

УДК 536.71

# Непараметрическое уравнение состояния, разработанное на основе феноменологической теории критической точки с использованием теории подобия

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА,  
д-р техн. наук В. А. РЫКОВ, А. В. СВЕРДЛОВ

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

Университет ИТМО

*Рассмотрен один из вариантов построения масштабного уравнения состояния с помощью феноменологической теории Мигдала А. А. В рамках данного варианта рассмотрена гипотеза о связи критических индексов  $\beta$  и  $\gamma$  равенством  $\gamma=4\beta$ , в дополнение к равенствам Гриффитса:  $2-\alpha=\beta\delta+\beta$  и  $\gamma=\beta\delta-\beta$ . Предложен вариант построения масштабного уравнения с использованием соотношения подобия между моделью решеточного газа и реальной жидкостью. Это позволило уменьшить число индивидуальных параметров масштабной функции до одного. Предложенный подход апробирован на примере построения масштабного уравнения аргона. Проведен сравнительный анализ с масштабными уравнениями состояния аргона, где критические индексы задаются в соответствии с равенствами Гриффитса и условием  $\gamma=3\beta$ , обоснованным Бондаревым В. Н. в рамках статистической теории критической точки.*

**Ключевые слова:** критические индексы, решеточный газ, соотношения подобия, масштабная функция, феноменологическая теория Мигдала, линейная модель.

## Информация о статье:

Поступила в редакцию 05.09.2019, принята к печати 10.04.2020

DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-2-79-85

Язык статьи — русский

## Для цитирования:

Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Сverdlov А. В. Непараметрическое уравнение состояния, разработанное на основе феноменологической теории критической точки с использованием теории подобия // Вестник Международной академии холода. 2020. № 2. С. 79–85.

## Nonparametric equation of state on the basis of the phenomenological theory of a critical point with the use of similarity theory

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

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

ITMO University

*One of the options for constructing a scaled equation with the use of Migdal's phenomenological theory is analyzed. In the framework of this option, the hypothesis of the relationship between critical indices  $\beta$  and equality  $\gamma$  is considered the equation  $\gamma=4\beta$ , in addition to Griffith's equalities:  $2-\alpha=\beta\delta+\beta$  and  $\gamma=\beta\delta-\beta$ . A variant of constructing a scale equation using the similarity relation between a lattice gas model and a real liquid is proposed. That allowed us to reduce the number of individual parameters of the scale function to one. The proposed approach is tested on the example of constructing the scale equation of argon. A comparative analysis is carried out with the scale equations of state of argon, where the critical indices are specified in accordance with the Griffith equalities and the condition  $\gamma=3\beta$  justified by Bondarev V. N. in the framework of the statistical theory of a critical point.*

**Keywords:** critical indices, lattice gas, similarity relations, scale function, Migdal's phenomenological theory, linear model.

## Article info:

Received 05/09/2019, accepted 10/04/2020

DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-2-79-85

Article in Russian

## For citation:

Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V. Nonparametric equation of state on the basis of the phenomenological theory of a critical point with the use of similarity theory. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2020. No 2. p. 79–85.

### Введение

При расчете равновесных свойств индивидуальных веществ, вблизи критической точки системы жидкость-пар, важным является, во-первых, насколько физически обоснована масштабная функция  $a(x)$  свободной энергии  $F$ , которая входит в сингулярную составляющую  $F_r$  масштабного уравнения состояния, во-вторых, значения критических индексов ( $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ ), которые входят в  $F_r$ . В настоящее время предпринято несколько попыток [1]–[14] построить уравнение состояния, в котором масштабная функция  $a(x)$  рассчитывается на основе масштабной функции  $h(x)$  химического потенциала  $\mu$  в координатах плотности  $\rho$  и абсолютной температуры  $T$ .

Одно из решений данной задачи может быть получено на основе следующего представления масштабной гипотезы:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\gamma+\beta)/\gamma} = \varphi_0 m + \varphi_2 m^2 + \varphi_4 m^4 + \dots + \varphi_{2i} m^{2i} + \dots, \quad (1)$$

где  $K_T$  — коэффициент изотермической сжимаемости;  $\Delta\mu = \rho_c / p_c [\mu(\rho, T) - \mu_s(T)]$  — сингулярная составляющая химического потенциала;  $\mu_s(T)$  — значение химического потенциала на линии насыщения при температуре  $T$ ;  $\varphi_0$  и  $\varphi_{2i}$  — постоянные;  $i \in N$ ;  $\rho_c$  и  $p_c$  — критические плотность и давление, соответственно.

Частным случаем выражения (1) является зависимость:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\gamma+\beta)/\gamma} = \varphi_0 m + \varphi_{2i} m^{2i}. \quad (2)$$

Значение переменной  $m$  в уравнениях (1) и (2) определяется на основе зависимости [15, 16]:

$$m = \Delta\rho \cdot K_T^{1/\beta}, \quad (3)$$

где  $\Delta\rho = \rho / \rho_c - 1$ .

