УДК 536.71

# Анализ линии фазового равновесия, разработанной на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса и различных моделей среднего диаметра

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА,

*д-р техн. наук* **В. А. РЫКОВ** <sup>1</sup>togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

Проведен сравнительный анализ различных моделей среднего диаметра линии насыщения на основе системы взаимосогласованных уравнений для паровой ветви линии насыщения, жидкой ветви линии насыщения и линии упругости. В основе предлагаемого подхода лежит уравнение Клапейрона-Клаузиуса и «кажущаяся» теплота парообразования. Разработанные модели паровой ветви линии насыщения, жидкостной ветви линии насыщения и линии упругости удовлетворяют требованиям масштабной теории критических явлений. Для расчета регулируемых коэффициентов этих моделей выбраны экспериментальные данные о плотности насыщенной жидкости, плотности насыщенных паров, давлении насыщенного пара гексафторида серы. Проведено сравнение различных моделей среднего диаметра (модель Янга-Янга, модель Вегнера и модель «три бета»). Показано, что модель «три бета» позволяет с наименьшей неопределенностью (в пределах экспериментальной погрешности), чем модели Янга-Янга и Вегнера, передать данные о термических свойствах гексафторида серы на линии фазового равновесия в температурном диапазоне от тройной точки до критической точки.

*Ключевые слова:* критическая точка; линия насыщения; плотность; давление; средний диаметр; модель Вегнера; модель Вегнера; уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

#### Информация о статье:

Поступила в редакцию 09.07.2018, принята к печати 01.10.2018 DOI: 10.17586/1606-4313-2018-17-4-28-34 Язык статьи — русский

#### Для цитирования:

*Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А.* Анализ линии фазового равновесия, разработанной на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса и различных моделей среднего диаметра // Вестник Международной академии холода. 2018. № 4. С. 28–34.

# Analysis of the phase equilibrium line developed on the basis of the Clapeyron-Clausius equation and various models of the mean diameter

Ph. D. S. V. RYKOV<sup>1</sup>, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA, D. Sc. V. A. RYKOV

<sup>1</sup>togg1@yandex.ru ITMO University

We set the task of conducting a comparative analysis of various models of the mean diameter for the saturation line based on a system of mutually consistent equations for the steam branch of the saturation line, the liquid branch of the saturation line, and the elasticity line. In our methodical approach the Clapeyron-Clausius equation and the heat of vaporization are involved. We have elaborated a structure that is related to these models and meets the requirements of the scaling theory of critical phenomena. Experimental data on the density of saturated liquid, saturated vapor density, and saturated vapor pressure of sulfur hexaftuoride are chosen to calculate the adjustable coefficients of these models. Various models of the average diameter (the Yang-Yang model, the Wegner model, and the «three beta» model) are compared. The comparison demonstarets that the «three beta» model describe the experimental data on the thermal properties of sulfur hexaftuoride at the phase equilibrium curve obtained in the temperature range from the triple point to the critical point most satisfactorily (within the experimental errors).

*Keywords:* critical point; saturation line; density; pressure; the mean diameter; the Wegner model; the Yang-Yang model; the Clapeyron-Clausius equation.

#### Article info:

Received 09/07/2018, accepted 01/10/2018 DOI: 10.17586/1606-4313-2018-17-4-28-34 Article in Russian **For citation:** Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. *J* 

Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Analysis of the phase equilibrium line developed on the basis of the Clapeyron – Clausius equation and various models of the mean diameter. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2018. No 4. p. 28–34.

#### Введение

Проведенный анализ существующих на данный момент ряда моделей среднего диаметра линии насыщения на основе системы взаимосогласованных уравнений для паровой ветви линии насыщения, жидкой ветви линии насыщения и линии упругости показал следующее:

