УДК 536.71

Линия фазового равновесия этана

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ¹, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА, д-р техн. наук В. А. РЫКОВ, М. НУРЫШЕВА, Б. Х. КУРБАНОВ

¹togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

На основе модифицированного уравнения Клапейрона–Клаузиуса, уравнения линии упругости Рыкова и масштабной теории рассчитана линия фазового этана от $T=T_t=90,368$ К до $T_c=305,322$ К, где T_t и T_c — температуры тройной и критической точек, соответственно. В рамках предложенного подхода все уравнения, $p_s=p_s$ (T) и $\rho^{\pm}=\rho^{\pm}$ (T), описывающие линию фазового равновесия этана, имеют общие критические индексы и критические параметры, а средний диаметр f_d линии насыщения в окрестности критической точки описывается моделью [2 β , $1-\alpha$] (модифицированная модель Янга-Янга). Показано, что предложенная система уравнений передает опытные данные о p_s , ρ^- , ρ^+ этана в пределах неопределенности этих данных с среднеквадратичной погрешностью (RMS): RMS_{ps}=0,08%; RMS_p== 0,67%; RMS_p+= 0,02%. В интервале [T_t , T_c] рассчитаны таблицы, включающие значения p_s , ρ^- , ρ^+ и «кажущейся» теплоты парообразования.

Ключевые слова: этан, линия насыщения, критические индексы, линия упругости, средний диаметр.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 10.01.2021, принята к печати 10.03.2021 DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-2-98-104 Язык статьи — русский

Для цитирования:

Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Нурышева М., Курбанов Б. Х. Линия фазового равновесия этана // Вестник Международной академии холода. 2021. № 2. С. 98–104. DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-2-98-104

Ethane phase equilibrium line

Ph. D. S. V. RYKOV¹, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA, D. Sc. V. A. RYKOV,

M. NURYSHEVA, B. Kh. KURBANOV

¹togg1@yandex.ru

ITMO University

On the basis of the modified Clapeyron–Clausius equation, the Rykov elastic line equation, and scale theory, the line of phase ethane in the temperature range of from $T=T_t=90.368$ K to $T=T_c=305.322$ K, where T_t and T_c are the temperatures of triple point and critical pint, has been calculated. The equations of the elastic line, $p_s=p_s$ (T), vapor, $\rho^-=\rho^-$ (T), and liquid, $\rho^+=\rho^+$ (T), and the branches of the saturation line have common critical exponents and critical parameters, and the average diameter f_d of the saturation line in the vicinity of the critical point is described by the model $[2\beta, 1 - \alpha]$ (The Yang-Yang modified model). It is shown that this system of equations conveys experimental data on the pressure and density of saturated vapor, and the density of a saturated liquid of ethane within the uncertainty of these data with a root-mean-square error (RMS): $RMS_{p_s} = 0,08\%$; $RMS_{p_s} = 0,07\%$; $RMS_{p_s^+} = 0,02\%$. In the temperature range of from T_t to T_c , the tables are calculated, including the values p_s , ρ^- , ρ^+ and «apparent» heat of vaporization.

Keywords: ethane, saturation line, critical exponents, elastic line, average diameter.

Article info:

Received 10/01/2021, accepted 10/03/2021 DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-2-98-104 Article in Russian **For citation:** Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A.,

Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Nurysheva M., Kurbanov B. Kh. Ethane phase equilibrium line. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2021. No 2. p. 98–104. DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-2-98-104

Введение

Для расчета плотности и давления этана на линии фазового равновесия в настоящее время используется комплекс уравнений, предложенный в [1]. При этом рабочий диапазон [1] включает окрестность критической точки этана. Однако уравнения [1] не удовлетворяют требованиям современной теории критических явлений [2]. Критические индексы α и β уравнения линии упру-

гости $p = p_s(T)$, линии насыщения, $\rho = \rho^-(T) \le 0$ и $\rho = \rho^+(T) \ge 0$, использованные в работе [1], равны соответственно: $\alpha_{p_s} \simeq 0.4$, $\beta_{\rho^-} = 0.34$, $\beta_{\rho^+} = 0.346$. Это противоречит современным экспериментальным и теоретическим данным о значениях критических индексов: $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.3255$ [3]. Согласно современным тенденциям [4]–[7] поведение второй производной $d^2 p_s / dT^2$ и среднего диаметра f_d линии насыщения должны удовлетворять зависимостям:

$$f_d(T \to T_c) = A |\tau|^{2\beta} + B |\tau|^{1-\alpha} + o(|\tau|^{1-\alpha}), \qquad (1)$$

$$d^{2} p_{s} / dT^{2} \Big|_{T \to T_{c}} \sim |\tau|^{-\alpha} + o\left(|\tau|^{-\alpha}\right), \qquad (2)$$

где $\tau = (T - T_c) / T_c$; T_c — критическая температура; A = constи B = const; o — символ Ландау [8].