Как показано в работе [1], для того, чтобы перейти в (1) к переменным  $\rho - T$ , можно воспользоваться гипотезой Бенедика [17] и следующим представлением функции  $K_T$  [10]:

$$K_T = A \left( \tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta} \right)^{-\gamma} = A |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} (x + x_1)^{-\gamma}, \quad (4)$$

где  $\tau = T/T_c - 1$ ;  $x_1$  и  $A$  — постоянные;  $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ .

Из выражений (2)–(4) непосредственно следует масштабное уравнение состояния Вайдома [15]:

$$\Delta\mu = \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} h(x), \quad (5)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — постоянные коэффициенты; функция  $h(x)$  имеет вид:

$$h(x) = \left[ A_1 (x + x_1)^\gamma + A_2 (x + x_1)^{\gamma-2\beta+\beta} \right]. \quad (6)$$

Если в (6) выбрать значение критических индексов с использованием равенств Гриффитса:

$$\alpha = 2 - \beta\delta - \beta \text{ и } \gamma = \beta\delta - \beta, \quad (7)$$

и дополнительного условия

$$\gamma = (2i - 1)\beta, \quad (8)$$

то имеем  $\delta = 2i$ , а масштабная функция (5) сводится к масштабной функции, разработанной Безверхим П. П. и др. [8]:

$$h(x) = A_1 \left[ (x + x_1)^\gamma - (x_1 - x_0)^\gamma \right], \quad (9)$$

где  $x_0$  — значение  $x$  на линии насыщения.

В работах [18, 19] на основе анализа интегральных уравнений для корреляционных функций рассчитаны так называемые «неклассические» критические индексы:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1/8 = 0,125; \quad \beta = 3/8 = 0,375; \\ \gamma &= 9/8 = 1,125; \quad \delta = 4. \end{aligned} \quad (10)$$

Из (10) следует, что кроме равенств Гриффитса (7), критические индексы удовлетворяют дополнительному условию:

$$\gamma = 3\beta. \quad (11)$$

Зависимость (11) согласуется с дополнительным условием (8),  $i=2$ . Условие (8) получено непосредственно из уравнения (1), которое не удовлетворяет классической феноменологической теории Мигдала А. А. [16]:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{\frac{\gamma+\beta}{\gamma}} = \varphi_1 m + \varphi_3 m^3 + \varphi_5 m^5 + \dots \quad (12)$$

Кроме того, значение  $\delta=4$  существенно отличается от следующего из масштабной теории [15] значения  $\delta=4,815$ , с которым лучше согласуется  $\delta=5$ .

В свете выше изложенного на данный момент представляет научный интерес решение следующих задач:

— метод построения физически обоснованного уравнения (5), (9) на основе (12) при условии  $\delta=5$ ;

— сравнительный анализ уравнений состояния, рассчитанных, во-первых, на основе масштабной функции (9) при различных значениях критических индексов, включая набор критических индексов (10), и, во-вторых, масштабной функции  $h(x)$ , рассчитанной на основе зависимости (12).

### Теория метода

Наложим на коэффициенты  $\varphi_i$  уравнения (12) следующее условие  $\varphi_1 \neq 0$ ,  $\varphi_5 \neq 0$  и  $\varphi_3 = 0$  [1]. Тогда (12) сводится к уравнению [1]:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\gamma+\beta)/\gamma} = \varphi_1 m + \varphi_5 m^5. \quad (13)$$

Подставим выражения (3) и (4) в зависимость (13) и в результате, после ряда алгебраических преобразований, получим:

$$\Delta\mu = \Delta\rho \cdot |\Delta\rho|^{\delta-1} \left[ A_1 (x + x_1)^\gamma + A_2 (x + x_1)^{\gamma-4\beta} \right]. \quad (14)$$

Наложим на критические индексы  $\beta$  и  $\gamma$  дополнительное условие:

$$\gamma = 4\beta. \quad (15)$$

Приведем (14) к виду (5) с масштабной функцией (9), а на основе равенств (7) получим следующие выражения для критических индексов:

$$\delta = 5, \quad \alpha = 2 - 6\beta. \quad (16)$$

Параметры и коэффициенты (9) найдем на основе масштабной функции  $h_1(x)$ , линейной модели [20]:

$$h_1(x) = \frac{a_0}{k} \frac{1 - \theta^2}{(k|\theta|)^{\delta-1}}, \quad (17)$$

где  $\theta$  — «угловая» переменная;  $k = (b^2 - 1)^\beta / x_0^\beta$ ;  $a_0$  — «индивидуальная» постоянная, характеризующая данное

вещество;  $b$  — параметр, значение которого определяется только критическими индексами:

$$b = \sqrt{(\delta-3)(\delta-1)^{-1}(1-2\beta)^{-1}}. \quad (18)$$

Заметим, что в рамках ЛМ равенства  $\theta=0$ ,  $|\theta|=1$  и  $|\theta|=b^{-1}$  — это соответственно уравнения критической изохоры,  $\Delta\rho=0$ , линии насыщения,  $x=-x_0$ , и критической изотермы,  $\tau=0$ .