1. Авторами работ [1-5] дано теоретическое обоснование структуры линии насыщения в широкой окрестности критической точки, а уравнения [7-10] предназначены для описания ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ,  $p_s$ , T) — данных только в этой области параметров состояния. Эта группа уравнений удовлетворяет либо модели Вегнера [11], либо модели Янга-Янга [1, 6]. В отличие от [7–10], разработанные в [12–16] уравнения  $\rho = \rho^{-}(T)$ ,  $\rho = \rho^{+}(T)$  и  $p = p_{s}(T)$  предназначены для описания ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ,  $p_s$ , T) — данных в интервале от Т, до Т. Однако, в работах [12, 16] паровая ветвь линии насыщения описывается на основе модели Янга-Янга [6], а жидкостная ветвь линии насыщения удовлетворяет модели Вегнера [11], что с позиций современной физики критических явлений представляется не корректным. В работах [13, 14] линия фазового равновесия разработана на основе модели Янга-Янга для хладонов R32 [13] и R218 [14]. Однако, экспериментальная погрешность имеющихся данных [17] о плотности ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ) R32 на линии насыщения в критической области превышает 3%. Что касается экспериментальной информации на линии насыщения R218, то для области температур, близких к температуре Т, она ограничена данными [18] (одна экспериментальная точка (р<sup>+</sup>, T) и данными о «кажущейся» теплоте парообразования (см., например, [14]). Таким образом, отсутствие надежной информации о ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ) для холодильных агентов R32 и R218 не позволяет провести качественный сравнительный анализ различных моделей линии насыщения в окрестности критической точки. Вместе с тем, в работах [12-14, 16] показано, что использование системы взаимосогласованных уравнений  $\rho = \rho^{-}(T), \rho = \rho^{+}(T)$  и  $p = p_{s}(T)$  позволяет в пределах экспериментальной погрешности описать термические данные R32 и R218 на фазового равновесия в диапазоне температур от  $T_{t}$  до  $T_{c}$ .

2. Модернизация линии фазового равновесия вещества на основе современной теории критических явлений связана с повышением точности уравнения состояния вещества (УС) [19–22], имеющего широкую рабочую область и удовлетворяющего масштабной теории критических явлений [23, 24]. Рабочая область УС [19–22] включает в себя: регулярную часть термодинамической поверхности, широкую окрестность критической точки, область метастабильных состояний, область высоких температур и давлений. Наши оценки показали, что можно повысить точность такого УС, если подготовить входной массив экспериментальной и расчетной информации. Этот массив должен включать в себя разнородные надежные данные, среди которых плотность газа и жидкости ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ) и давление  $p_s$  на линии насыщения в диапазоне от тройной точки с параметрами ( $p_s$ ,  $T_s$ ,  $\rho_s$ ) до кри-

тической точки с параметрами ( $\rho_c$ ,  $T_c$ ,  $p_c$ ). Поэтому можно сделать вывод о том, что представляет практический интерес разработка системы взаимосогласованных уравнений, которая включает в себя:

— уравнения  $\rho = \rho^{-}(T)$  и  $\rho = \rho^{+}(T)$ , описывающие плотности ( $\rho^{+}, \rho^{-}$ ) в диапазоне от *T*, до *T*.;

— уравнение  $p = p_s(T)$ , описывающее давление на линии упругости в диапазоне от  $T_t$  до  $T_s$ .

Эти модели позволят нам проанализировать линию насыщения и дают возможность подготовить массив входных данных ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ,  $p_s$ , T), которые охватывают интервал от  $T_t$  до  $T_c$ . Кроме того, модели  $\rho^-(T)$ ,  $\rho^+(T)$  и  $p_s(T)$ , входящие в искомую систему взаимосогласованных уравнений, должны удовлетворять требованиям масштабной теории критических явлений (MT) [23].

#### Задачи исследования

Задачи, поставленные в данной работе, включают в себя:

— разработку, на основе уравнения Клапейрона– Клаузиуса и функции  $r^*(T)$ , называемой «кажущейся» теплотой парообразования [14], системы взаимосогласованных уравнений ( $\rho^-(T)$ ,  $\rho^+(T)$ ,  $p_s(T)$ ), удовлетворяющих соответственно модели Вегнера, модели Янга-Янга и модели, которую мы обозначим как модель «три бета» ([3β] -модель);

— сравнение численных характеристик этих моделей на основе одного и того же массива точных экспериментальных ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ,  $p_s$ , T) — данных гексафторида серы, представленных в работе [25], в интервале температур от  $T_t$  до  $T_c$ .

#### Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и [36]-модель

В работе [26] предложено уравнение для плотности  $\rho^{-}(T)$  насыщенного пара, которое разработано на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r\rho^+\rho^-}{T(\rho^+ - \rho^-)} = \frac{r^*\rho^-}{T},$$
(1)

где *r* — теплота парообразования, которая связана с «кажущейся» теплотой парообразования *r*<sup>\*</sup> зависимостью  $r^*(T) = r(T)/(1-\rho^-/\rho^+)$ . Из уравнения (1) непосредственно следует выражение для плотности  $\rho^{-}(T)$  в виде зависимости:

$$\rho^{-}(T) = \frac{T \cdot p'_{s}(T)}{r^{*}(T)} \,. \tag{2}$$

Функция  $r^*(T)$  выбрана в следующей форме [9, 13]:

$$r^{*}(T) = \frac{p_{c}}{\rho_{c}} \Big( d_{0} + d_{1} |\tau|^{\beta} + d_{2} |\tau|^{2\beta} + d_{3} |\tau|^{\beta+\Delta} + d_{4} |\tau|^{1-\alpha} + d_{5} |\tau| \Big),$$
(3)

где  $d_i$  — постоянные коэффициенты;  $\alpha$ ,  $\beta$ , и  $\Delta$  — критические индексы;  $\tau = t - 1$ ;  $t = T/T_c$ .