Модель линии фазового равновесия этана, предложенная в [1], условиям (1) и (2) не удовлетворяет. Поэтому актуальной является задача разработки для этана системы уравнений $p = p_s(T)$, $\rho = \rho^-(T)$ и $\rho = \rho^-(T)$ ветви, которая:

удовлетворяет условиям (1) и (2) при значениях критических индексов α = 0,11, β = 0,3255 (модель Изинга);
 обеспечивается согласованность данных [1] о плотности ρ⁺ и ρ⁻, и давлении p_s в интервале температур от T_t до T_c, где T_t — температура в тройной точке этана.

Метод расчета линии фазового равновесия этана

В качестве базового уравнения при описании $\rho = \rho^{-}(T)$ этана в области пара мы используем [9]:

$$p'_{s}(T) = \frac{r(T)}{T\left(1 - v^{+}(T) / v^{-}(T)\right)},$$
(3)

где $v^- = 1/\rho^-$ и $v^+ = 1/\rho^+$ — удельные объемы; r(T) — температурная зависимость теплоты парообразования r.

Учтем, что $v^{\pm} = 1/\rho^{\pm}$, а теплоту парообразования, r, в уравнении Клапейрона — Клаузиуса (3) можно представить в виде [10]:

$$r(T) = r^{*}(T) \left(1 - \frac{\rho^{-}}{\rho^{+}} \right),$$
 (4)

Здесь функция r^{*}(T) описывает температурную зависимость, так называемой, «кажущейся» теплоты парообразования r^{*} [10].

Согласно (4) выражение (3) можно преобразовать к виду:

$$\rho^{-}(T) = \frac{Tp'_{s}(T)}{r^{*}(T)}.$$
(5)

Воспользуемся результатами работы [11] и представим «кажущуюся» теплоту парообразования r^{*} в виде зависимости:

$$r^{*}(T) = \frac{p_{A}}{\rho_{A}} \Big(d_{0} + d_{1} |\tau|^{\beta} + d_{2} |\tau|^{2\beta} + d_{3} |\tau|^{\beta+\Delta} + d_{4} |\tau|^{1-\alpha} \Big).$$
(6)

где d_i — индивидуальные параметры; $\Delta = 0,5$ — критический индекс [12].

Уравнение для давления $p = p_s(T)$, согласно [7], имеет следующий вид:

$$p_{s}(T) = p_{c}e^{(-a_{6}\tau^{2}/t)} \left(1 + a_{1}\tau + a_{2}|\tau|^{2-\alpha} + a_{3}|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_{4}\tau^{3} + a_{5}\tau^{4} + a_{6}\tau^{5} + a_{7}\tau^{6}\right),$$
(7)

где a_n — постоянные коэффициенты; $a_1 = d_0$; $t = T / T_c$.

Уравнение $\rho^+ = \rho^+(T)$ для паровой ветви выберем в виде [12]:

$$\rho^{+}(T) = \rho_{A} \left(1 + b_{1} |\tau|^{\beta} + b_{2} |\tau|^{\beta+\Delta} + b_{3} |\tau|^{2\beta} + b_{4} |\tau|^{3\beta} + b_{5} |\tau|^{1-\alpha} + b_{6} |\tau| + \sum_{n=7}^{13} b_{n} |\tau|^{1+(n-6)\alpha} \right).$$
(8)

