

УДК 536.71

Метод построения уравнения состояния жидкости и газа, основанный на феноменологической теории Мигдала и гипотезе Бенедэка

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ¹, А. В. СВЕРДЛОВ¹, д-р техн. наук В. А. РЫКОВ¹,
канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА¹, канд. техн. наук Е. Е. УСТЮЖАНИН²

¹Университет ИТМО

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»

E-mail: togg1@yandex.ru

Предложен метод построения фундаментального уравнения состояния (ФУС) жидкости и газа, учитывающего особенности термодинамической поверхности в окрестности критической точки. Структура уравнения состояния выбрана в соответствии с новым представлением масштабной гипотезы в виде выражения для свободной энергии Гельмгольца $F = F_r + F_s$, где F_r — регулярная функция плотности ρ и температуры T ; $F_s = F_s(\rho, T, \delta, a(x))$ — сингулярная составляющая F , которая описывает в асимптотической окрестности критической точки поведение равновесных свойств жидкости в соответствии с масштабной теорией (МТ) критических явлений. Здесь δ — критический индекс критической изотермы; $a_0(x)$ — масштабная функция свободной энергии Кудрявцевой–Рыкова, которая разработана на основе феноменологической теории Мигдала, гипотезы Бенедэка и линейной модели Скофилда–Литстера–Хо; x — масштабная переменная. При расчете индивидуальных параметров масштабной функции $a_0(x)$ свободной энергии Гельмгольца используется соотношение теории подобия, связывающее параметры решеточного газа и реальной жидкости. На основе предложенного метода разработано уравнение состояния шестифтористой серы, которое в соответствии с МТ описывает поведение равновесных свойств SF_6 . Представлено сравнение экспериментальных p - p - T -данных, данных об изохорной теплоемкости и изобарной теплоемкости, значений плотности насыщенного пара и насыщенной жидкости с соответствующими данными, рассчитанными на основе разработанного ФУС SF_6 .

Ключевые слова: уравнение состояния, шестифтористая сера, критическая точка, гипотеза Бенедэка, теория подобия.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 27.02.2020, принята к печати 25.06.2020

DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-3-83-90

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Рыков С. В., Свердлов А. В., Рыков В. А., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е. Метод построения уравнения состояния жидкости и газа, основанный на феноменологической теории Мигдала и гипотезе Бенедэка // Вестник Международной академии холода. 2020. № 3. С. 83-90.

A method for constructing the equation of state of a liquid and gas based on the Migdal phenomenological theory and the Benedek hypothesis

Ph. D. S. V. RYKOV¹, A. V. SVERDLOV¹, D. Sc. V. A. RYKOV¹,

Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA¹, Ph. D. E. E. USTYUZHANIN²

¹ITMO University

²National Research University «Moscow Power Engineering Institute»

E-mail: togg1@yandex.ru

A method is proposed for constructing the fundamental equation of state (FEoS) of a liquid and gas that takes into account the features of a thermodynamic surface in the vicinity of a critical point. The structure of the equation of state is chosen in accordance with the new representation of the scale hypothesis in the form of an expression for the Helmholtz free energy $F = F_r + F_s$, where F_r is the regular function of density ρ and temperature T ; $F_s = F_s(\rho, T, \delta, a(x))$ is a singular component F that describes in the asymptotic neighborhood of the critical point the behavior of the equilibrium properties of the liquid in accordance with the scale theory (MT) of critical phenomena. Here δ is the critical index of the critical isotherm; $a_0(x)$ is the large-scale free-energy function of Kudryavtseva–Rykov, which is developed on the basis of Migdal's phenomenological theory, the Benedek hypothesis, and the Scofield–Lister–Ho linear model; x is a scale variable. When calculating the individual parameters of the Helmholtz free energy scale function $a_0(x)$, a similarity theory relation is used, which relates the lattice gas and the real fluid. Based on the proposed method, an equation of state for sulfur hexafluoride

has been developed, which, in accordance with MT, describes the behavior of equilibrium properties of the SF_6 . A comparison is made of experimental data, data on isochoric heat capacity and isobaric heat capacity, density values p - p - T of saturated steam and saturated liquid with the corresponding data calculated on the basis of the developed FEoS of SF_6 .

Keywords: equation of state, sulphur hexafluoride, critical point, Benedek hypothesis, dimensional analysis.

Article info:

Received 27/02/2020, accepted 25/06/2020

DOI: 10.17586/1606-4313-2020-19-3-83-90

Article in Russian

For citation:

Rykov S. V., Sverdlov A. V., Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E. A method for constructing the equation of state of a liquid and gas based on the Migdal phenomenological theory and the Benedek hypothesis. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2020. No 3. p. 83–90.

Введение

В последнее время все большее распространение получают методы построения уравнений состояния (УС), которые в той или иной мере учитывают поведение вещества вблизи критической точки на линии насыщения жидкости и пара. Причем эти УС можно условно разбить на две группы: группа А и группа Б.

К группе А мы относим уравнения [1]–[6], которые удовлетворяют гипотезе Бенедэка [7] и приводят к возникновению линии псевдокритических точек [8], положение которых на термодинамической поверхности определяется равенствами [9]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность; p — давление; T — абсолютная температура; S — энтропия.