Модель  $p_s(T)$  выбрана в виде уравнения, предложенного в работе [26] и апробированного на примере описания прецизионных экспериментальных данных о  $p_s - T_s$  свойствах диоксида углерода [16] и хладона R32 [27]:

$$p_{s}(T) = p_{c} \exp\left(-a_{0}\tau^{2} / t\right) \times \left(1 + a_{1}\tau + a_{2}|\tau|^{2-\alpha} + a_{3}|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^{6}a_{i}\tau^{i-1}\right),$$
(4)

где *a*<sub>i</sub> — постоянные коэффициенты.

Модель для плотности  $\rho^-(T)$  получена подстановкой выражений (3), (4) в уравнение (2):

$$\rho^{-} = T \rho_{c} \frac{d}{dT} \left( \exp\left(-a_{0} \tau^{2} / t\right) \times \left(1 + a_{1} \tau + a_{2} |\tau|^{2-\alpha} + a_{3} |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^{6} a_{i} \tau^{n(i)}\right) \right) \times \left(d_{0} + d_{1} |\tau|^{\beta} + d_{2} |\tau|^{2\beta} + d_{3} |\tau|^{\beta+\Delta} + d_{4} |\tau|^{1-\alpha} + d_{5} |\tau|\right)^{-1}.$$
 (5)

Теперь потребуем, чтобы выполнялось равенство  $a_1 = d_0$  [13]. В этом случае из выражения (5) при  $\tau \to 0$  получим, что вблизи критической точки плотность насыщенного пара описывается зависимостью:

$$\rho^{-} = \rho_{c} \left[ 1 - D_{1} |\tau|^{\beta} - D_{2} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{3} |\tau|^{2\beta} + D_{4} |\tau|^{1-\alpha} + D_{5} |\tau|^{3\beta} + o(|\tau|^{1-\alpha}) \right],$$
(6)

где

$$D_{1} = \frac{d_{1}}{d_{0}}; D_{2} = \frac{d_{3}}{d_{0}}; D_{3} = \left(\frac{d_{1}^{2}}{d_{0}^{2}} - \frac{d_{2}}{d_{0}}\right);$$
$$D_{4} = \left[\frac{d_{4}}{d_{0}} + \left(\frac{a_{2}}{d_{0}}\right)(2 - \alpha)\right];$$
$$D_{5} = -\left(\frac{d_{1}^{3}}{d_{0}^{3}} - 2\frac{d_{1}d_{2}}{d_{0}^{2}}\right).$$

Заметим, что если в (6) коэффициенты  $D_4$  и  $D_5$  удовлетворяют условиям:  $D_4 \neq \left[ d_4 / d_0 + (a_2 / d_0) \cdot (2 - \alpha) \right]$ и  $D_5 \neq -(d_1^3/d_0^3 - 2d_1d_2/d_0^2)$ , то получим для функции  $\rho^-(T)$  модель, исследованную в работе [28].

В соответствии с первыми четырьмя компонентами ρ<sup>-</sup>из (6) мы выбрали выражение плотности ρ<sup>+</sup> в виде

$$\rho^{+}(T) = \rho_{c} \left( 1 + D_{1} |\tau|^{\beta} + D_{2} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{3}^{*} |\tau|^{2\beta} + D_{4}^{*} |\tau|^{1-\alpha} + D_{5}^{*} |\tau|^{3\beta} + \sum_{i=6}^{12} D_{i} |\tau|^{k(i)} \right),$$
(7)

где  $m(i) = 1 + (i-6)\beta$ .

Уравнения (5), (7) описывают модель среднего диаметра  $d_f$  Янга-Янга [1, 8],  $d_f = (\rho^+ + \rho^-) / (2\rho_c) - 1 \sim |\tau|^{2\beta}$ , если мы допустим условие

$$D_3^* = D_3; \ D_4^* = D_4; \ D_5^* = D_5.$$
 (8)

Уравнения (5), (7) соответствуют модели среднего диаметра Вегнера [1, 8],  $d_f \sim |\tau|^{1-\alpha}$ , если мы допустим условие

$$D_3^* = -D_3, D_4^* = D_4, D_5^* = -D_5.$$
 (9)

Уравнения (5), (7) соответствуют модели среднего диаметра [3 $\beta$ ],  $d_f \sim |\tau|^{3\beta}$ , если мы допустим условие

$$D_3^* = -D_3; D_4^* = -D_4; D_5^* = D_5.$$
 (10)

