

УДК 536.71

# Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23

**А. В. РЫКОВ, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА,**

**д-р техн. наук В. А. РЫКОВ**

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**In work the equation describing a wide vicinity of a critical point according to the modern theory of the critical phenomena is offered and transfers all prominent features of behaviour of thermodynamic functions. Equation factors are found in mathematical package MachCad with use of experimental data file. The received results allow to draw a conclusion that the offered equation does not concede on accuracy and working area to the known asymmetric scale equations of state and more precisely satisfies to the requirement of equality of chemical potentials.**

**Keywords:** refrigerant R23, scaling equation of state, the critical point, thermodynamic properties, the equality of chemical potentials.

**Ключевые слова:** хладон R23, масштабное уравнение состояния, критическая точка, термодинамические свойства, равенство химических потенциалов.

В работе [1] для описания широкой окрестности критической точки предложено уравнение состояния, которое в соответствие с современной теорией критических явлений передает все характерные особенности поведения термодинамических функций, обусловленные наличием крупномасштабных флуктуаций плотности в этой области. Однако проведенный анализ химического потенциала, рассчитанного на основе масштабного уравнения [1] показал, что на линии фазового равновесия равенство химических потенциалов

$$\mu^+ = \mu^- \quad (1)$$

и равенство

$$p_s(T, \rho^+) = p_s(T, \rho^-) \quad (2)$$

выполняются одновременно на дискретном множестве точек линии насыщения. Здесь  $\mu^-$  и  $\mu^+$  — значения химического потенциала  $\mu(\rho, T)$  на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения, соответственно.

В целях преодоления указанного недостатка, из структуры свободной энергии  $F(\rho, T)$  [1] были исключены все слагаемые типа  $F(\rho, T) \sim \Delta \rho a(\tilde{x})$ , которые меняют знак при переходе через критическую изохору. Ниже показано, что преобразованное таким образом асимметричное масштабное уравнение

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i + \omega \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau^i + \frac{\tau^2}{T^2} \left( 1 + \frac{x_0}{\tilde{x}} \right)^2 \sum_{i=1}^6 D_i \omega^i + \sum_{i=0}^4 f_i(t) \tau_s^{2-\alpha+\Delta_i} a_i(\tilde{x}) \quad (4)$$

обеспечивает выполнение равенств (1) и (2) в каждой точке линии фазового равновесия.

Здесь  $p_c$  — критическое давление;  $\alpha$  — критический индекс изохорной теплоемкости  $C_v$ ;  $\Delta_0 = 0$ ;  $\Delta_1 = \Delta$  — неасимптотический критический индекс;  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$  — асимметричные критические индексы;  $t = T/T_c - 1$ , где  $T_c$  — критическая температура;  $\tilde{x}_s$  — функция, которая определяет положение линии насыщения на термодинамической поверхности, т. к. согласно [4] уравнение линии насыщения имеет вид  $\tilde{x} = -x_0$ , а  $\tilde{x} = t/\tau_s$  — обобщенная масштабная переменная Рыкова;  $a_i(\tilde{x})$  — масштабные функции свободной энергии  $\Delta \rho = \rho / \rho_c - 1$ ;  $\rho_c$  — критическая плотность;  $f_i(t) = U_{i+4}/t$ , где  $i = 2, 4$ ,

$$f_0(t) = \sum_{j=1}^3 U_j t^{-j}, \quad f_1(t) = \sum_{j=1}^2 U_{j+3} t^{-j}.$$

Термическое уравнение состояния, в соответствии с известным термодинамическим равенством  $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$ , принимает вид:

$$\frac{p}{p_c} = - \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i + \sum_{i=2}^6 D_i \left( (i-1) \omega^i \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right)^2 - \omega^i \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \frac{T_n}{T} \right) + \sum_{i=0}^4 f_i(t) \tau_s^{1-\alpha+\Delta_i} (\omega \tau_s' h_i(\tilde{x}) - \tau_s a_i(\tilde{x})), \quad (5)$$

где  $T_n = T_c (1 - x_0 \tau_s)$ ;  $h_i(\tilde{x})$  — масштабные функции химического потенциала:

$$h_i(\tilde{x}) = (2 - \alpha + \Delta_i) a_i(\tilde{x}) - \tilde{x} a'_i(\tilde{x}) \quad (6)$$