Уравнения состояния [1]–[6] разработаны на основе нового представления масштабной гипотезы [10] и имеют следующую структуру:

$$F = F_r(\rho, T) + F_s(\rho, T, \delta, a(x)), \quad (2)$$

где $F_r(\rho, T)$ — регулярная составляющая свободной энергии Гельмгольца F ; $F_s(\rho, T, \delta, a(x))$ — сингулярная составляющая F ; $a(x)$ — масштабная функция; $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ — масштабная переменная; $\tau = T/T_c - 1$; $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$; β и δ — критические индексы.

Масштабная функция $a(x)$:

$$a(x) = A[(x + x_1)^{2-\alpha} - (x_1/x_2)(x + x_2)^{2-\alpha}] + B(x + x_3)^\gamma + C, \quad (3)$$

которую авторы работ [1]–[5] используют при построении фундаментальных уравнений R218 [1, 2], R32 [3], R1234yf [4] и аргона [5], не включает в свою структуру интегралов от дифференциальных биномов и этим выгодно отличается от УС [6]. Постоянный коэффициент C в функции (3) находится из равенства химических потенциалов $\mu^+ = \mu^-$, где μ^+ и μ^- — значения химического потенциала на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения, соответственно; α и γ — критические индексы; A , B и x_i ($i=1, 2, 3$) — постоянные параметры.

Масштабная функция химического потенциала $h(x)$:

$$h(x) = A[(x + x_1)^\gamma - (x_1 - x_0)^{4\beta}(x + x_1)^{\gamma-4\beta}], \quad (4)$$

разработана авторами [11] на основе феноменологической теории Мигдала [13] и гипотезы Бенедэка. Функция (4)

использована авторами [6] при построении масштабного уравнения состояния. Заметим, что уравнение состояния (2), построенное на основе масштабной функции Кудрявцевой–Рыкова (4) содержит в составляющей $F_s(\rho, T, \delta, a(x))$ интегралы от дифференциальных биномов.

К группе Б мы относим уравнения состояния [12]–[19], которые не удовлетворяют гипотезе Бенедэка и равенствам (2). В этой группе уравнений следует выделить масштабные уравнения состояния [12]–[14], разработанные на основе масштабной функции химического потенциала Безверхого–Мартынца–Матизена (БММ) [12, 13]:

$$h(x) = A[(x + x_1)^\gamma - (x_1 - x_0)^\gamma]. \quad (5)$$

Масштабные уравнения [12]–[14] удовлетворяют всем степенным законам МТ, описывающим поведение равновесных свойств в асимптотической окрестности критической точки. Заметим, что масштабное уравнение [14] разработано на основе (5) при $\gamma = 4\beta$ и $\delta = 5$ (при таких значениях критических индексов функция (4) вырождается в функцию (5)). В то же время широкодиапазонные уравнения состояния [15]–[18], разработанные на основе (5), удовлетворяют не всем степенным законам МТ. В частности, характер поведения коэффициента изотермической сжимаемости K_T и изобарной теплоемкости C_p в асимптотической окрестности критической точки определяется степенными зависимостями $K_T(\rho = \rho_c, T \rightarrow T_c) \sim \tau$ и $C_p(\rho = \rho_c, T \rightarrow T_c) \sim \tau$, в то же время, согласно МТ, $K_T(\rho = \rho_c, T \rightarrow T_c) \sim \tau^\gamma$ и $C_p(\rho = \rho_c, T \rightarrow T_c) \sim \tau^\gamma$.

Однако, уравнения состояния [15]–[17], разработанные на основе масштабной функции БММ, с высокой точностью описывают равновесные свойства диоксида углерода [17]. Поэтому представляет интерес задача по разработке широкодиапазонного уравнения состояния, структурно включающего масштабную функцию (4) и удовлетворяющее всем степенным законам МТ в асимптотической окрестности критической точки. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

Определение структуры фундаментального уравнения состояния

В работе [18] показано, что на основе (3) с помощью известного термодинамического соотношения $F = -\int S dT$ и гипотезы Бенедэка [7] можно построить фундаментальное уравнение состояния в следующем виде:

$$F(\rho, T) = F_{ig}(\rho, T) + F_{ost}(\rho, T) + F_s(\rho, T, \delta, a(x)), \quad (9)$$

где $F_{ig}(\rho, T)$ — идеально-газовая составляющая F ; $F_{ost}(\rho, T)$ — регулярная функция.

Нерегулярная составляющая F_s свободной энергии Гельмгольца в (9) имеет вид [18]:

$$F_s = \psi(\omega) |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x). \quad (10)$$

Здесь δ — критический индекс критической изотермы; $a(x)$ — масштабная функция свободной энергии Гельмгольца; $\omega = \rho / \rho_c$.