Если выполняются равенства (10), то вблизи критической точки мы получим следующие выражения для параметра порядка:  $d_s = (\rho^+ - \rho^-) / (2\rho_c)$ , и среднего диаметра  $d_f$ .

$$d_{s} = D_{1} |\mathbf{\tau}|^{\beta} + D_{2} |\mathbf{\tau}|^{\beta+\Delta} + o\left(|\mathbf{\tau}|^{\beta\beta}\right),$$
  
$$d_{f} = D_{5} |\mathbf{\tau}|^{\beta\beta} + o\left(|\mathbf{\tau}|^{\beta\beta}\right).$$
(11)

Исследованию моделей среднего диаметра Вегнера и Янга-Янга посвящено большое количество работ (см., например, [1–16, 28]). Модель среднего диаметра [3β] исследуется впервые.

#### Результаты исследования

Теперь мы можем перейти к численному анализу уравнений (4), (5) и (7) при следующих условиях:

— модели ( $\rho^-(T)$ ,  $\rho^+(T)$ ,  $p_s(T)$ ) удовлетворяют требованиям МТ;

 параметры этих моделей должны рассчитываться на основе статистической обработки экспериментальных данных [25].

В нашем подходе выбран критерий минимизации (U), включающий некоторые среднеквадратичные отклонения S, (RMS): RMS плотности жидкости  $(S_L)$ ; RMS плотности газа  $(S_G)$ ; RMS давления насыщенного пара  $(S_p)$ .

Были использованы следующие условия:

 критические индексы должны быть одинаковыми для всех моделей;

— выбор критических индексов ( $\alpha$ =0,11;  $\beta$ =0,325;  $\Delta$ =0,51) осуществлен на основе МТ.

Критические параметры гексафторида серы выбраны в соответствии с рекомендациями [28]:  $p_s$ =3,754 МПа,  $\rho_c$ =742,26 кг/м<sup>3</sup>,  $T_c$ =318,71 К.

В результате имеем три варианта: модель Вегнера (9), модель Янга-Янга (8) и модель [3β] (10), которые связаны с параметрами и коэффициентами уравнений (4), (5) и (7). Коэффициенты уравнений (4), (5) принимаются общими для всех рассмотренных трех вариантов. Значения этих коэффициентов представлены в табл. 1, 2. Коэффициенты уравнения (7) представлены в табл. 3, 4, 5.

Наше сравнение показало, что система взаимосогласованных уравнений (4), (5) и (7) в случае модели [3β] (10), (11) в пределах экспериментальной погрешности (рис. 1–4) и с меньшей неопределенностью, чем в случае

## 31

#### Таблица 3

#### Параметры и коэффициенты уравнения (7). Вариант (8)

Table 3

#### Parameters and coefficients for equation (7). Variant (8)

| i | $D_{i}$        | k (i) | i  | $D_i$          | k (i) |
|---|----------------|-------|----|----------------|-------|
| 6 | 369,314020795  | 1     | 10 | 61999,5534295  | 2,3   |
| 7 | -3383,78510267 | 1,325 | 11 | -49891,2257549 | 2,625 |
| 8 | 15680,3050804  | 1,65  | 12 | 16647,8935033  | 2,950 |
| 9 | -41186,4379799 | 1,975 | —  | —              | —     |

Таблица 4

#### Параметры и коэффициенты уравнения (7). Вариант (9)

Table 4

#### Parameters and coefficients for equation (7). Variant (9)

| i | $D_{i}$        | k (i) | i  | $D_{i}$        | $k\left(i ight)$ |
|---|----------------|-------|----|----------------|------------------|
| 6 | 544,613350736  | 1     | 10 | 32866,3144175  | 2,3              |
| 7 | -2400,45503470 | 1,325 | 11 | -25700,7107367 | 2,625            |
| 8 | 9385,02665432  | 1,65  | 12 | 8405,36111221  | 2,950            |
| 9 | -22819,3862743 | 1,975 |    | _              | _                |

Таблица 5

#### Параметры и коэффициенты уравнения (7). Вариант (10)

Table 5

#### Parameters and coefficients for equation (7). Variant (10)

| i | $D_{i}$        | k (i) | i  | $D_i$          | k (i) |
|---|----------------|-------|----|----------------|-------|
| 6 | -69,4038913028 | 1     | 10 | -2066,06943188 | 2,3   |
| 7 | 131,749335117  | 1,325 | 11 | 1646,63383237  | 2,625 |
| 8 | -552,367067617 | 1,65  | 12 | -546,774024740 | 2,950 |
| 9 | 1398,49023272  | 1,975 | —  | —              |       |