Воспользуемся тем, что на критической изохоре имеет место равенство:

$$h(x \rightarrow \infty) = h_l(\theta=0), \quad (19)$$

и получим выражение для функции  $h(x)$  в виде:

$$h(x) = \frac{a_0 x_0^\gamma}{k} \left[ (\varphi + \varphi_1)^\gamma - (\varphi_1 - 1)^\gamma \right], \quad (20)$$

где  $\varphi = x/x_0$  и  $\varphi_1 = x_1/x_0$ .

Значение параметра  $\varphi_1$  в (20) определим на основе равенства [14]:

$$h(x=0) = h_l(\theta = \pm 1/b). \quad (21)$$

Заметим, что равенство (21) выполняется в каждой точке критической изотермы.

В результате получим уравнение:

$$(\varphi_1)^\gamma - (\varphi_1 - 1)^\gamma = b^{\delta-3} (b^2 - 1)^{1-\gamma}. \quad (22)$$

Из выражений (18) и (22) непосредственно следует, что параметр  $\varphi_1$  является универсальным, так как его значение определяется только значениями критических индексов  $\gamma$  и  $\delta$ . Например, если критические индексы  $\gamma$  и  $\delta$  принимают, соответственно, значения  $\delta=5$  и  $\gamma=1,276$ , а критические индексы  $\beta$  и  $\alpha$  определяются равенствами (7), то решение нелинейного уравнения (22) дает нам искоемое значение  $\varphi_1$ :  $\varphi_1=2,712473572939$ .

### Термическое и калорическое уравнения состояния аргона

На основе (5), (20) и формул  $\mu = (\partial F / \partial \rho)_T$  и  $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$ , приходим к следующему термическому уравнению:

$$\pi = 1 + c_0 \cdot \tau - c_1 \cdot \tau^2 + \omega \Delta\rho \cdot |\Delta\rho|^{\delta-1} h(x) - |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x). \quad (23)$$

Здесь  $F$  — свободная энергия Гельмгольца;  $\omega = \rho/\rho_c$ ;  $a(x)$  — функция, связанная с функцией  $h(x)$  дифференциальным уравнением [20]:

$$h(x) = (\delta+1)a(x) + \frac{x}{\beta} a'(x). \quad (24)$$

Масштабная функция  $a(x)$ , найденная на основе (20) и (24), имеет следующий вид:

$$a(x) = -\frac{a_0 \beta}{k \cdot x_1^{2\beta}} |\Delta\rho|^{\delta+1} \left[ (x+x_1)^{2-\alpha} \left( \frac{1}{2-\alpha} + S_1 \right) - (x_1-x_0)^\gamma \right], \quad (25)$$

где

$$S_1 = \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{(2\beta-1) \dots (2\beta-n)}{n! (2-\alpha-n)} \left( \frac{x}{x+x_1} \right)^n. \quad (26)$$

Для расчета изохорной теплоемкости  $C_V$  воспользуемся известными термодинамическими равенствами  $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$  и  $F = \int [p(\rho, T) / \rho^2] d\rho$ . В результате получим:

$$\frac{\rho T_c^2}{p_c T} C_V = -|\Delta\rho|^{-\frac{\alpha}{\beta}} \cdot a''(x) - 2c_1 - \omega (2 \cdot b_2 + 6 \cdot b_3 \cdot \tau + 12 \cdot b_4 \cdot \tau^2), \quad (27)$$

где

$$a''(x) = \frac{a_0 \gamma (\gamma-1) \beta}{k x_1^{2\beta}} (x+x_1)^{-\alpha} \left( \frac{1}{\alpha} + S_2 \right), \quad (28)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{(2\beta-1) \dots (2\beta-n)}{n! (\alpha+n)} (-1)^n \left( \frac{x}{x+x_1} \right)^n. \quad (29)$$

Мы выбрали значение индекса  $\beta$ , в соответствии с рекомендациями работы [21],  $\beta=0,319$ . Остальные критические индексы рассчитаны на основе равенств (7) и (16). Таким образом, мы получили следующий набор критических индексов:

$$\delta=5; \alpha=0,086; \beta=0,319; \gamma=1,276. \quad (30)$$

Остальные параметры уравнения (22) найдены на базе данных [22]–[26]:

$$\begin{aligned} c_0 &= 6,084838347525; c_1 = 16,455785348427; \\ a_0 &= 17,465397290861; b_2 = -3,6674397204859; \\ b_3 &= -6,0966232247488; b_4 = 10,062389441665; \\ x_0 &= 0,3039055901227; \varphi_1 = 2,712473572939; N = 10; \\ T_c &= 150,66 \text{ К}; p_c = 4,8634 \text{ МПа}; \rho_c = 535,1 \text{ кг/м}^3, N = 10. \end{aligned}$$

В дальнейшем будем называть уравнение (23) с масштабной функцией (25) и критическими индексами (9) и (30) соответственно моделями  $A$  и  $B$ .