Мы рассмотрели поведение функций (5)–(7) при условии $\tau \to 0$ и пришли к выводу, что система уравнений (5)–(8) описывает поведение среднего диаметр f_d в соответствии с уравнением (1), если коэффициенты b_i , где $i \in \{1, 2, ..., 6\}$, удовлетворяют следующим равенствам:

$$b_{1} = \frac{d_{1}}{d_{0}}, \ b_{2} = \frac{d_{2}}{d_{0}}, \ b_{3} = b_{1}^{2} - \frac{d_{3}}{d_{0}}, \ b_{4} = -\left(b_{1}^{3} - 2\frac{b_{1}d_{3}}{d_{0}}\right), \tag{9}$$

$$b_5 = -\left[\frac{d_4}{d_0} + (2-\alpha)\frac{a_2}{d_0}\right], \ b_6 = -\left(1 - 2\frac{a_0}{d_0}\right).$$
(10)

Таким образом, используемая нами система согласованных между собой уравнений (5)–(10) описывает линию фазового равновесия в соответствии с законами современной физики критических явлений [13, 14]. Значения индексов α и β выбраны в соответствии с моделью Изинга [6]: $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,3255$, а критические параметры задали такими же, как и в [1, 15]: $T_c = 305,322$ K; $\rho_c = 206,18$ кг/м³; $p_c = 4,8722$ МПа.

Значения индивидуальных параметров *a_n*, *d_n*, *b_n* установлены в ходе поиска минимума следующих функционалов:

$$F_{1} = \sum_{k=1}^{N_{1}} W_{p_{s},k}^{2} \left(p_{s,k}^{(e)} - p_{s,k}^{(r)} \right)^{2}; F_{2} = \sum_{k=1}^{N_{2}} W_{\rho_{-},k}^{2} \left(\rho_{k}^{-,(e)} - \rho_{k}^{-,(r)} \right)^{2};$$

$$F_{3} = \sum_{k=1}^{N_{3}} W_{\rho_{+},k}^{2} \left(\rho_{k}^{+,(e)} - \rho_{k}^{+,(r)} \right)^{2},$$
(11)

где $W_{p_s,k}$, $W_{\rho^-,k}$ и $W_{\rho^+,k}$ — значения веса точек ($p_{s,k}^{(e)}$, T), ($\rho_k^{-,(e)}$, T) и ($\rho_k^{+,(e)}$, T) из массива данных [1, 15, 16–20]; $N_1 = 195$ — число значений $p_{s,k}^{(e)} - T$ [1, 15–20]; $N_2 = 199$ — число значений $\rho_k^{-,(e)} - T$ [1, 15]; $N_3 = 198$ — число значений $\rho_k^{+,(e)} - T$ [1, 15].

На основе известного метода SVD была разработана компьютерная программа для поиска минимума функционалов (11) и, как результат, найдены коэффициенты a_n , b_n и d_n уравнений (4), (6) и (7) (табл. 1–3).

Результаты расчетов

Проведено сравнение результатов расчетов по уравнениям (5)–(10) с опытными и расчетными данными [1, 15–20]. Полученная информация представлена на рис. 1–5.

Таблица 1

Table 1

Coefficients a_n (7)

Коэффициенты а_n (7)

п	a_n	n	a_n
0	8,40	4	24,92367492193
1	6,449452179912	5	48,50215259913
2	20,70915147488	6	47,62292116848
3	-10,28263106406	7	21,53022292542

Коэффициенты b_n (6)

Table 2

Coefficients b_n (6)					
n	b_n	n	b_n		
7	3352,68248572	11	70323,3848713		
8	-21248,2488810	12	-31846,5919452		
9	57198,4109811	13	6067,59651897		
10	-83867,6570359				

Таблица З

Коэффициенты d_n (4)

Table 3

Coefficients d_n (4)					
	1				

n	d_n	n	d_n
1	10,5420031561	3	55,5261963776
2	3,6050659132	4	-48,5071913982

Опытные данные $p_s - T_s$ [1] описываются уравнением (5) в диапазоне 230К $\leq T \leq$ 305,3К с неопределенностью δp_s : -0,003% $\leq \delta p_s \leq$ 0,002%, что соответствует неопределенности:

$$|\delta p_s| \le 0.01\%, \tag{12}$$

опытных данных [1] для этого интервала температур (рис. 1, 2). В области низких температур, T < 230 К уравнение (7) с меньшей неопределенностью передает $p_s - T_s$ данные [1], чем уравнение линии упругости [1] и фундаментальное уравнение состояния (ФУС) [15] (рис. 1). В области $200 \le T \le 305,32$ К, включающей окрестность критической точки, ФУС [15] передает данные о давлении p_s [1] с неопределенностью, существенно превышающей неопределенность (см. неравенство (12)) этих данных (рис. 2).