# Рис. 3. Отклонения $\delta \rho^+ = (\rho^{+,(e)} - \rho^{+,(r)}) / \rho^{+,(e)} \cdot 100\%$ , значений $\rho^{+,(r)}$ , вычисленных по уравнению (7) (вариант (10)), от экспериментальных [25] и табличных [29] значений $\rho^{+,(e)}$ : 1 - [29]; 2 - [25]

Fig. 3. Deviations  $\delta \rho^+ = (\rho^{+,(e)} - \rho^{+,(r)}) / \rho^{+,(e)} \cdot 100\%$  of values  $\rho^{+,(r)}$  calculated by the equation (7) (variant10)) from experimentally obtained [25] and tabulated [29] values  $\rho^{+,(e)}$ : 1 - [29]; 2 - [25]

В случае (8) и (9) значения среднеквадратических отклонений  $S_p$  и  $S_G$  такие же, как и в случае (10):  $S_p=0,0022\%$ ;  $S_G=0,003\%$ . В то же время неопределенность при расчете плотности насыщенной жидкости  $\rho^+$  в случае модели Янга-Янга ( $S_L=0,050\%$ ) и Вегнера ( $S_L=0,019\%$ ) значительно выше, чем в случае модели [3β] ( $S_L=0,008\%$ ).

## Таблица 1 Параметры и коэффициенты уравнения (4) [28]

Table 1

#### Parameters and coefficients for equation (4) [28]

| i | a <sub>i</sub> | i | $a_i$       | n (i) |
|---|----------------|---|-------------|-------|
| 0 | 6,0            | 4 | 8,84873064  | 3     |
| 1 | 7,061104518    | 5 | 15,21516103 | 4     |
| 2 | 22,90993576    | 6 | 18,96462416 | 7     |
| 3 | -17,71425160   |   | —           |       |

Таблица 2

#### Параметры и коэффициенты уравнения (5)

Table 2

|   | Parameters and coefficients for equation (5) |   |                |       |  |  |  |
|---|--|---|----------------|-------|--|--|--|
| i | $d_i$  | i | $d_i$          | m (i) |  |  |  |
| 1 | 10,3165058856                                | 4 | 583,469788545  | _     |  |  |  |
| 2 | 63,8020544448                                | 5 | -155,497732524 | 1     |  |  |  |
| 3 | -476,175529005                               |   | _              |       |  |  |  |



Рис. 1. Отклонения  $\delta p = (p_s^{(e)} - p_s^{(r)}) / p_s^{(e)} \cdot 100\%$  значений  $p_s^{(r)}$ , вычисленных по уравнению (4), от экспериментальных [25] и табличных [29] значений  $p_s^{(e)}$ : 1 — [29]; 2 — [25] Fig. 1. Deviations  $\delta p = (p_s^{(e)} - p_s^{(r)}) / p_s^{(e)} \cdot 100\%$  of values  $p_s^{(r)}$ calculated by the equation (4), from experimentally obtained [25] and tabulated [29] values  $p_s^{(e)}$ : 1 — [29]; 2 — [25]

| δρ-, % |       |       |       | ■1 of | 2               |
|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 0.3    |       |       |       |       | ┍╴──┣           |
| 0.2    |       |       |       |       |                 |
| 0.1    |       |       |       |       | 100000          |
| -0.1   | МШ    |       |       |       | <u> </u>        |
| -0.2   |       |       |       |       | o               |
| -0.3   |       |       |       |       |                 |
| -0.4   | _     |       |       |       |                 |
| 22     | 20 22 | 10 20 | 50 28 | 80 3  | 00 <i>T</i> , K |

Рис. 2. Отклонения  $\delta \rho^{-} = (\rho^{-,(e)} - \rho^{-,(r)}) / \rho^{-,(e)} \cdot 100\%$ , значений  $\rho^{-,(r)}$ , вычисленных по уравнению (5), от экспериментальных [25] и табличных [29] значений  $\rho^{-,(e)}$ : 1 - [29]; 2 - [25]Fig. 2. Deviations  $\delta \rho^{-} = (\rho^{-,(e)} - \rho^{-,(r)}) / \rho^{-,(e)} \cdot 100\%$  of values  $\rho^{-,(r)}$  calculated by the equation (5) from experimentally obtained [25] and tabulated [29] values  $\rho^{-,(e)}$ : 1 - [29]; 2 - [25]

моделей Янга-Янга (8) или Вегнера (9), передает экспериментальные данные ( $\rho^+$ ,  $\rho^-$ ,  $p_s$ , T) [25]. Действительно, в случае (10) среднеквадратические отклонения S расчетных данных от экспериментальных данных [25] принимают следующие значения:  $S_p = 0,0022\%$ ;  $S_G = 0,003\%$ ;  $S_r = 0,008\%$ .