Для сравнения, мы рассчитали параметры уравнения (23) для модели  $A$  (критические индексы (9)). В результате получили следующие значения параметров (23):

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 2,7124736142329; c_0 = 6,084838347525; \\ c_1 &= 10,540093381281; a_0 = 19,170513544934; \\ b_2 &= -4,6920489260708; b_3 = -4,1461319239525; \\ b_4 &= 7,2412435888117; x_0 = 0,12; \varphi_1 = 2,7124736142329. \end{aligned}$$

Остальные значения параметров модели  $A$  такие же, как и в случае модели  $B$ .

### Использование теории подобия при построении масштабного уравнения

Кроме этого моделей  $A$  и  $B$  мы исследовали модель  $C$ , также основанную на уравнении (23), (25). Принципиальное отличие модели  $C$  от модели  $B$  заключается в том, что амплитуда  $a_0$  в модели  $C$  (модель решеточного газа) находится из соотношения, впервые предложенного в работе [21]:

$$a_0 = \left[ \frac{k}{A_0 + B_0 Z_c} \right]^\delta = a_r, \quad (31)$$

где  $Z_c = p_c / (R p_c T_c)$  — критическая сжимаемость;  $R$  — газовая постоянная;  $a_r$  — параметр модели, учитывающей асимметрию реальной жидкости относительно  $\rho = \rho_c$ .

Мы выбрали значения коэффициентов  $A_0$  и  $B_0$  на основе обработки графической информации, представленной в [21]:  $A_0=1,274$ ,  $B_0=-2,327$ . Для аргона  $Z_c=0,2898456$  [9].

Для модели  $C$  мы нашли следующие параметры:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 2,7124736142329; c_0 = 6,084838347525; \\ c_1 &= 17,604728073214; b_2 = -3,5538123396607; \\ b_3 &= -8,3432228586020; b_4 = 14,549836569399. \end{aligned}$$

Параметр  $a_0$  рассчитан на основе уравнения (31),  $a_0 = 18.5330438367067$ , а остальные параметры (23), (24) и (26), (27) приняты такими же, как и в модели  $A$ .

Использование выражения (31), позволяет уменьшить число индивидуальных параметров масштабной функции (25). Теперь для расчета функции (25) надо рассчитать только один индивидуальный параметр,  $x_0$ , который находится из данных о плотности насыщенного пара  $\rho^-$  и насыщенной жидкости  $\rho^+$ .

### Результаты расчетов

Для анализа полученных результатов мы использовали относительные погрешности  $\delta p = (p^{(1)} - p^{(e)}) / p^{(e)} \cdot 100\%$ ,  $\delta C_V = (C_V^{(1)} - C_V^{(e)}) / C_V^{(e)} \cdot 100\%$ ,  $\delta \rho^- = (\rho^{(-)} - \rho^{(e)}) / \rho^{(e)} \cdot 100\%$  и  $\delta \rho^+ = (\rho^{(+)} - \rho^{(e)}) / \rho^{(e)} \cdot 100\%$ . Индекс (e) в приведенных зависимостях обозначает опытные данные из опорного массива [22]–[26]; верхние индексы: (1), (+) и (–), обозначают соответствующие расчетные данные, полученные на основе (23), (27).

На рис. 1 и 2 представлены расчеты только по модели  $B$ , а на рис. 3 и 4 представлены расчеты для моделей  $A$ ,  $B$ , и  $C$ .

Изохорная теплоемкость  $C_V$  и давление  $p$  в однофазной области, а также давление  $p_s$  на линии упругости, рассчитанные на основе уравнений (23) и (27), описываются на основе модели  $B$ , в основном, в пределах неопределенности экспериментальных данных [22]–[26] (см. рис. 1–4).