Химический потенциал, рассчитанный по формуле  $\mu = (\partial(\rho F) / \partial \rho)_T$ , описывается выражением

$$\mu(\rho, T) = \frac{p_c}{\rho_c} \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau^i + p_c \sum_{i=1}^6 D_i \omega^{i-1} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \times \left( i \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) - 2 \frac{T_n'}{T} \right) + p_c \sum_{i=0}^4 f_i(t) \tau_s'(\rho) \tau^{1-\alpha+\Delta_i} h_i(\tilde{x}). \quad (7)$$

Изохорная теплоемкость находится по формуле  $C_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v$  и описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \frac{T_c^2 \rho}{p_c T} C_v(p, T) = & - \sum_{i=1}^{n_1} i(i-1) A_i \tau^{i-2} + \omega \sum_{i=1}^{n_2} i(i-1) B_i \tau^{i-2} + \\ & + 2 \sum_{i=1}^6 D_i \omega^i \frac{T_n}{T^3} \left( \frac{T_n}{T} - 2 \right) - \sum_{i=0}^4 U_i \tau_s^{-\alpha+\Delta_i} \left( f_i(t) a_i(\tilde{x}) + \right. \\ & \left. + \frac{2}{T_c T_s} f_i'(t) a_i'(\tilde{x}) + \frac{1}{T_c^2 T_s^2} f_i''(t) a_i''(\tilde{x}) \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $f_i(t) = t^{-i}$ .

Масштабные функции, входящие в уравнения (3)÷(8), рассчитываются на основе следующих зависимостей:

$$\begin{aligned} a_0(\tilde{x}) = & A_{01} \left[ (\tilde{x} + x_{01})^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}} (\tilde{x} + x_{02})^{2-\alpha} \right] + \\ & + B_{01} (\tilde{x} + x_{03})^\gamma + C_0. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} a_1(\tilde{x}) = & A_{11} \left[ (\tilde{x} + x_{11})^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{12}}{x_{11}} (\tilde{x} + x_{12})^{2-\alpha+\Delta} \right] + \\ & + B_{11} (\tilde{x} + x_{13})^{\gamma+\Delta} + C_1, \end{aligned} \quad (10)$$

$$a_2(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{21})^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{21}}{x_{22}} (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta_2} + C_2, \quad (11)$$

$$a_3(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{31})^{\gamma+\Delta_3} + C_3, \quad (12)$$

$$a_4(\tilde{x}) = (\tilde{x} + x_{41})^{\gamma+\Delta_3} - (\tilde{x} + x_{42})^{\gamma+\Delta_3} + C_4. \quad (13)$$

Здесь

$$\begin{aligned} A_{01} = & -\frac{ak\gamma_1}{2ab^2\alpha_1(1-\varepsilon)}, \quad B_{01} = \frac{a}{2k}, \\ A_{11} = & -\frac{ek(\gamma+\Delta)}{2ab^2\alpha_{11}}, \quad B_{11} = \frac{e}{2k}. \end{aligned}$$

Значения коэффициентов  $C_i$  (где  $i = 0, 1, \dots, 4$ ) определяются из равенств:

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

Тем самым обеспечивается строгое выполнение, в рамках предложенного метода, термодинамических равенств (1) и (2) в каждой точке линии фазового равновесия. Действительно, из определения переменной  $\tilde{x}$  следует, что в каждой точке линии насыщения выполняется равенство  $\tilde{x} = -x_0$ . Тогда уравнение линии упругости имеет вид:

$$p_u(T_u) = -p_c \sum_{i=0}^3 \tau_s^{1-\alpha+\Delta_i} \tau_s a_i(-\tilde{x}_0) - \sum_{i=1}^{n_1} A_i (-x_0 \tau_s)^i, \quad (14)$$

а значения химического потенциала на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения определяются равенствами

$$\mu(p^+, T_u) = \mu(p^-, T_u) = \frac{p_c}{\rho_c} \sum_{i=1}^{n_2} B_i (-x_0 \tau_s)^i \quad (15)$$

и химический потенциал, в рамках предложенного подхода, на линии фазового равновесия определяются только одной переменной  $T_s$ , т. е. значением температуры на линии насыщения.

Это означает, что предложенное асимметричное масштабное уравнение R23 обеспечивает на линии фазового равновесия точное выполнение требований (1) и (2).