Fig. 4. Deviations  $\delta \rho^+$  of values  $\rho^{+,(r)}$  calculated by the equation (7), from experimentally obtained values  $\rho^{+,(e)}$  [25]: 1 — variant (10); 2 — variant (8); 3 — variant (9)

#### Обсуждение результатов

Разработана система взаимосогласованных ( $\rho^{-}(T)$ ,  $p_s(T)$ ) моделей. Рассмотрены три варианта систем уравнений (4), (5) и (7): вариант (8) разработан на основе модели Янга-Янга [1, 6]; вариант (9) может быть связан с моделью Вегнера [11]; вариант (10) разработан на основе [3 $\beta$ ] модели (11). Заметим, что уравнение линии упру-

#### Литература

- Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 696–699.
- Orkoulas G., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 051507.
- Cerdeirina C., Anisimov M., Sengers J. The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid-liquid phase equilibria // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 424. P. 414–419.
- Wang J., Cerdeirina C. A., Anisimov M. A., Sengers J. V. Principle of isomorphism and complete scaling for binary-fluid criticality // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031127.
- Polikhronidi N. G., Abdulagatov I. M., Batyrova R. G., Stepanov G. V., Ustuzhanin E. E., Wu J. T. Experimental study of the thermodynamic properties of diethyl ether (DEE) at saturation // Int. J. Thermophys. 2011. V. 32. P. 559–595.
- Yang C. N., Yang C. P. Critical point in liquid-gas transitions // Phys. Rev. Let. 1964. V. 13. P. 303–305.
- Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E., Znamensky B. E. Extrapolation of IAPWS-IF97 data: The liquid and gas densities on the saturation line near the critical point of H<sub>2</sub>O // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012119.
- Ustjuzhanin E. E., Ochkov V. F., Znamensky V. E., Shishakov V. V., Rykov S. V. Investigation of gas and liquid densities on the saturation line: some scaling models and numerical data on H<sub>2</sub>O example // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 891. P. 012346.
- Vorob'yev V. S., Rykov V. A., Ustjuzhanin E. E., Shishakov V. V., Popov P. V., Rykov S. V. Comparison of the scaling models for substance densities along saturation line // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 774. P. 012017.
- Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Popov P. V., Rykov V. A., Frenkel M. L. Scaling models of thermodynamic properties on the coexistence curve: Problems

гости (4) во всех вариантах выбиралось в соответствии с результатами работы [26].

Предлагаемый подход апробирован на примере описания линии фазового равновесия гексафторида серы.

Проведенный нами анализ полученных результатов подтверждает, что отклонения экспериментальных данных [25] в случае [3β] модели (4), (5), (7), (10) не превышают экспериментальную погрешность данных [25] в температурном диапазоне от тройной точки до критической точки. Эти отклонения могут быть охарактеризованы следующими значениями RMS:  $S_p = 0,0022\%$ ;  $S_G = 0,003\%$ ;  $S_L = 0,008\%$ .

#### Заключение

Результат проведенного анализа показал, что модель среднего диаметра [3β] (10) с меньшей погрешностью описывает экспериментальные данные о линии фазового равновесия гексафторида серы, чем модели Вегнера и Янга-Янга. Полученные результаты могут быть использованы для разработки УС гексафторида серы на основе фундаментальных VC [12, 19–22] и непараметрических уравнений скейлингового вида [24, 30], удовлетворяющих требованиям масштабной гипотезы [23].

#### References

- Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 696–699.
- Orkoulas G., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids. *Phys. Rev. E.* 2001. V. 63. P. 051507.
- Cerdeirina C., Anisimov M., Sengers J. The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid-liquid phase equilibria. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424. P. 414–419.
- Wang J., Cerdeirina C. A., Anisimov M. A., Sengers J. V. Principle of isomorphism and complete scaling for binary-fluid criticality. *Phys. Rev. E.* 2008. V. 77. P. 031127.
- Polikhronidi N. G., Abdulagatov I. M., Batyrova R. G., Stepanov G. V., Ustuzhanin E. E., Wu J. T. Experimental study of the thermodynamic properties of diethyl ether (DEE) at saturation. *Int. J. Thermophys.* 2011. V. 32. P. 559–595.
- Yang C. N., Yang C. P. Critical point in liquid-gas transitions. *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 13. P. 303–305.
- Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E., Znamensky B. E. Extrapolation of IAPWS-IF97 data: The liquid and gas densities on the saturation line near the critical point of H<sub>2</sub>O. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012119.
- Ustjuzhanin E. E., Ochkov V. F., Znamensky V. E., Shishakov V. V., Rykov S. V. Investigation of gas and liquid densities on the saturation line: some scaling models and numerical data on H<sub>2</sub>O example. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. P. 012346.
- Vorob'yev V. S., Rykov V. A., Ustjuzhanin E. E., Shishakov V. V., Popov P. V., Rykov S. V. Comparison of the scaling models for substance densities along saturation line. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. P. 012017.
- Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Popov P. V., Rykov V. A., Frenkel M. L. Scaling models of thermodynamic properties on the coexistence curve: Problems

and some solutions // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. P. 912-931.