Причем в случае модели  $B$  и термические данные [22] (рис. 1) и экспериментальные данные о  $C_V$  [23, 24] (рис. 2) удовлетворительно передаются не только в рабочей области уравнения состояния (23), которая ограничена асимптотической окрестностью критической точки и к которой относятся изотермы 153,15 К; 150,65 К; 151,65 К в диапазоне плотностей от  $\rho = 0,35$  г/см<sup>3</sup> до  $\rho = 0,65$  г/см<sup>3</sup>, но и при температурах  $T > 153$  К, существенно выходящих за границу рабочей области уравнения (23). Относительная неопределенность  $\delta p_s$  расчета давления  $p_s$  насыщенного пара по модели  $B$  лежит в пределах 0,1% в диапазоне плотностей  $0,35 \leq \rho \leq 0,72$  г/см<sup>3</sup>.

Неопределенность расчета плотности на линии насыщения в рамках моделей  $B$  и  $C$  существенно ниже, чем выполненные в рамках модели  $A$ . Причем это относится как к паровой ветви линии насыщения (рис. 3), так и к жидкостной ветви (рис. 4).

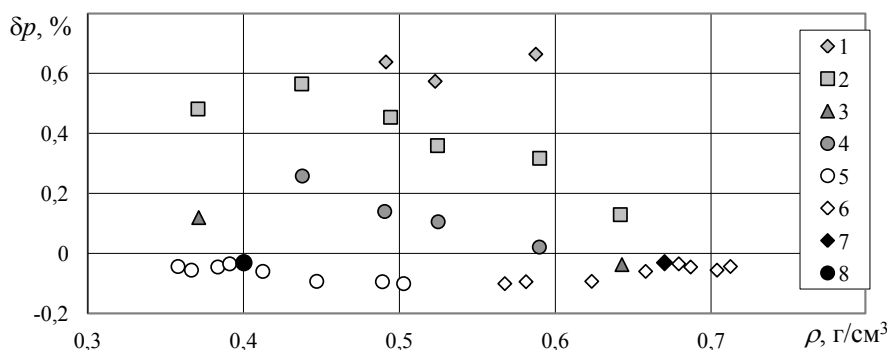


Рис. 1. Отклонения  $\delta p = (p^{(1)} - p^{(e)}) / p^{(e)} \cdot 100\%$  значений давления  $p^{(1)}$  аргона, рассчитанных по уравнению (23) с критическими индексами (30), модель  $B$ , от экспериментальных значений давления  $p^{(e)} = p^{(o)}$  [22, 25, 26] в однофазной области на изотермах: 1 — 158,15 К; 2 — 153,15 К; 3 — 150,65 К; 4 — 151,65 К, и  $p^{(e)} = p^{(s)}$  на линии фазового равновесия: 5, 7 — паровая ветвь; 6, 8 — жидкостная ветвь; 5, 6 — [25]; 7, 8 — [26]

Fig. 1. Deviations  $\delta p = (p^{(1)} - p^{(e)}) / p^{(e)} \cdot 100\%$  of pressure values  $p^{(1)}$  calculated by the equation (23) with critical indices (30), model  $B$ , from experimental pressure values  $p^{(e)} = p^{(o)}$  [22, 25, 26] in single-phase area on isotherms: 1 — 158.15 K; 2 — 153.15 K; 3 — 150.65 K; 4 — 151.65 K, and  $p^{(e)} = p^{(s)}$  on the line of phase equilibrium: 5, 7 — vapor branch; 6, 8 — liquid branch; 5, 6 — [25]; 7, 8 — [26]

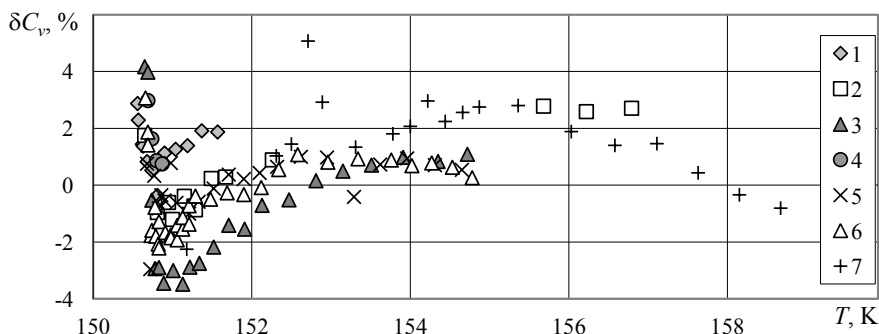


Рис. 2. Зависимость  $\delta C_V = (C_V^{(1)} - C_V^{(e)}) / C_V^{(e)} \cdot 100\%$ , полученная для модели  $B$ , как функция температуры  $T$  на шести изохомах аргона, приведенных в работе [23] в интервале от 0,4576 г/см<sup>3</sup> до 0,5655 г/см<sup>3</sup>, и на одной изоchoре из работы [24]: 7—0,531 г/см<sup>3</sup>