В пределах неопределенности $\delta \rho^{-.5}$ опытных данных уравнения (5)–(7) описывают плотность насыщенного пара (рис. 3). При этом надо иметь в виду, что погрешность $\delta \rho^{-.5}$ в области низких температур (например, при *T* = 195 K) достигает 50% [1]. Этим объясняется отклонение значения ρ^- от опытных данных $\rho^{-.5}$ [1]: $\delta \rho^{-[1]} \simeq 4,7\%$, $\delta \rho^{-[15]} \simeq 3,4\%$, $\delta \rho^{-.(5)} \simeq 3,6\%$, рассчитанных при температуре *T* = 195K соответственно по уравнениям [1], [15] и (5).

Уравнение (8) передает данные $\rho^+ - T_s$ [1] в интервале температур 191 $\leq T \leq 302$ К с относительной неопределенностью $|\delta \rho^+| \leq 0,01\%$ (рис. 1), тогда как относительная неопределенность $\delta \rho^{+,e}$ экспериментальных данных [1] для этого диапазона температур составила: $0,015\% \leq |\delta \rho^{+,e}| \leq 0,04\%$.

Чтобы оценить точность предложенной системы взаимосогласованных уравнений (5)–(8) при расчете линии фазового равновесия этана, вычислены среднеквадратические отклонения (RMS) [21]:

$$\operatorname{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\delta X_i)^2}{N}}, \qquad (13)$$

где $\delta X_i = (X_i^{(e)} - X_i^{(r)}) / X_i^{(e)} \cdot 100\%$; индекс (*e*) обозначает значение X_i из базы экспериментальных и табличных дан-



Рис. 1. Температурная зависимость отклонений $\delta p_s(T) = (p_s^r - p_s^e) / p_s^e \cdot 100\%$ значений давления, p_s^r , этана, рассчитанных по уравнению (7), от данных: 1 — данные [1], 2 — расчет по уравнению $p_s = p_s(T)$ Funke M. et al. [1], 3 — таблицы ГСССД [15]; 4 — ФУС [16]; 5 — [17]; 6 — [18]; T - [19]; 8 - [20]Fig. 1. Temperature dependence of deviations $\delta p_s(T) = (p_s^r - p_s^e) / p_s^e \cdot 100\%$ of ethane pressure, p_s^r calculated by (7), on the data: 1 — data from [1], 2 — calculation by equation $p_s = p_s(T)$ by Funke M. et al. [1], 3 — the tables of the State Agency for Standard Reference Data [15]; 4 — findemention of the function of the state function of the state function of the function of function

fundamental equation of state [16]; 5 — [17]; 6 — [18]; 7 — [19]; 8 — [20]



Рис. 2. Температурная зависимость отклонений $\delta p_s(T)$, этана: 1 — опытные данные [1], 2 — расчет по уравнению $p_s = p_s(T)$ Funke M. et al. [1], 3 — таблицы ГСССД [15]; 4 — ФУС [16]; 5 — [17]; 6 — [18]; 7 — [19]; 8 — [20]

Fig. 2. Temperature dependence of deviations $\delta p_s(T)$ of ethane: 1 - experimental data [1], 2 - calculation by equation $p_s = p_s(T)$ by Funke M. et al. [1], 3 - the tables of the State Agency for Standard Reference Data [15]; 4 - fundamental equation of state [16]; 5 - [17]; 6 - [18]; 7 - [19]; 8 - [20]

ных [1, 15–20]; индекс (r) обозначает значение X_i , рассчитанное на основе уравнений (5)–(8).

Результаты расчета по формуле (13) представлены в табл. 4. Они свидетельствуют о том, что термодинамические таблицы стандартных справочных данных (ССД) [15] нуждаются в корректировке, особенно в области насыщенной жидкости, на линии упругости и в окрестности критической точки, рис. 1–4.

Мы рассчитали значение $f = (\rho^+ + \rho^-)/2$ в интервале температур: 90,368 $\leq T \leq$ 305,322 К и в интервале $300 \leq T \leq$ 305,322 К (рис. 5, 6).