- Goldstein R., Arola A. Liquid-vapor asymmetry at the critical point // Acc. Chem. Res. 1989. V. 22. P. 77–82.
- Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218 // J. Eng. Phys. Thermophys. 1992. V. 62. P. 611–617.
- Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А. Методика расчета линии фазового равновесия хладагентов от тройной до критической точки // Холодильная техника. 2017. № 3. С. 26–30.
- 14. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Полторацкий М. И., Рыков В. А., Климович М. В. Метод описания линии насыщения на основе данных о кажущейся теплоте парообразования и уравнения Клапейрона-Клаузиуса // Вестник Международной академии холода. 2017. № 2. С. 66–72.
- Устюжанин Е. Е., Шишаков В. В., Абдулагатов И. М., Рыков В. А., Попов П. В. Давление насыщения технически важных веществ: модели и расчеты для критической области // Вестник Московского энергетического института. 2012. № 2. С. 34–43.
- Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Рыков С. В., Селина Е. Г., Курова Л. В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 13.
- Kuwabara S., Aoyama H., Sato H., Watanabe K. Vapor-liquid coexistence curves in the critical region and the critical temperatures and densities of difluoromethane and pentafluoroethane // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. No 1. P. 112–116.
- Рябушева Т. И. Исследование изохорной теплоемкости холодильных агентов // Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1979. 189с.
- Rykov V. A., Varfolomeeva G. B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics. 1985. V. 48. No 3. P. 341–345.
- Rykov V. A. Method of constructing a single equation of state satisfying the requirements of the scaling hypothesis // J. Eng. Phys. Thermophys. 1985. V. 48. P. 476–481.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A new variant of a scaling hypothesis and a fundamental equation of state based on it // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012118.
- Rykov V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V. Method of constructing a fundamental equation of state based on a scaling hypothesis // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 891. P. 012334.
- Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
- Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. A Nonparametric Scaling Equation of State, Developed on the Basis of the Migdal»s Phenomenological Theory and Benedek»s Hypothesis // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 7, pp. 1493– 1495.
- Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF6).
   II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along coexistence curve // J. Chem. Thermodyn. 2002.
   V. 34. P. 735–754.
- 26. Рыков В. А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точ-

and some solutions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 6. P. 912–931.

- Goldstein R., Arola A. Liquid-vapor asymmetry at the critical point. Acc. Chem. Res. 1989. V. 22. P. 77–82.
- Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1992. V. 62. P. 611–617.
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method for calculating the line of phase equilibrium of refrigerants from triple to critical point. *Kholodilnaia tekhnika*. 2017. No 3. P. 26– 30. (in Russian)
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Poltoratsky M. I., Rykov V. A., Klimovich M. V. The method of describing the saturation line on the basis of apparent heat of vaporization data and the Clapeyron-Clausius equation. *Journal International Academy* of *Refrigeration*. 2017. No 2. P. 66–72. (in Russian)
- Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Rykov V. A., Popov P. V. The saturation pressure of technically important substances: Models and calculations for the critical region. *Vestnik MEI*. 2012. No 2. P. 34–43. (in Russian)
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Selina E. G., Kurova L. V. Method for calculating the density and heat of vaporization of carbon dioxide // Processes and Food Production Equipment. 2013. No 1. P. 13. (in Russian)
- Kuwabara S., Aoyama H., Sato H., Watanabe K. Vapor-liquid coexistence curves in the critical region and the critical temperatures and densities of difluoromethane and pentafluoroethane. J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. No 1. P. 112–116.
- Ryabusheva T. I. Research of isochoric heat capacity of refrigerants. Dissertation PhD. Leningrad: LTIKHP, 1979. 189 p. (in Russian)
- Rykov V. A., Varfolomeeva G. B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis. *Journal of Engineering Physics*. 1985. V. 48. No 3. P. 341–345.
- Rykov V. A. Method of constructing a single equation of state satisfying the requirements of the scaling hypothesis. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1985. V. 48. P. 476–481.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A new variant of a scaling hypothesis and a fundamental equation of state based on it. J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012118.
- Rykov V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V. Method of constructing a fundamental equation of state based on a scaling hypothesis. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. P. 012334.
- Ma Sh. Modern theory of critical phenomena. Moscow: Mir, 1980. 298 p.
- 24. Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. A Nonparametric Scaling Equation of State, Developed on the Basis of the Migdal»s Phenomenological Theory and Benedek»s Hypothesis. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, Vol. 90, No. 7, pp. 1493– 1495.
- 25. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF6).
  II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along coexistence curve. *J. Chem. Thermodyn.* 2002.
  V. 34. P. 735–754.
- 26. Rykov, V. A. Analysis of Regularities of Change of Substance Thermodynamic Properties in a Wide Range of State Parameters Including the Critical Point Neighborhood and