В данной работе используется масштабная функция $a(x)$, рассчитанная на основе функции $h(x)$ (4). Функции $a(x)$ и $h(x)$ связаны между собой уравнением:

$$h(x) = (\delta + 1)a(x) - \frac{x}{\beta} a'(x). \quad (11)$$

В результате решения дифференциального уравнения (11) (см., например, [8]) получим:

$$a(x) = \frac{u_0 \beta}{k \cdot x_1^{2\beta}} (x + x_1)^{2-\alpha} \left[\left(\frac{1}{2-\alpha} + \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{(2\beta-1) \dots (2\beta-n)}{n!(2-\alpha-n)} \left(\frac{x}{x+x_1} \right)^n \right) - \right. \\ \left. - \frac{(x_1 - x_0)^{4\beta}}{x_1^{4\beta}} \left(\frac{1}{2-\alpha} + \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{(6\beta-1) \dots (6\beta-n)}{n!(2-\alpha-n)} \left(\frac{x}{x+x_1} \right)^n \right) \right], \quad (12)$$

где u_0 — индивидуальный параметр вещества; $k = [(b-1)/x_0]^\beta$.

Регулярную составляющую ФУС (10) мы выбрали в соответствии с рекомендациями [5]:

$$F_{ost}(\rho, T) = RT\omega \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} C_{ij} \tau_i^j (\Delta\rho)^j, \quad (12)$$

где C_{ij} — коэффициенты, которые определяются на основе экспериментальных данных о равновесных свойствах исследуемого вещества; $\tau_i = T_c \cdot T^{-1} - 1$; R — газовая постоянная.

Фундаментальное уравнение состояния, разработанное на основе (1) с составляющей $F_s(\rho, T, \delta, a(x))$, включающей масштабные функции (3), (4) или (5), передает степенные законы МТ только в том случае, если выполняются следующие условия [19]:

$$\left(\partial \rho^n / \partial \rho^n \right)_T \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, \quad \left(\partial \rho / \partial \rho \right)_T \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} \sim o(\tau), \quad (13)$$

где $n = 1, 2, 3, 4$, o — символ Ландау [20].

Наш анализ показал, что проблемы в [15]–[17] при описании области критических состояний вещества связаны с тем, что предложенные в этих работах малопараметрические УС не удовлетворяют условиям (13). Поэтому, мы преобразовали (12) с учетом (13) и условия $p(\rho = \rho_c, T = T_c) = p_c$. В результате получили выражение для ФУС (9) в следующем виде:

$$F(\rho, T) = RT \left[F_{ig} + y_2 \omega + y_6 \omega \left(\frac{p_c}{T_c \rho_c R} - 0,2 \right) + \right. \\ \left. + \omega \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^6 C_{i,j} \tau_i^j \Delta\rho^j + D_1 \tau_i (\omega^2 - 3\omega) + D_2 \tau_i (\omega^3 - 2\omega^2) + \right. \\ \left. + D_3 (y_4 \omega - y_6 \omega) + t^{-1} \psi(\omega) |\Delta\rho|^{\delta+1} a_0(x) \right], \quad (14)$$

где p_c — критическое давление;

$$y_2 = 7,7/6 + 2,9/6 \cdot \Delta\rho - 1,1/6 \cdot \Delta\rho^2 + 0,05 \cdot \Delta\rho^3, \\ y_4 = 5 - 4\Delta\rho + 3\Delta\rho^2 - 2\Delta\rho^3 + \Delta\rho^4, \\ y_6 = 4 - 3\Delta\rho + 2\Delta\rho^2 - \Delta\rho^3 + \Delta\rho^5.$$

Кроссоверную функцию $\psi(\omega)$ мы выбрали в виде [2]:

$$\psi(\omega) = [(\Delta\omega)^2 - 1]^2. \quad (15)$$

При таком выборе кроссоверной функции выражение (14) обеспечивает, во-первых, переход УС в области малых плотностей и давлений в уравнение Клапейрона–Менделеева, а в окрестности критической точки выполнение степенных законов МТ [21].

Термическое уравнение состояния и изохорная теплоемкость

С целью вывести на основе (14) термическое уравнение состояния SF_6 и выражение для расчета изохорной теплоемкости мы задали идеально-газовую составляющую $F_{ig}(\rho, T)$ согласно результатам работы [22]:

$$F_{ig} = RT \left\{ \ln \omega + f_0 + \frac{g_1}{T} - (f_1 - 1) \ln T - \right. \\ \left. - \sum_{i=2}^6 \frac{f_i g_i}{T} + \sum_{i=2}^6 f_i \ln \left[\exp \left(\frac{g_i}{T} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (16)$$

Коэффициенты выражения (16) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (16)

Table 1

Coefficients for the equation (16)

i	f_i	g_i
0	1,8009691417	—
1	3,9837756784	3447,899076
2	2,2181851010	1114,38
3	−10,921337374	925,64
4	3,3102497939	499,26
5	17,5189671483	884,90
6	2,8903523803	1363,93

Согласно термодинамическому равенству $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$ и (14) термическое уравнение состояния имеет вид:

$$Z(\rho, T) = \frac{p(\rho, T)}{RT\rho} = 1 + y_1 \omega^2 + y_2 \omega + (y_3 \omega^2 + y_6 \omega) \left(\frac{p_c}{T_c \rho_c R} - 0,2 \right) + \\ + \omega \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^6 C_{i,j} \tau_i^j \Delta\rho^{j-1} (i\omega + \Delta\rho) + D_1 \omega \tau_i (2\omega - 3) + D_2 \omega^2 \tau_i (3\omega - 4) + \\ + D_3 \omega (y_3 \omega + y_4 - y_3 \omega - y_6) + \\ + \omega t^{-1} |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} \left[f(\omega) |\Delta\rho|^{1/\beta-1} \text{sign}(\Delta\rho) h_0(x) + f'(\omega) |\Delta\rho|^{1/\beta} a_0(x) \right], \quad (17)$$

где масштабные функции $h_0(x)$ и $a_0(x)$ выражениями (4) и (12).