Fig. 2. Dependence  $\delta C_V = (C_V^{(1)} - C_V^{(e)}) / C_V^{(e)} \cdot 100\%$  obtained for the model  $B$  as a function of temperature  $T$  on six isochores from [23] in the interval of form 0.4576 g/sm<sup>3</sup> to 0.5655 g/sm<sup>3</sup>, and on one isochore from [24]: 7—0.531 g/sm<sup>3</sup>

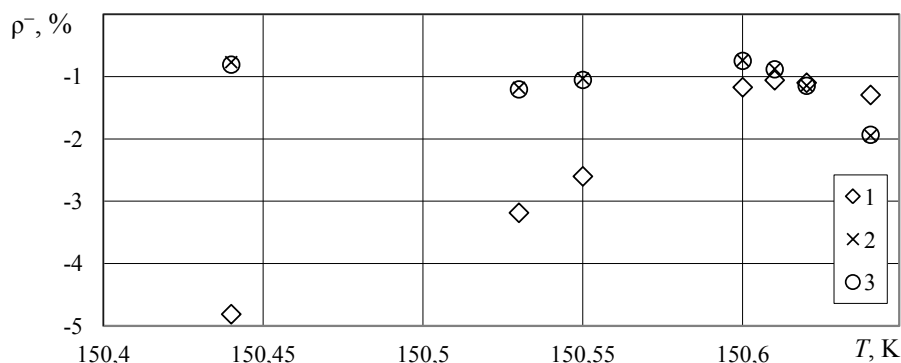


Рис. 3. Значения  $\delta\rho^-$ , где плотности  $\rho^-$  рассчитаны по уравнению (23) для следующих моделей: 1 — модель A (10), 2 — модель C (30), (31), 3 — модель B (30), а плотности  $\rho^{(e)}$  соответствуют паровой ветви ( $\rho^- < \rho_c$ ) линии насыщения аргона [23]

Fig. 3. The values of  $\delta\rho^-$ , where densities  $\rho^-$  are calculated by the equation (23) for the following models: 1 — model A (10), 2 — model C (30), (31), 3 — model B (30), and densities  $\rho^{(e)}$  correspond to the vapor branch ( $\rho^- < \rho_c$ ) of argon saturation line [23]

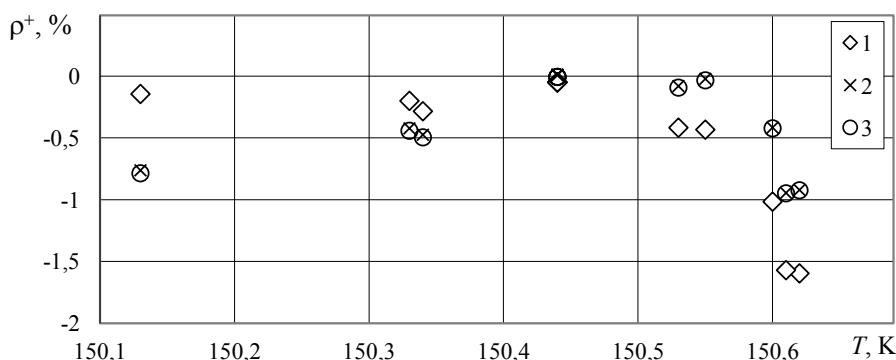


Рис. 4. Значения  $\delta\rho^+$ , где  $\rho^+$  рассчитаны по уравнению (23) для следующих моделей: 1 — модель A (10), 2 — модель C (30), (31), 3 — модель B (30), а плотности  $\rho^{(e)}$  соответствуют жидкостной ветви ( $\rho^+ > \rho_c$ ) линии насыщения аргона [23]

Fig. 4. The values of  $\delta\rho^+$ , where  $\rho^+$  are calculated by the equation (23) for the following models: 1 — model A (10), 2 — model C (30), (31), 3 — model B (30), and densities  $\rho^{(e)}$  correspond to the liquid branch ( $\rho^+ > \rho_c$ ) of saturation line [23]

Изохорная теплоемкость аргона передается в рамках модели A с заметно большей неопределенностью, чем модели B и C. Так максимальное отклонение  $\delta C_V$ , рассчитанное по модели A, составляет 6,8%, соответственно. В то же время, значения неопределенностей  $\delta C_V$ , рассчитанные:

— в рамках модели B, не превосходят 4% и 5,1% от данных [23] и [24], соответственно;

— в рамках модели C имеем  $|\delta C_V| \leq 5,1\%$  и  $|\delta C_V| \leq 5,9\%$  для [23] и [24], соответственно.