В диапазоне температур [T_i , T_c] мы, на основе уравнений (5)–(8), рассчитали таблицы, включающие значения p_s , ρ^- , ρ^+ и r^* (табл. 5). Данные, приведенные в табл. 5, мы рекомендуем использовать для проверки компьютерного кода при программировании уравнений (5)–(8).



Рис. 3. Температурная зависимость отклонений $\delta \rho^- = (\rho^{-,(r)} - \rho^{-,(e)}) / \rho^{-,(e)} \cdot 100\%$ плотности $\rho^{-,(r)}$ этана, рассчитанных по уравнению (5), от следующих данных: 1 — экспериментальные данные $\rho^{-,(e)}$ Funke M. et al. [1], 2 — расчет по уравнению $\rho = \rho^-(T)$ Funke M. et al. [1], 3 — таблицы ГСССД [15]

Fig. 3. Temperature dependence of deviations $\delta \rho^{-} = (\rho^{-,(r)} - \rho^{-,(e)}) / \rho^{-,(e)} \cdot 100\%$ of ethane density $\rho^{-,(r)}$, calculated by equation (5), on the following data: 1 — experimental data for $\rho^{-,(e)}$ by Funke M. et al. [1], 2 — calculation by equation $\rho = \rho^{-}(T)$ by Funke M. et al. [1], 3 — the tables of the State Agency for Standard Reference Data [15]



Рис. 5. Линия насыщения (ЛН) этана: 1 — паровая ветвь ЛН; 2 — жидкостная ветвь ЛН; 3 — график функции $f(T) = [\rho^+(T) + \rho^-(T)]/2$; 4 — критическая точка

Fig. 5. Saturation line of ethane: 1 - vapor branch ofthe saturation line; 2 - liquid branch of the saturation line; $3 - graph of function f(T) = [p^+(T) + p^-(T)]/2; 4 - critical point$

Таблица 4

Сравнение данных, приведенных в работах [1, 15–20], с данными, рассчитанными на основе уравнений (5)–(8)

Table 4

The data form the articles [1, 15-20]and the data calculated by the equations (5)-(8)

X	<i>p</i> _s , [1]	<i>p</i> _{sr} , [1]	<i>p</i> _s , [15]	<i>p</i> _s , [16]	<i>p</i> _s , [17]
RMS, %	0,84	0,50	0,82	0,7	0,20
X	<i>p</i> _s , [18]	<i>p</i> _s , [19]	<i>p</i> _s , [20]	ρ⁻, [1]	ρ ^{-,} , [1]
RMS, %	0,012	0,20	0,003	0,67	0,63
X	ρ⁻, [15]	ρ ⁺ , [1]	$\rho^{+,r}$, [1]	ρ ⁺ , [15]	ρ+, [20]
RMS, %	0,32	0,02	0,0075	0,14	0,050



Рис. 4. Температурная зависимость отклонений $\delta \rho^+ = (\rho^{+,(r)} - \rho^{+,(e)}) / \rho^{+,(e)} \cdot 100\%$ плотности $\rho^{+,(r)}$ этана, рассчитанных по (8), от данных $\rho^{+,(e)}$ [1, 15]: 1 — данные Funke M. et al. [1], 2 — расчет по уравнению $\rho = \rho^+(T)$ Funke M. et al. [1], 3 — таблицы ГСССД [15] Fig. 4. Temperature dependence of deviations $\delta \rho^+ = (\rho^{+,(r)} - \rho^{+,(e)}) / \rho^{+,(e)} \cdot 100\%$ of ethane density $\rho^{+,(r)}$,

calculated by (8), on the data for $\rho^{+,(e)}$ [1, 15]: 1 — the data by Funke M. et al. [1], 2 — calculated by the equation $\rho = \rho^{+}(T)$ Funke M. et al. [1], 3 — the tables of the State Agency for Standard Reference Data [15]

Таблица 5

Значения *p_s*, ρ⁻⁻, ρ⁺, *r*^{*} этана, расчет по уравнениям (5)–(8)

Table 5

The values of p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* of ethane calculated by the equations (5)–(8)