Выражение для изохорной теплоемкости мы рассчитали на основе (14) и термодинамического равенства $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$:

$$C_V(T, \rho) = C_{v0}(T) - R \frac{\omega}{T^2} \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^6 C_{i,j} j(j-1) \tau_i^{j-2} \Delta\rho^j - \\ - R t \psi(\omega) \Delta\rho^{-\frac{\alpha}{\beta}} a_0''(x), \quad (18)$$

где $C_{v0}(T) = -T(\partial^2 F_{ig} / \partial T^2)_T$.

Таблица 2

Коэффициенты $C_{i,j}$ фундаментального уравнения состояния (14) при $j \in \{0;1;2\}$

Table 2

Coefficients $C_{i,j}$ of the fundamental equation of state (14) at $j \in \{0;1;2\}$

$C_{i,j}$		j		
		0	1	2
i	0	0	0	1,6477539932936
	1	0	0	-0,6202998501464
	2	0	0	-8,1353300872948
	3	0	-1,784773328546	3,6936552444821
	4	0	2,9728637459843	25,118153219254
	5	0	-2,4274046814654	-21,48078544712
	6	-0,19360407357632	-11,588414058539	-46,740155604234
	7	-0,0029533534785944	16,018248260674	57,200893323661
	8	0,19390626011565	17,056640932416	41,382475199841
	9	0,67897840240594	-44,198748537171	-73,776200967664
	10	-0,53690112875467	-2,19253723713	-10,027283954063
	11	-1,894376707391	77,495753066671	50,538810893431
	12	2,4395805689908	-52,337366016695	-11,476602492784
	13	1,2728373013915	-61,250299945223	-15,085818393056
	14	-4,0216681089629	97,10575468023	8,1480654183844
	15	1,418118548414	-10,489265817163	0
	16	2,4524166172095	-62,675871591011	-0,6741626274607
	17	-2,5549518160605	45,091313190143	0
	18	0,30479043338143	1,1369553033463	0,048450238922691
	19	0,86507082868738	-16,545098364442	0
	20	-0,61269722851571	9,3506216502468	0
	21	0,17490789403009	-2,3135867624933	0
	22	-0,019224723200644	0,22655784168231	-0,00038864110780734

Таблица 3

Коэффициенты $C_{i,3}$ и $C_{i,4}$ фундаментального уравнения состояния (14)

Table 3

Coefficients $C_{i,3}$ and $C_{i,4}$ of the fundamental equation of state (14)

$C_{i,j}$		j	
		3	4
i	0	-7,8037365164937	-11,944631078099
	1	11,833856529709	18,404752653442
	2	1,166902128991	21,421178962545
	3	-15,386931431056	-43,040976933457
	4	55,177417319405	26,31282119214
	5	-52,246351362278	-15,122015838273
	6	-91,646158455541	-49,903124725878
	7	145,3870329103	90,362668830188
	8	31,125798044813	-9,2663333272966
	9	-127,85622439571	-50,879383775267
	10	30,17320747445	24,698827392218
	11	38,6829762599	0,78772431059548
	12	-19,486763301427	-1,6195215242002
	13	0	0
	14	0,94357464951527	0

Критические индексы и критические параметры выбраны в соответствии с [21, 23]: $T_c = 223,555$ К; $p_c = 37,54981$ МПа; $\rho_c = 742,3$ кг/м³; $R = 44,221$ Дж/(К кг); $R_0 = 8314,51$ Дж/(К моль); $\alpha = 0,11$, и $\gamma = 1,24$.

При расчете параметра u_0 мы использовали соотношение теории подобия, предложенное авторами [24]:

$$u_0 = \left[\frac{k}{A_0 + B_0 Z_c} \right]^{\delta}, \quad (19)$$

где $A_0 = 1,274$ и $B_0 = -2,327$ [14]; $Z_c = p_c / (R\rho_c T_c)$.

Опорный массив опытных и расчетных данных [25]–[29], на базе которого определялись остальные коэффициенты и параметры (14), включает: p – ρ – T данные; p_s – ρ^s – T_s данные на линии фазового равновесия; информацию о C_v . На основе [25]–[29] рассчитаны значения $C_{i,j}$, представленные в табл. 2–4, и другие параметры (14): $u_0 = 6,699116597183179$; $D_1 = 0,72584109435301$; $D_2 = 0,96748869710277$; $D_3 = 0,0067565178500781$.

