение значений давления на линии упругости, рассчитанных по уравнению (2), от данных:  
1 – [3]; 2 – [5]

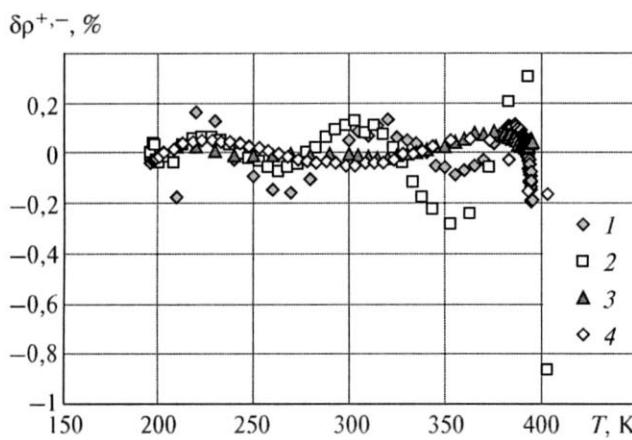


Рис. 3. Отклонение значений плотности на линии насыщения, рассчитанных по уравнению (2), от данных:  
1, 3 – [3]; 2, 4 – [5];  
(1, 2 –  $\rho < \rho_c$ ; 3, 4 –  $\rho > \rho_c$ )

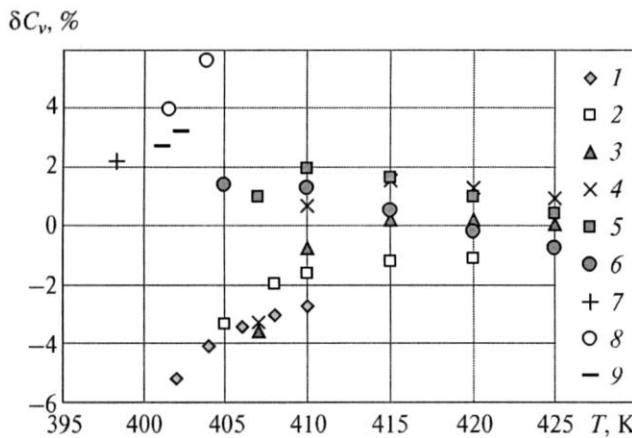


Рис. 4. Отклонение значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по УС данной работы на изохорах: от данных [4]:  
1 – 0,13624 г/см³; 2 – 0,1703 г/см³; 3 – 0,20436 г/см³;  
4 – 0,23842 г/см³; 5 – 0,27249 г/см³; 6 – 0,30655 г/см³;  
экспериментальных данных [5]:  
7 – 0,10471 г/см³; 8 – 0,1046 г/см³; 9 – 0,34412 г/см³

с помощью рекомендуемого уравнения, были привлечены источники, которые содержат расчетные величины. Отклонения значений равновесных свойств аммиака, рассчитанных по асимметричному единому уравнению состояния (2), показаны на рис. 1–5.

В целом можно констатировать, что и в регулярной области, и в окрестности критической точки уравнение (2) передает равновесные свойства аммиака с удовлетворительной точностью.

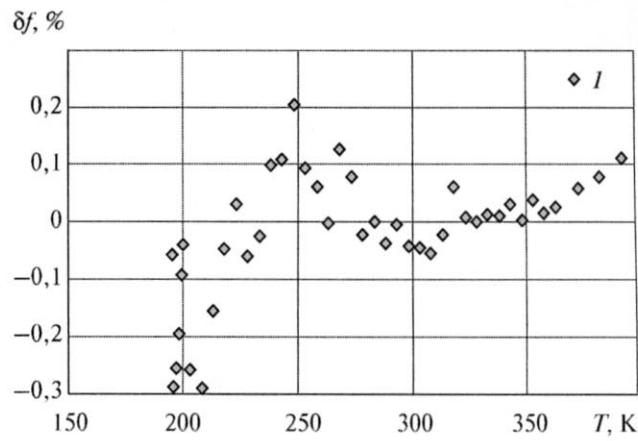


Рис. 5. Отклонение значений  $f^+$  от  $f^-$  на линии фазового равновесия аргона, рассчитанных по асимметричному единому уравнению состояния (2)

### Список литературы

1. Рыков В. А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // ЖФХ. 1986. Т. 60. № 3.
2. Рыков В. А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств  $(\partial T / \partial S)_V = 0$  и  $(\partial V / \partial p)_T = 0$  // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 11.
3. Huber M. et al. REFPROP, NIST Standard Reference Data Base, Thermodynamic properties of refrigerants, 1996.
4. Sengers J. V., Edison T. A. Thermodynamic properties of ammonia in the critical region // Int. J. Refrig. 1999. V. 22.
5. Клецкий А. В. Аммиак // Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – Вып. 4.
6. Рыков В. А., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Кудрявцева И. В., Рыков С. В. Аммиак. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 196–606 К и давлений 0,001–100 МПа. ГСССД 227–2008. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 15.05.2008. – № 837–2008 кк.
7. Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Рыков С. В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2.
8. Рыков С. В., Кудрявцева И. В. Выбор структуры асимметричных масштабных функций свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1.