ки и метастабильную область // Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. — Л.: ЛТИХП, 1988. 275 с.

- 27. Рыков С. В., Кудрявцев Д. А., Рыков В. А. Новое уравнение линии фазового равновесия R32 // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 2. С. 27–29.
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F. Analysis of the saturation line on the basis of Clapeyron-Clausius and Gibbs-Duhem equations // J. Phys.: Conf. Ser. 2018 in press.
- Шишаков В. В. Комбинированные скейлинговые модели для инженерных расчетов термодинамических свойств на линии насыщения // Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 2014. 229 с.
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E. Scaling Migdal model and a nonparametric equation of state for argon // J. Phys.: Conf. Ser. 2018 in press.

#### Сведения об авторах

#### Рыков Сергей Владимирович

к. т. н., доцент факультета низкотемпературной энергетики Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул.

Ломоносова, 9, togg1@yandex.ru

#### Кудрявцева Ирина Владимировна

к. т. н., доцент факультета систем управления и робототехники Университета ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, togg1@yandex.ru

#### Рыков Владимир Алексеевич

д. т. н., профессор, доцент факультета низкотемпературной энергетики Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, togg1@yandex.ru

Metastable Region. PhD thesis. Leningrad: Leningrad Institute of Refrigeration Industry. 1988. 275 p. (in Russian)

- Rykov S. V., Kudryavtsev D. A., Rykov V. A. The new equation of the phase equilibrium line of R32. *Scientific and Technical Bulletin of Povolzhie*. 2015. No 2. P. 27–29. (in Russian)
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F. Analysis of the saturation line on the basis of Clapeyron-Clausius and Gibbs-Duhem equations. *J. Phys.: Conf. Ser.* in press.
- 29. Shishakov V. V. Combined scaling models for engineering calculations of thermodynamic properties on the saturation curve: PhD thesis. Moscow: MPEI, 2014. 229 p. (in Russian)
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E. Scaling Migdal model and a nonparametric equation of state for argon. J. Phys.: Conf. Ser. 2018. in press.

#### Information about authors

#### Rykov Sergey Vladimirovich

Ph. D., associate professor of Faculty of Cryogenic Engineering of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, togg1@yandex.ru

#### Kudryavtseva Irina Vladimirovna

Ph. D., associate professor of department of Faculty of Control Systems and Robotics of ITMO University, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 197101 Russia, togg1@yandex.ru

#### **Rykov Vladimir Alekseyevich**

D. Sc., professor, associate professor of Faculty of Cryogenic Engineering of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, togg1@yandex.ru



# Международная академия холода объявляет конкурсный прием

### 25 апреля 2019 г. состоится 26-е Общее годичное собрание MAX

Согласно Уставу, право выдвижения предоставляется: президиумам национальных и региональных отделений МАХ, международным организациям, высшим учебным заведениям, ученым и специалистам. Кандидаты представляют в Секретариат МАХ следующие документы:

Для индивидуальных членов:

- заявление на имя Президента МАХ академика А.В. БАРАНЕНКО об участии в конкурсе с указанием: искомого академического звания и секции МАХ; места работы и занимаемой должности; гражданства; даты рождения (число, месяц, год); служебного и домашнего адресов; телефона, факса (с кодом страны и города), е-mail и сайта организации;
- ходатайство о приеме от члена МАХ или других Академий (форма произвольная); три фотографии размером 3×4 см;
- краткая информация о научно-производственной деятельности кандидата, перечень основных научных трудов, предполагаемое направление личного участия в деятельности MAX.

#### <u>Для юридических лиц (коллективные члены):</u>

- заявление руководителя организации на имя Президента МАХ академика А.В. БАРАНЕНКО с просьбой о вступлении;
- краткая характеристика основных направлений деятельности организации;
- почтовый адрес, телефон, факс, e-mail и сайт организации.

Документы принимаются до 31 марта 2019 г., отправляются по почте (с пометкой «На конкурс») или доставляются непосредственно по адресу: 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, оф. 21126, главному ученому секретарю МАХ Лаптеву Ю.А.