Уравнение состояния (17) описывает термические данные [25]–[28] с точностью, соответствующей опытной неопределенности этих данных на линии насыщения (рис. 1, 2), области низких температур (рис. 3), окрестности критической точки (рис. 4), области высоких температур и давлений (рис. 5). Данные о изохорной теплоемкости [29], уравнение (18) описывает в пределах экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 6). На основе выражений (17) и (18) мы численно, в пакете MathCad 15, рассчитали значения изобарной теплоемкости. Затем сравнили полученные результаты с опытными

Таблица 4
Коэффициенты $C_{i,5}$ и $C_{i,6}$ фундаментального уравнения состояния (14)

Table 4
Coefficients $C_{i,5}$ and $C_{i,6}$ of the fundamental equation of state (14)

$C_{i,j}$		j	
		5	6
i	0	-17,162775316795	1,1561550393097
	1	18,67800786479	-4,9065610741485
	2	37,961274042824	-0,058984044390502
	3	-46,524125116135	4,0628733050369
	4	-22,577752527572	-1,2451439309161
	5	34,850823915881	0
	6	2,1978709031829	0
	7	-8,1074111446242	0
	8	-0,44201590109611	0
	9	0,87415789500685	0

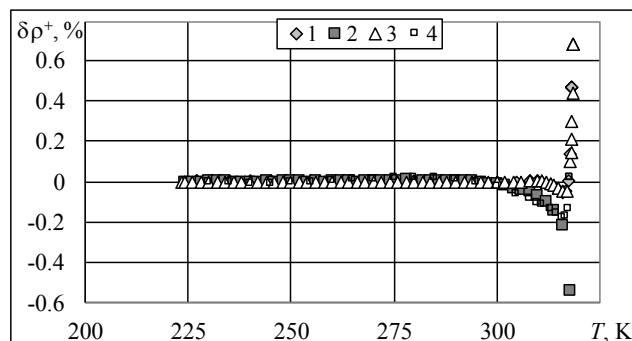


Рис. 2. Зависимость от температуры отклонений $\delta\rho = (1 - \rho_r^+ / \rho_e^+) \cdot 100\%$, где ρ_r^+ — плотность на жидкостной ветви линии насыщения, рассчитанная по уравнению (17), ρ_e^+ — опытные данные: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [26], 4 — [15]

Fig. 2. Dependence on the temperature of the deviations $\delta\rho = (1 - \rho_r^+ / \rho_e^+) \cdot 100\%$, where ρ_r^+ — saturated liquid density calculated according to the equation (17), ρ_e^+ — the experimental data: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [26], 4 — [15]

данными [30] и значениями C_p , рассчитанными по ФУС [15] и [23]. При этом, как и авторы работ [15] и [23], мы скорректировали данные [30] по давлению на $\Delta p = 0,17$ бар. Мы описали положение максимумов $C_p^{\max}(T)$ изобарной теплоемкости [30] с помощью степенной функции, которая в соответствии с требованиями МТ [21], была задана в виде выражения:

$$C_p^{\max}(T) = A|\tau|^{-\eta} + B, \quad (20)$$

где A и B — постоянные коэффициенты.

В результате обработки экспериментальных данных [30] и расчетных значений C_p^{\max} , полученных на основе [15], [23] и (14), мы получили следующие показатели степени η в (20): $\eta = 1 < \gamma$ [23] $\eta = 0 < \gamma$ [15]; $\eta = 1.24 = \gamma$ (14). Таким образом, только значения $C_p^{\max}(T)$, рассчитанные

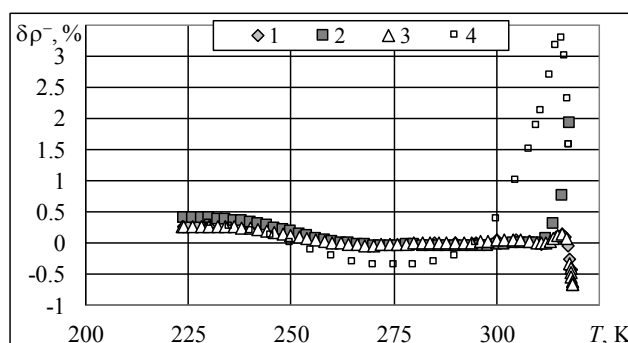


Рис. 1. Зависимость от температуры отклонений $\delta\rho = (1 - \rho_r^- / \rho_e^-) \cdot 100\%$, где ρ_r^- — плотность на паровой ветви линии насыщения, рассчитанная по уравнению (17), ρ_e^- — опытные данные: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [26], 4 — (2017) [15]

Fig. 1. Dependence on the temperature of the deviations $\delta\rho = (1 - \rho_r^- / \rho_e^-) \cdot 100\%$, where ρ_r^- — saturated vapor density calculated according to the equation (17), ρ_e^- — the experimental data: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [26], 4 — (2017) [15]