## Выводы

В результате исследования установлено, что:

— масштабную функцию (1) в переменных плотность — температура можно вывести в рамках подхода, предложенного в работе [1] при выполнении условия (15);

— функция  $h(x)$  (20) непосредственно следует из феноменологической теории [16] при значениях критических индексов  $\delta=5$  и  $\alpha=2-6\beta$ ;

— уравнение состояния скейлингового вида (23) с функцией  $a(x)$  (25) в пределах неопределенности опытных данных [22]–[26] описывает термодинамическую

поверхность вблизи критической точки системы жидкость — пар;

— использование обобщенной зависимости (31) позволяет, во-первых, уменьшить число подгоночных параметров масштабного уравнения (5), (14), во-вторых, использовать предложенный нами подход для построения масштабных уравнений веществ, малоизученных (в термодинамическом отношении) в окрестности критической точки.

## Заключение

Уравнение состояния (23) с масштабной функцией (25) качественно верно ведет себя вне асимптотической окрестности критической точки. Поэтому функцию (25) с критическим индексом  $\delta=5$  можно рекомендовать использовать при построении не только масштабных, но и фундаментальных уравнений состояния индивидуальных веществ (например, R1234yf [5], R218 [27, 28, 33], Ar [13, 29], R32 [30], SF<sub>6</sub> [3, 31], CO<sub>2</sub> [2, 32]), удовлетворяющих масштабной гипотезе критической точки.

## Литература

## References

1. 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 // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. No. 7. P. 1493–1495.
2. Kaplun A. B., Meshalkin A. B., Bezverkhy P. P., Martynets V. G. Calculation of CO<sub>2</sub> thermodynamic properties using the new combined equation of state with a small number of adjustable constants // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia* (June 26–30, 2017, Novosibirsk, Russia): Abstracts. P. 121.
3. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Бондарев В. Н. Неклассические критические индексы в статистической теории жидкостей и уравнение состояния с регулярными и масштабными членами // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. № 4. С. 574–580.
4. Rizi A., Abbaci A. Thermodynamic Equation of State for the Critical Region of Argon // *J. Mol. Liq.* 2012. V. 171. P. 64–70.
5. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012013.
6. Martynov G. A. Scaling law and equation of state of fluids in neighborhood of the critical point // *Dokl. Akad. Nauk*. 2001. V. 378, No 2. P. 173–175.
7. Мартынов Г. А. Флуктуационная теория жидкостей // *Теплофизика высоких температур*. 2018. Т. 56, № 3. С. 353–364.
8. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Матизен Э. В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания критического поведения жидкости // *ТВТ*. 2007. Т. 45, № 4. С. 510–517.
9. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method for constructing fundamental equation of state that satisfies the scaling theory and applicable for substances insufficiently explored in the critical point vicinity // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012014.
10. Рыков С. В., Кудрявцева И. В. Непараметрическое масштабное уравнение и феноменологическая теория критических явлений // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 9–8. С. 1687–1692.
11. Рыков А. В., Кудрявцева И. В., Рыков С. В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов // *Холодильная техника и кондиционирование*. 2013. № 2. С. 7.
12. Рыков В. А., Варфоломеева Г. Б. Методика определения структуры форм свободной энергии, удовлетворяющих требованиям масштабной гипотезы // *ИФЖ*. 1985. Т. 48, № 3. С. 455–461.
13. Рыков В. А. Метод построения единого уравнения состояния, удовлетворяющего требованиям масштабной гипотезы // *ИФЖ*. 1985. Т. 48, № 4. С. 642–648.
14. 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.* 2019. V. 1147. P. 012018.
15. Киселев С. Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: Изд-во ИВТАН. 1989. № 2 (76). 150 с.
16. Migdal A. A. Уравнение состояния вблизи критической точки // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 62, № 4. С. 1559–1573.
17. Benedek G. B. Polarization Matiere et Rayonnement, Livre de Jubile en l'Honneur du Professeur A. Kastler // Paris: Presses Universitaires de Paris. 1968. P. 71.
1. 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. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. No. 7. P. 1493–1495.
2. Kaplun A. B., Meshalkin A. B., Bezverkhy P. P., Martynets V. G. Calculation of CO<sub>2</sub> thermodynamic properties using the new combined equation of state with a small number of adjustable constants. *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia* (June 26–30, 2017, Novosibirsk, Russia): Abstracts. P. 121.
3. Bezverkhy, P. P., Martynets, V. G., Bondarev, V. N. Nonclassical critical indices in the statistical theory of liquids and equations of state with regular and scaling components. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. No 4. P. 566–572. (in Russian)
4. Rizi A., Abbaci A. Thermodynamic Equation of State for the Critical Region of Argon. *J. Mol. Liq.* 2012. V. 171. P. 64–70.
5. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012013.
6. Martynov G. A. Scaling law and equation of state of fluids in neighborhood of the critical point. *Dokl. Akad. Nauk*. 2001. V. 378, No 2. P. 173–175.
7. Martynov G. A. Fluctuation theory of liquids. *High Temp.* 2018. V. 56. No 3. P. 340–350. (in Russian)
8. Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Matizen E. V. Nonparametric scaling equation of state for description of critical behavior of liquid. *High Temp.* 2007. V. 45, No 4. P. 456–462. (in Russian)
9. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method for constructing fundamental equation of state that satisfies the scaling theory and applicable for substances insufficiently explored in the critical point vicinity. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012014.
10. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V. Nonparametric scale equation and phenomenological theory of critical phenomena. *Fundamental research*. 2014. No 9–8. P. 1687–1692. (in Russian)
11. Rykov A. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. A nonparametric scale equation of state that does not contain differential binomials. *Refrigeration and Air Conditioning*. 2013. No 2. P. 7. (in Russian)
12. Rykov V. A., Varfolomeeva G. B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1985. V. 48. No 3. P. 341–345.
13. 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. No 4. P. 476–481. (in Russian)
14. 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.* 2019. V. 1147. P. 012018.
15. Kiselev S. B. Scaling equation of state of individual substances and binary solutions in a wide neighborhood of the critical points. Reviews of the thermophysical properties of substances. *Moscow: Publishing house of Institute of high temperatures of the Academy of Sciences*. 1989. No 2 (76). 150 p. (in Russian)
16. Migdal A. A. Equation of State Near Critical Point. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1972. V. 62. No 4. P. 1559–1573. (in Russian)
17. Benedek G. B. Polarization Matiere et Rayonnement, Livre de Jubile en l'Honneur du Professeur A. Kastler. *Paris: Presses Universitaires de Paris*. 1968. P. 71.