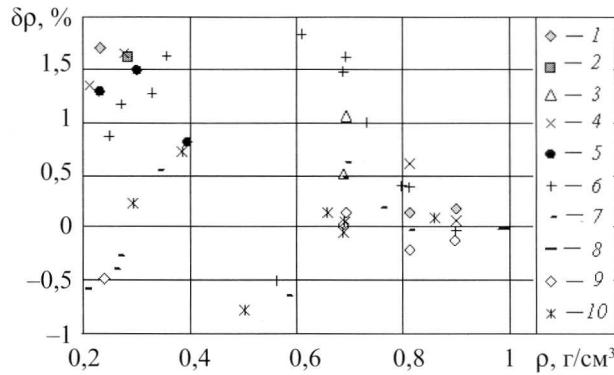


Рис. 1. Отклонения значений плотности, рассчитанных по асимметричному масштабному уравнению данной работы, от данных Рассказова Д. С. [3] на изотермах:  
1 – 293,15 К; 2 – 298,06 К; 3 – 298,15 К; 4 – 299,06 К;  
5 – 300,15 К; 6 – 303,15 К; 7 – 311,15 К;  
8 – 318,15 К; 9 – 323,15 К; 10 – 333,15 К

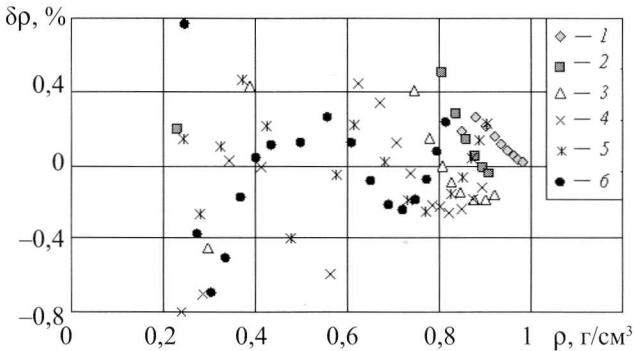


Рис. 2. Отклонения значений плотности, рассчитанных по асимметричному масштабному уравнению данной работы, от данных В. В. Алтунина на изотермах:  
1 – 293,15 К; 2 – 303,15 К; 3 – 313,15 К;  
4 – 323,15 К; 5 – 333,15 К; 6 – 351,15 К.

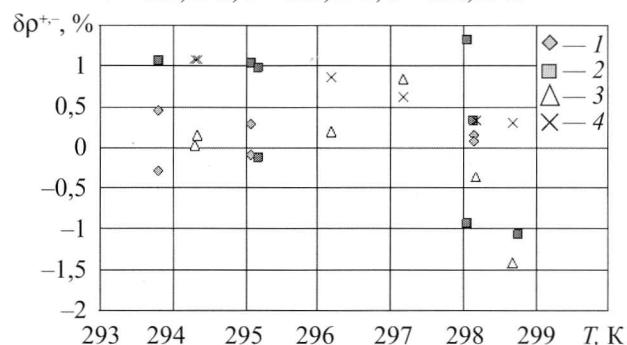


Рис. 3. Отклонения значений плотности на линии фазового равновесия, рассчитанных по уравнению состояния данной работы, от экспериментальных данных А. М. Шавандрина [6],  
Y. C. Hou, J. J. Martin [1]:  
1, 3 – жидкостная ветвь; 2, 4 – паровая ветвь

Из формул (14) и (15) следует, что давление

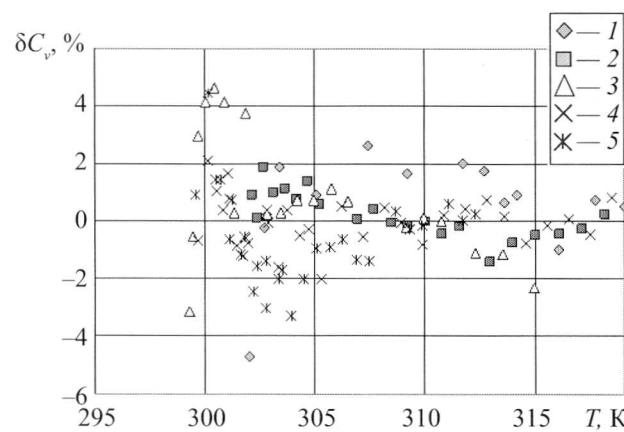


Рис. 4. Отклонения значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по уравнению состояния данной работы от экспериментальных данных В. Ф. Лысенкова [2] на изохорах: 1 — 439,9 кг/м<sup>3</sup>; 2 — 383,4 кг/м<sup>3</sup>; 3 — 604,0 кг/м<sup>3</sup>; Н. В. Годвинской на изохорах: 4 — 509,3 кг/м<sup>3</sup>; 5 — 418,8 кг/м<sup>3</sup>