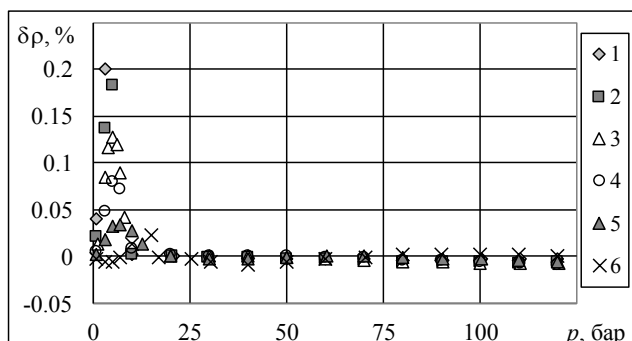


Рис. 3. Отклонения $\delta\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ плотности в однофазной области, где значения ρ_r рассчитаны по уравнению (17), ρ_e — опытные данные [27] на изотермах: 1 — 240 K, 2 — 250 K, 3 — 260 K, 4 — 270, 5 — 280 K, 6 — 290 K

Fig. 3. Density deviations $\delta\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ in a single-phase area, where the values of ρ_r are calculated according to the equation (17), ρ_e — the experimental data [27] on isotherms: 1 — 240 K, 2 — 250 K, 3 — 260 K, 4 — 270, 5 — 280 K, 6 — 290 K

на основе УС (14), качественно верно, то есть в соответствии с МТ, ведут себя в широкой окрестности критической точки. Этим разработанное нами уравнение состояния (14) выгодно отличается от уравнений состояния, которые приведены в работах [15, 26].

Выводы

Предложенное в работе фундаментальное уравнение состояния (14) имеет следующие характеристики:

- в области $\rho \rightarrow 0$ и $p \rightarrow 0$ переходит в уравнение Клапейрона–Менделеева;
- в соответствии с требованиями масштабной теории передает особенности поведения равновесных свойств жидкости в асимптотической близости к критической точке;

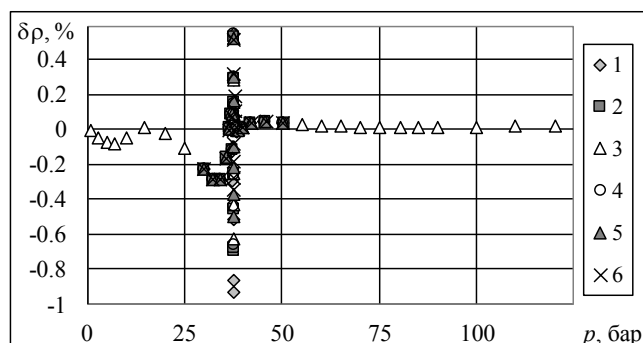


Рис. 4. Отклонения $\delta\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ плотности в однофазной области, где значения ρ_r рассчитаны по уравнению (17), ρ_e — опытные данные [27] на изотермах: 1 — 318,663 K, 2 — 318,713 K, 3 — 318,733 K, 4 — 318,733 K, 5 — 318,788 K, 6 — 318,938 K

Fig. 4. Density deviations $\delta\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ in a single-phase area, where the values of ρ_r are calculated according to the equation (17), ρ_e — the experimental data [27] on isotherms: 1 — 318.663 K, 2 — 318.713 K, 3 — 318.733 K, 4 — 318.733 K, 5 — 318.788 K, 6 — 318.938 K

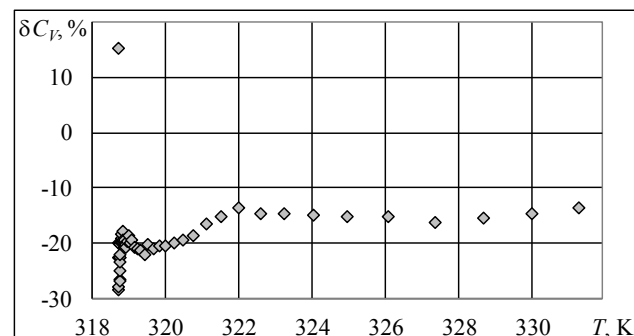


Рис. 6. Отклонения $\delta C_v = (1 - C_v^{(r)} / C_v^{(e)}) \cdot 100\%$ в однофазной области, где значения $C_v^{(r)}$ рассчитаны по уравнению (18), $C_v^{(e)}$ — опытные данные [29] на изохоре $\rho = 740.83 \text{ кг/м}^3$

Fig. 6. Deviations $\delta C_v = (1 - C_v^{(r)} / C_v^{(e)}) \cdot 100\%$ in a single-phase area, where the values of $C_v^{(r)}$ are calculated according to the equation (18), $C_v^{(e)}$ — the experimental data [29] on isochors $\rho = 740.83 \text{ kg/m}^3$

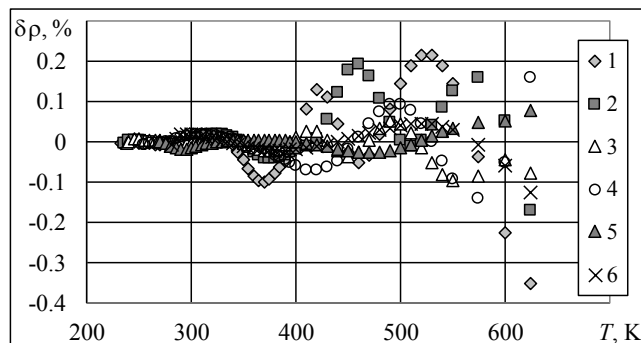


Рис. 5. Отклонения $\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ плотности в однофазной области, где значения ρ_r рассчитаны по уравнению (17), ρ_e — табличные данные [26] на изобарах: 1 — 150 бар, 2 — 200 бар, 3 — 250 бар, 4 — 500 бар, 5 — 750 бар, 6 — 1000 бар