Т, К	<i>p_s</i> , МПа	ρ-, кг/м³	ρ+, кг/м³	<i>r</i> *, кДж/кг
90,34	0,00000108	0,0000446	651,6	585,8
110	0,0000742	0,00247	630,0	568,7
130	0,001288	0,03596	607,8	550,1
150	0,009647	0,2339	585,2	530,1
170	0,04282	0,9275	561,7	508,4
190	0,1346	2,672	537,0	484,5
210	0,3338	6,239	510,4	458,0
230	0,7002	12,68	481,3	428,0
240	0,9668	17,44	465,3	411,3
250	1,301	23,59	448,0	393,0
260	1,712	31,58	429,1	372,7
270	2,210	42,10	407,7	349,8
280	2,807	56,38	382,7	323,0
290	3,516	77,20	351,3	289,7
300	4,357	114,5	303,5	240,4
305	4,839	170,5	241,9	182,2
305,1	4,849	174,6	237,6	178,4
305,2	4,860	180,3	231,7	173,4
305,3	4,8700	191,4	220,6	164,0
305,322	4,8722	206,2	206,2	152,4

Выводы

Разработана система взаимосогласованных уравнений (5)–(8), которые описывают линию насыщения и линию упругости этана в интервале температур 90,368 $\leq T \leq$ 305,322 К с точностью, соответствующей неопределенности опытных данных [1, 15, 17–20]. При этом критические параметры p_e , T_e , ρ_e и критические индексы α , β и Δ , используемые при расчете коэффициентов



Рис. 6. Графики функции $f = (\rho^+ + \rho^-)/2$ этана: 1 — расчет по формулам (5)–(8); 2 — критическая точка; 3 — экспериментальные данные [1]; 5 — аппроксимация данных [1] при $T \ge 300$ K

Fig. 6. Graphs of function $f = (\rho^+ + \rho^-)/2$ of ethane: 1 - calculated by formulae (5)-(8); 2 - critical point; 3 - experimental data [1]; 5 - approximation of the data [1] $at T \ge 300 K$

Литература

- Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p, r, T) relation of ethane II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 2017–2039.
- 2. *Ma Sh.* Modern Theory of Critical Phenomena. New York, NY: Roudedge, 2018.
- Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO₂ 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, No 2. P. 2–20.
- 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.
- Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Rykov S. V., Rykov V. A., Znamensky B. E., Tun A. T. Y. Comparative study of scaling models related to thermodynamic properties of H₂O in the critical region // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012006.
- 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.
- 7. Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V. Investigation of the gas density, the liquid density and the gravitational effect in the critical region of C_6F_6 // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1556. P. 012057.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 296 с.
- 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. 2019. V. 1147. P. 012017.

уравнений (5)–(8) такие же, как и в ФУС [1]. Это позволяет использовать уравнение (7) при расчете, на основе ФУС [1, 15], равновесных свойств этана на линии насыщения.

Средний диаметр f_d , линии насыщения, рассчитанный на основе системы (3)–(6), описывается моделью [2 β ,1– α] (1), что согласуется с современными представлениями о поведении линии насыщения в области сильно развитых флуктуаций параметра порядка [13, 14, 22–30].

Заключение

Приведенная в работе информация о термических свойствах этана на линии насыщения может быть использована при разработке единого фундаментального уравнения состояния этана по методике [31], основанной на новом представлении масштабной гипотезы [32], или по методике [33, 34], разработанной в рамках феноменологической теории Мигдала [35]. В рамках данной методики при подходе к критической точке учитываются особенности поведения среднего диаметра, изохорной и изобарной теплоемкостей и других равновесных свойств индивидуальных веществ.

References

- Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (*p*, *ρ*, *T*) relation of ethane II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve. *J. Chem. Thermodynamics*. 2002. V. 34. P. 2017–2039.
- 2. Ma Sh. Modern Theory of Critical Phenomena. New York, NY: Roudedge, 2018.
- Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO₂ 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, No 2. P. 2–20.
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method of calculation of the phase equilibrium line for refrigerants from triple to critical point. *Kholod. Tekh.* 2017. No 3. P. 26–30. (in Russian)
- Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Rykov S. V., Rykov V. A., Znamensky B. E., Tun A. T. Y. Comparative study of scaling models related to thermodynamic properties of H₂O in the critical region. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012006.
- 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., Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V. Investigation of the gas density, the liquid density and the gravitational effect in the critical region of C₆F₆. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1556. P. 012057.
- Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics. Part 1 (Course of Theoretical Physics. vol 5). Oxford: Pergamon. 1980.
- 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.* 2019. V. 1147. P. 012017.

- Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218 // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1992. V. 62. No 6. P. 611–617.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A model system of the liquid density, the gas density and the pressure on the saturation line of SF₆ // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012010.
- Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Свердлов А. В., Нурышева М. Анализ различных моделей среднего диаметра линии фазового равновесия R236ea // Вестник Международной академии холода. 2019. № 3. С. 87–93.
- Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory // Physical Review Letters. 2000. V. 85, No 24. P. 696–699.
- Orkoulas G., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // Physical Review E. 2001. V. 63. P. 051507.
- 15. Козлов А. Д., Мамонов Ю. В., Роговин М. Д., Рыбаков С. И., Степанов С. А., Сычев В. В. Таблицы стандартных справочных данных. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...625 К и давлениях 0,1...70 МПа. ГСССД 196–01. Москва: Стандартинформ, 2008. 36 с.
- Bücker D., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35, No 1. P. 205–266.
- Brown T. S., Kidnay A. J., Sloan E. D. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system // Fluid Phase Equilibria. 1988. V. 40. P. 169–184.
- Goodwin R. D., Roder H. M., Straty G. C. Thermodynamic properties of ethane, from 90 to 600 K at pressures to 700 bar. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note, 1976. No 684. p. 774.
- Barciay D. A., Flebbe J. L., Manley D. B. Relative Volatilities of the Ethane-Ethylene System from Total Pressure Measurements // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 135–142.
- Luo C. C., Miller R. C. Densities and dielectric constants for some LPG components and mixtures at cryogenic and standard temperatures // Cryogenics. 1981. V. 21. P. 85–93.
- Mares R., Profous O., Sifner O. New Equation for Vapor Pressures of Difluoromethane (HFC-32) // International Journal of Thermophysics. 1999. V. 20, No 3. P. 933–942.
- 22. Воробьев В. С., Устюжанин Е. Е., Очков В. Ф., Шишаков В. В., Тун А. Т. Р., Рыков В. А., Рыков С. В. Исследование границы фазового перехода для С₆F₆ и SF₆ в условиях микрогравитации // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58, № 3. С. 355–364.
- Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S., Beysens D., Hahn I. Liquidvapor rectilinear diameter revisited // Physical Review E. 201. V. 97. Pp. 020101 (R).
- Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Caia J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids // Journal of Chemical Physics. 2013. V. 139. P. 124103.
- 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.
- 26. 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.

- Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218. *Journal* of Engineering Physics and Thermophysics. 1992. V. 62. No 6. P. 611–617.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A model system of the liquid density, the gas density and the pressure on the saturation line of SF₆. J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012010.
- Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Nurysheva M. Analysis of various models of the average diameter of phase equilibrium line R236ea. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2019. No 3. P. 87–93. (in Russian)
- Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory. *Physical Review Letters*. 2000. V. 85, No 24. P. 696–699.
- Orkoulas G., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids. *Physical Review E*. 2001. V. 63. P. 051507.
- 15. Kozlov A. D., Mamonov Yu. V., Rogovin M. D., Rybakov S. I., Stepanov S. A., Sychev V. V. Standard reference data tables. Ethane liquid and gaseous. Thermodynamic properties, coefficients of dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures of 91...625 K and pressures of 0.1...70 MPa. Moscow: Standartinform, 2008. 36 p. (in Russian)
- Bücker D., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2006. V. 35, No 1. P. 205–266.
- Brown T. S., Kidnay A. J., Sloan E. D. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system. *Fluid Phase Equilibria*. 1988. V. 40. P. 169–184.
- Goodwin R. D., Roder H. M., Straty, G. C., Thermodynamic properties of ethane, from 90 to 600 K at pressures to 700 bar. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note, 1976. No 684, p. 774.
- Barciay D. A., Flebbe J. L., Manley D. B. Relative Volatilities of the Ethane-Ethylene System from Total Pressure Measurements. J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 135–142.
- Luo C. C., Miller R. C. Densities and dielectric constants for some LPG components and mixtures at cryogenic and standard temperatures. *Cryogenics*. 1981. V. 21. P. 85–93.
- Mares R., Profous O., Sifner O. New Equation for Vapor Pressures of Difluoromethane (HFC-32). *International Journal* of *Thermophysics*. 1999. V. 20, No 3. P. 933–942.
- Vorob'ev V. S., Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Shishakov V. V., Tun A. T. R., Rykov V. A., Rykov S. V. Study of the Phase Boundary for C₆F₆ and SF₆ under Microgravity. *High Temp.* 2020. V. 58, No 3. P. 333–341. (in Russian)
- Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S., Beysens D., Hahn I. Liquidvapor rectilinear diameter revisited. *Physical Review E*. 201. V. 97. Pp. 020101 (R).
- Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Caia J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids. *Journal of Chemical Physics*. 2013. V. 139. P. 124103.
- 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.
- 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.