18. Bondarev V. N. Ising-like criticality derived from the theory of fluids // *Phys. Rev. E*. 2008. V. 77. P. R050103.
19. Bondarev V. N. Critical scaling in the theory of real fluids // *Eur. Phys. J. B*. 2010. V. 77. P. 153–165.
20. Schofield P., Litster I. D., Ho I. T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23, № 19. P. 1098–1102.
21. Лысенков В. Ф., Рыков В. А. Связь параметров линейной модели решеточного газа и уравнения состояния реальной жидкости // *ТВТ*. 1991. Т. 29, № 6. С. 1236–1238.
22. Michels A., Levelt J. M., Wolkers G. I. Thermodynamic properties of Argon at temperatures between 0 °
18. Bondarev V. N. Ising-like criticality derived from the theory of fluids. *Phys. Rev. E*. 2008. V. 77. P. R050103.
19. Bondarev V. N. Critical scaling in the theory of real fluids. *Eur. Phys. J. B*. 2010. V. 77. P. 153–165.
20. Schofield P., Litster I. D., Ho I. T. Correlation between critical coefficients and critical exponents. *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. No 19. P. 1098–1102.
21. Lysenkov V. F., Rykov V. A. Relationship between the parameters of the linear lattice gas model and the equation of state of a real fluid. *High Temp.* 1991 V. 29. NO 6. P. 1236–1238. (in Russian)
22. Michels A., Levelt J. M., Wolkers G. I. Thermodynamic properties of Argon at temperatures between 0 °

### 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, 191002, 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

#### Свердлов Александр Викторович

Аспирант факультета низкотемпературной энергетики Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, togg1@yandex.ru

### Information about authors

#### Rykov Sergey V.

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

#### Kudryavtseva Irina V.

Ph.D., associate professor of department of Faculty of Control Systems and Robotics of ITMO University, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 191002 Russia, togg1@yandex.ru

#### Rykov Vladimir A.

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

#### Sverdlov Aleksandr V.

Graduate student of Faculty of Cryogenic Engineering of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, togg1@yandex.ru



<http://www.md-expo.ru>

19-я Международная выставка оборудования и технологий для молочного производства

## DairyTech | Dairy & Meat 2021

**26–29 января 2021 г.**

Международная выставка оборудования и технологий для животноводства, молочного и мясного производств «DairyTech | Dairy & Meat 2021» — это ведущее бизнес-мероприятие, демонстрирующее оборудование и технологии для агропромышленного производства полного цикла: от репродукции племенных животных, их выращивания, содержания и откорма до переработки и упаковки продукции животноводства: как для молочной индустрии, так и для мясной.

#### РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ:

- ❖ Оборудование и технологии для выращивания и содержания сельскохозяйственных животных;
- ❖ Оборудование и технологии для производства молока и молочной продукции;
- ❖ Оборудование для производства и розлива напитков.

#### Место проведения:

Россия, Москва, МВЦ «Крокус Экспо», павильон 1  
<http://www.crocus-expo.ru>

#### Организатор выставки: ITE Москва

+7 (499) 750-08-28, 750-08-30  
[md@ite-expo.ru](mailto:md@ite-expo.ru)  
[www.ite-expo.ru](http://www.ite-expo.ru)