Fig. 5. Density deviations $\rho = (1 - \rho_r / \rho_e) \cdot 100\%$ in a single-phase area, where the values of ρ_r are calculated according to the equation (17), ρ_e — the tabulated values [26] on isobars: 1 — 150 bar, 2 — 200 bar, 3 — 250 bar, 4 — 500 bar, 5 — 750 bar, 6 — 1000 bar

Метод апробирован на примере построения фундаментального уравнения состояния SF_6 . Показано, что это уравнение, во-первых, с малой неопределенностью передает равновесные свойства SF_6 в области разреженного газа, плотной жидкости, низких и высоких температур, в окрестности критической точки. Во-вторых, уравнение (14) верно передает поведение максимумов C_p вблизи критической точки.

Заключение

В рамках метода построения фундаментального уравнения состояния жидкости и газа, предложенного в данной работе, сингулярная составляющая уравнения рассчитывается на основе теории подобия. Это позволяет использовать предлагаемый метод при построении уравнений состояния веществ, малоизученных в окрестности критической точки.

Литература

1. Кудрявцева И. В., Рыков А. В., Рыков В. А., Рыков С. В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. № 3. С. 22–26.
2. 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.
3. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Полторацкий М. И., Свердлов А. В. Уравнение состояния хладагента R32 // Холодильная техника. 2016. № 11. С. 34–37.
4. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012013.
5. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Zaitsev A. V. Methods for calculating equilibrium properties of pure substances,

References

1. Kudryavtseva I. V., Rykov A. V., Rykov V. A., Rykov S. V. Uniform not analytical equation of state R218, satisfying scale theories of critical phenomenas. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2013. No 3. P. 22–26. (in Russian)
2. 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.
3. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Poltoratskiy M. I., Sverdlov A. V. The equation of state of refrigerant R32. *Kholod. Tekh.* 2016. No 11. P. 34–37. (in Russian)
4. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012013.
5. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Zaitsev A. V. Methods for calculating equilibrium properties of pure substances, considering the critical point features. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1128. P. 012106.

- considering the critical point features // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1128. P. 012106.
6. 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.
7. Benedek G. B. Polarisation, matiere et rayonnement. Presses Universitaires de France, Paris. 1969, p. 49.
8. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А. Физическое обоснование метода псевдокритических точек // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 2. С. 44–47.
9. 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. С. 12905–2906.
10. 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.
11. 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. V. 90. No 7. P. 1493–1495.
12. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Matizen E. V. A nonparametric scaled equation of state for 4He in the critical region // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2007. V. 105. No 1. P. 142–144.
13. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Matizen E. V. A nonparametric scaling equation of state for liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. V. 81. No 6. P. 847–853.
14. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Сverdlov A. В. Непараметрическое уравнение состояния, разработанное на основе феноменологической теории критической точки с использованием теории подобия // Вестник Международной академии холода. 2020. № 2. С. 79–85.
15. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Расчет термодинамических свойств SF_6 , включая критическую область. Тепловые функции и скорость звука // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 716–724.
16. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Расчет термодинамических свойств SF_6 , включая критическую область. Комбинированное термическое уравнение состояния с малым числом параметров // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 706–715.
17. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The thermodynamic properties of CO_2 up to 200 MPa including the critical region, calculated by a new combined equation of state with few parameters // *International Journal of Thermophysics*. 2020. V. 41. P. 2–20.
18. 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.
19. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Сverdlov A. В., Рыков В. А. Особенности построения фундаментальных уравнений состояния удовлетворяющих требованиям масштабной гипотезы // Семинар вузов по теплофизике и энергетике: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (СПб, 21–23 октября 2019 г.) 2019. С. 340–341.
20. Ландау Л. Д., Lifshitz E. M. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 296 с.
21. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.
22. Scalabrin G., Bettio L., Marchi P., Stringari P. A Fundamental Equation of State for Sulfur Hexafluoride (SF_6) in Extended
6. 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.
7. Benedek G. B. Polarisation, matiere et rayonnement. Presses Universitaires de France, Paris. 1969, p. 49.
8. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Physical justification of the pseudo-critical point method. *Scientific and Technical Bulletin of Povolzhie*. 2016. No 2. P. 44–47. (in Russian)
9. Rykov V. A. The definition of a «pseudospinodal» curve on the basis of thermodynamic equalities $(\partial T/\partial S)_v = 0$ and $(\partial V/\partial p)_T = 0$. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1985. V. 59. No 11. P. 2905–2906. (in Russian)
10. 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.
11. 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. V. 90. No 7. P. 1493–1495.
12. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Matizen E. V. A nonparametric scaled equation of state for 4He in the critical region. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2007. V. 105. No 1. P. 142–144.
13. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Matizen E. V. A nonparametric scaling equation of state for liquids. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. V. 81. No 6. P. 847–853.
14. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V. Nonparametric equation of state developed on the basis of the phenomenological theory of a critical point using similarity theory. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2020. No 1. P. 79–85. (in Russian)
15. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF_6 including the critical region. Thermal functions and speed of sound. *High Temperature*. 2017. V. 55. No 5. P. 702–710. (in Russian)
16. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF_6 including the critical region. Combined thermal equation of state with a small number of parameters. *High Temperature*. 2017. V. 55. No 5. P. 693–701. (in Russian)
17. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Thermodynamic properties of CO_2 at up to 200 MPa, including the critical region, calculated by the equation of state with small number of constants. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1105. P. 012156.
18. 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.
19. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V., Rykov V. A. Особенности построения фундаментальных уравнений состояния удовлетворяющих требованиям масштабной гипотезы. *Scientific Conference «Thermophysics and Power Engineering in Academic Centers» TPEAC-2019*. 2019. P. 340–341. (in Russian)
20. Landau L. D., Lifshitz E. M. 1980. Statistical Physics. Part 1 (Course of Theoretical Physics vol 5) (Oxford: Pergamon).
21. Ma Sh. 2018. Modern Theory of Critical Phenomena (New York, NY: Roudedge).
22. Scalabrin G., Bettio L., Marchi P., Stringari P. A Fundamental Equation of State for Sulfur Hexafluoride (SF_6) in Extended Equa-