- Rykov S. V., Kudriavtseva I. V., Sverdlov A. V., Rykov V. A. Calculation method of R1234yf phase equilibrium curve within temperature range from 122.6 K to 367.85K // AIP Conference Proceedings. 2020, V. 2285. P. 030070.
- Anisimov M. A. Universality versus nonuniversality in asymmetric fluid criticality // Condensed Matter Physics. 2013. V. 16, No 2. P. 23603.
- 29. Anisimov M. A., Wang J. T. Nature of asymmetry in fluid criticality // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 25703.
- Bertrand C. E., Nicoll J. F., Anisimov M. A. Comparison of complete scaling and a field-theoretic treatment of asymmetric fluid criticality // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. P. 031131.
- Rykov S. V., Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state of argon, satisfying the scaling hypothesis and working in the region of high temperatures and pressures // Mathematica Montisnigri. 2020. V. 47. P. 124–136.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V. The method for constructing the fundamental equation of state for SF6 // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012009.
- 33. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Свердлов А. В. Непараметрическое уравнение состояния, разработанное на основе феноменологической теории критической точки с использованием теории подобия // Вестник Международной академии холода. 2020. № 2 (75). С. 79–85.
- 34. 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 Бенедека // Вестник Международной академии холода. 2020. № 3 (76). С. 83–90.
- Мигдал А. А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.

Сведения об авторах

Рыков Сергей Владимирович

К. т. н., доцент факультета энергетики и экотехнологий 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 энергетики и экотехнологий Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, togg1@yandex.ru

Нурышева Меруерт

Аспирант факультета энергетики и экотехнологий Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Курбанов Бобомурод Хасанович

Аспирант факультета энергетики и экотехнологий Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

- Rykov S. V., Kudriavtseva I. V., Sverdlov A. V., Rykov V. A. Calculation method of R1234yf phase equilibrium curve within temperature range from 122.6 K to 367.85 K. AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2285. P. 030070.
- Anisimov M. A. Universality versus nonuniversality in asymmetric fluid criticality. *Condensed Matter Physics*. 2013. V. 16, No 2. P. 23603.
- Anisimov M. A., Wang J. T. Nature of asymmetry in fluid criticality. *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 25703.
- Bertrand C. E., Nicoll J. F., Anisimov M. A. Comparison of complete scaling and a field-theoretic treatment of asymmetric fluid criticality. *Phys. Rev. E*. 2012. V. 85. P. 031131.
- Rykov S. V., Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state of argon, satisfying the scaling hypothesis and working in the region of high temperatures and pressures. *Mathematica Montisnigri*. 2020. V. 47. P. 124– 136.
- Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V. The method for constructing the fundamental equation of state for SF6. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012009.
- 33. 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. *Journal* of International Academy of Refrigeration. 2020. No 2. P. 79–85. (in Russian)
- 34. 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. *Journal of International Academy* of *Refrigeration*. 2020. No 3. P. 83–90. (in Russian)
- Migdal A. A. Equation of State Near Critical Point. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1972. V. 62. No4. P. 1559–1573. (in Russian) (in Russian)

Information about authors

Rykov Sergey V.

Ph. D., Associate Professor of Faculty of Energy and Ecotechnology 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, 197101 Russia, togg1@yandex.ru

Rykov Vladimir A.

D. Sc., Professor, Associate Professor of Faculty of Energy and Ecotechnology of ITMO University, 191002, Russia,St. Petersburg, Lomonosov str., 9, togg1@yandex.ru

Nurysheva Meruert

Graduate student of Faculty of Energy and Ecotechnology of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Kurbanov Bobomurod Kh.

Graduate student of Faculty of Energy and Ecotechnology of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9