Поисккоэффициентовуравнениясостояния(3) проводился в математическом пакете MathCAD на массиве экспериментальных данных [1, 2, 3, 6]. В результате параметрам уравнения присвоены следующие значения:

$$\begin{aligned} T_c &= 298,82 \text{ К}; p_c = 4,79524 \text{ МПа}; \rho_c = 525,0 \text{ кг/м}^3; \\ \alpha &= 0,11; \beta = 0,325; \Delta = 0,5; \Delta_1 = 1 - \alpha + \beta; \Delta_3 = 2\Delta_2; \\ x_{01} &= 0,692; x_{02} = 1,9; x_{03} = 1,59; x_{11} = 1,9; x_{12} = 2,9; x_{13} = 1,9; \\ x_{21} &= 1,59; x_{22} = 2,9; x_{31} = 1,59; x_{41} = 2,9; x_{42} = 1,9; \\ A_1 &= 2,9296880450799; A_2 = 53,470047113227; \\ A_3 &= -2309,5385642664; \\ A_4 &= 32634,958100886; A_5 = -263438,32537315; \\ A_6 &= 1074329,7239537; \\ A_7 &= -1722087,1574363; \\ B_1 &= -15,084822922347; B_2 = 3,6657781175012; \\ B_3 &= 112,06386563896; D_1 = 22,952506195679; D_2 = 0; \\ D_3 &= -107,96467829491; D_4 = 157,49696040080; \\ D_5 &= -77,484024184960; \\ D_6 &= 12,790002841984; U_1 = -90,805940415714; \\ U_2 &= 61,530195869902; \\ U_3 &= 38,797164544723; U_4 = 45,723408787334; \\ U_5 &= -28,526046343577; \\ U_6 &= 24,487577972567; U_7 = 4,8943754611056; \\ U_8 &= -3,4584959011622. \end{aligned}$$

Отклонения термических и калорических свойств R23, рассчитанных по уравнению состояния (2), от соответствующих опытных данных представлены на рис. 1—4. Анализ, представленный на данных рисунках информации (см. рис. 5), показывает, что рабочая область предложенного уравнения состояния определяется неравенствами:  $0,44\rho_c \leq \rho \leq 1,7\rho_c$ ,  $T_u \leq T \leq 1,15T_c$ .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что предложенное уравнение состояния

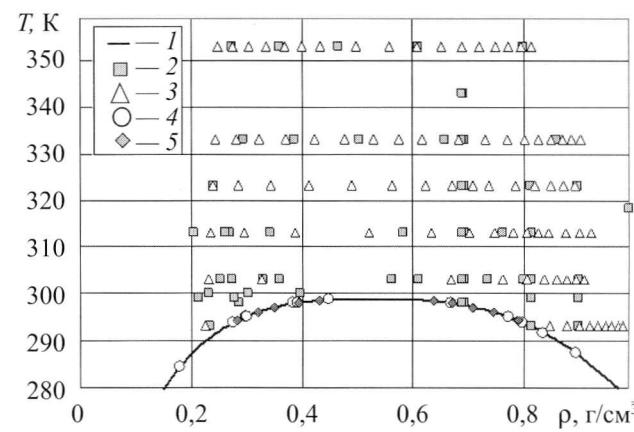


Рис. 5. Термическая поверхность R23: 1 — линия фазового равновесия, рассчитанная по уравнению (2); 2 — данные Рассказова Д. С. [3]; 3 — данные В. В. Алтунина; 4 — данные А. М. Шавандрина [6]; 5 — данные Y. C. Hou, J. J. Martin [1]

не уступает по точности и рабочей области известным асимметричным масштабным уравнениям состояния, но более точно удовлетворяет требованиям (1) и (2).

### Список литературы

1. Hou Y. C., Martin J. J. Physical and thermodynamic properties of trifluoromethane // AIChE Journal. 1959. Vol. 5.
2. Лысенков В. Ф. Метод построения единого уравнения состояния газа и жидкости, учитывающего особенности критической области // Дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТИХП, 1981.
3. Рассказов Д. С., Петров Е. К., Ушмайкин Э. Р. Экспериментальное исследование плотности фреона-23 в жидкой фазе // Свойства веществ, циклы и процессы. — М.: Изд-во МЭИ, 1975. Вып. 234.
4. Рыков В. А. Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a // Дис. ... д-ра техн. наук. — СПб.: СПБГУНиПТ, 2000.
5. Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Рыков С. В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2.
6. Шавандрин А. М., Рассказова Т. Ю., Чашкин Ю. Р. Исследование параметров температура-плотность пограничной кривой фреона-23 методом квазистатических термограмм // Труды по химии и химической технологии. Термодинамика органических соединений. 1975. Вып. 43.