- Equation of State Format // *J. of Phys. and Chem. Ref. Data*. 2007. V. 36. P. 617–662.
23. Guder C., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF_6) for Temperatures from the Melting Line to 625 K and Pressures up to 150 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2009. V. 38. P. 33–94.
 24. Лысенков В. Ф., Рыков В. А. Связь параметров линейной модели решеточного газа и уравнения состояния реальной жидкости // *ТБТ*, 1991, Т. 29, № 6. С. 1236–1238.
 25. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p , r , T) relation of Sulfur Hexafluoride (SF_6). II. Saturated-liquid and Saturated-vapour densities and vapour pressures along coexistence curve // *J. Chem. Thermodynamics*. 2001. V. 34. P. 735–754.
 26. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p , r , T) relation of sulphur hexafluoride (SF_6). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa // *J. Chem. Thermodynamics*. 2002. V. 34. P. 717–734.
 27. Blance W., Hausler H., Weiss R. Isochoric pVT Measurements of SF_6 in the Density Range 100 to 1200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ // *International Journal of Thermophysics*. 1988. V. 9. P. 791–802.
 28. Claus P., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the (p , ρ , T) relation of ethylene, ethane, and sulphur hexafluoride in the temperature range from 235 K to 520 K at pressures up to 30 MPa using an accurate single-sinker densimeter // *J. Chem. Thermodyn*. 2003. V. 35. P. 159–175.
 29. Beck L., Ernst G., Gurtner J. Isochoric heat capacity of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in critical region // *J. Chem. Thermodyn*. 2002. V. 34. P. 277–292.
 30. Сирота А. М., Хромых Ю. А., Гольдштейн И. И. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости шестифтористой серы // *Теплоэнергетика*. 1979. Т. 12. С. 62–67.
 - tion of State Format. *J. of Phys. and Chem. Ref. Data*. 2007. V. 36. P. 617–662.
 23. Guder C., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF_6) for Temperatures from the Melting Line to 625 K and Pressures up to 150 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2009. V. 38. P. 33–94.
 24. 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 Temperature*. 1991, V. 29. P. 1236–1238. (in Russian)
 25. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p , r , T) relation of Sulfur Hexafluoride (SF_6). II. Saturated-liquid and Saturated-vapour densities and vapour pressures along coexistence curve. *J. Chem. Thermodynamics*. 2001. V. 34. P. 735–754.
 26. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p , r , T) relation of sulphur hexafluoride (SF_6). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*. 2002. V. 34. P. 717–734.
 27. Blance W., Hausler H., Weiss R. Isochoric pVT Measurements of SF_6 in the Density Range 100 to 1200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. *International Journal of Thermophysics*. 1988. V. 9. P. 791–802.
 28. Claus P., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the (p , ρ , T) relation of ethylene, ethane, and sulphur hexafluoride in the temperature range from 235 K to 520 K at pressures up to 30 MPa using an accurate single-sinker densimeter. *J. Chem. Thermodyn*. 2003. V. 35. P. 159–175.
 29. Beck L., Ernst G., Gurtner J. Isochoric heat capacity of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in critical region. *J. Chem. Thermodyn*. 2002. V. 34. P. 277–292.
 30. Sirota A. M., Khromykh Yu. A., Gol'dshtein I. I. An experimental study of the isobaric heat capacity of sulfur hexafluoride. *Therm. Eng*. 1979. V. 26. P. 733. (in Russian)

Сведения об авторах

Рыков Сергей Владимирович

К. т. н., 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

Рыков Владимир Алексеевич

Д. т. н., профессор, 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

Устюжанин Евгений Евгеньевич

К. т. н., доцент, доцент факультета инженерной теплофизики Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», 111250, Москва, Красноказарменная улица, 14

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

Sverdlov Aleksandr V.

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

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

Ustyuzhanin Evgeniy E.

Ph. D., Associate Professor of the Faculty of Engineering Thermophysics National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 14 Krasnokazarmennaya str., Moscow, 111250, Russia