

УДК 536.71

Метод моделирования линии фазового равновесия R-245fa

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ¹, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА¹,
канд. техн. наук П. В. ПОПОВ², М. НУРЫШЕВА¹

¹Университет ИТМО

²ФГУП «ВНИИМС»

E-mail: togg1@yandex.ru

Выполнен критический анализ имеющейся информации о плотности ρ^\pm и давлении p_s хладагента R-245fa на линии фазового равновесия (ЛФР) и предложена математическая модель ЛФР, передающая данную информацию в пределах ее неопределенности. Модель ЛФР разработана в рамках уравнений Клапейрона и Менделеева — Клапейрона, модели $[2\beta, 1-\alpha]$ среднего диаметра f_d : $f_d = a|\tau|^{2\beta} + b|\tau|^{1-\alpha} + \dots$, где α и β — критические индексы; $\tau = T/T_c - 1$, и уравнения «кажущейся» теплоты парообразования, разработанного в рамках масштабной теории. Показано, что в диапазоне температур от $T_i = 171,05$ К до критической температуры $T_c = 427,01$ К предложенная модель ЛФР передает данные о ρ^\pm и p_s R-245fa в пределах их экспериментальной неопределенности, приводятся значения RSM (Root-mean square deviation), которые для наиболее надежных данных составили: Feng et al. (2010), RSM (p_s) = 0,063%; Wang et al. (2004), RSM (p_s) = 0,021%; Семенов Ю. В. и др. (2006), RSM (p^+) = 0,087%. Показано, что совместное использование параметра $\varphi = p'_s(T) / p_s(T)$, уравнения Менделеева — Клапейрона и уравнения Клапейрона позволяет существенно повысить надежность полученной расчетной информации о плотности ρ^- в окрестности тройной точки.

Ключевые слова: R-245fa, линия фазового равновесия, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, теплота парообразования, гидрофторуглероды, техногенная безопасность.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 25.05.2021, принята к печати 20.07.2021

DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-3-65-74

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Рыков С. В., И. В. Кудрявцева, Попов П. В., Нурышева М. Метод моделирования линии фазового равновесия R-245fa // Вестник Международной академии холода. 2021. № 3. С. 65–74. DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-3-65-74

R-245fa phase equilibrium line modeling method

Ph. D. S. V. RYKOV¹, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA¹, Ph. D. P. V. POPOV², M. NURYSHEVA¹

¹ITMO University

²Russian Research Institute for Metrological Service

E-mail: togg1@yandex.ru

A critical analysis of the available information on the density ρ^\pm and pressure p_s of the R-245fa refrigerant on the line of phase equilibrium (LPE) has been carried out and a mathematical model of LPE has been proposed that transmits this information within the limits of its uncertainty. The LPE model was developed within the framework of the Clapeyron–Clausius and Mendeleev–Clapeyron equations, the model $[2\beta, 1-\alpha]$ of the average diameter f_d : $f_d = a|\tau|^{2\beta} + b|\tau|^{1-\alpha} + \dots$, where α and β are the critical indices; $\tau = T/T_c - 1$, and the equation of the «apparent» heat of vaporization, developed within the framework of the large-scale theory. It is shown that in the temperature range from $T_i = 171.05$ K to the critical temperature $T_c = 427.01$ K, the proposed LPE model transmits data on ρ^\pm and p_s of R-245fa within the limits of their experimental uncertainty; the RSM (Root-mean square deviation) values are given, which for the most reliable data were compiled by: Feng et al. (2010), RSM (p_s) = 0,063%; Wang et al. (2004), RSM (p_s) = 0,021%; Semenyuk Yu. V. et al. (2006), RSM (p^+) = 0,087%. It is shown that the combined use of the parameter, the Mendeleev–Clapeyron equation and the Clapeyron equation can significantly increase the reliability of the calculated information about the density ρ^- in the vicinity of the triple point.

Keywords: R-245fa, line of phase equilibrium, уравнение Clapeyron–Clausius equation, vaporization heat, hydrofluorocarbons, technogenic safety.

Article info:

Received 25/05/2021, accepted 20/07/2021

DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-3-65-74

Article in Russian

For citation:Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Popov P. V., Nurysheva M. R-245fa phase equilibrium line modeling method. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2021. No 3. p. 65–74. DOI: 10.17586/1606-4313-2021-20-3-65-74**Введение**

Анализ имеющейся экспериментальной и расчетной информации о равновесных свойствах R-245fa [1]–[11] показал, что представленные расчетные модели, в частности, для плотности ρ^+ насыщенной жидкости, плотности ρ^- и давлению p_s насыщенного пара R-245fa, нуждаются в уточнении. К настоящему времени разработаны уравнения $\rho = \rho^+(T)$, $\rho = \rho^-(T)$ и $p = p_s(T)$ [1], которые дают возможность рассчитать плотности ρ^+ и ρ^- и давление p_s хладагента R-245fa в диапазоне температур от тройной точки T_t , до критической T_c . Однако в окрестности точки (T_c, ρ_c, p_c) , согласно [1], имеем:

$$\rho^+(T \rightarrow T_c) \sim |\tau|^{\beta_L} + o(|\tau|^{\beta_L});$$

$$\rho^-(T \rightarrow T_c) \sim |\tau|^{\beta_G} + o(|\tau|^{\beta_G}); \quad p_s''(T \rightarrow T_c) \sim |\tau|^{-\alpha}, \quad (1)$$

где $\tau = T / T_c - 1$; p_c и ρ_c — критические параметры; o — символ, обозначающий класс бесконечно малых функций [12].

Критические индексы α и β , входящие в (1) и (2), принимают следующие значения [1]: $\alpha = 0,5$, $\beta = \beta_L = 0,17$ (жидкостная ветвь линии насыщения) и $\beta = \beta_G = 0,24$ (паровая ветвь линии насыщения), что не согласуется с теоретическими значениями этих индексов [13]: $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,325$. Также, согласно современной теории критических явлений [14, 15], средний диаметр, $f_d = (\rho^- + \rho^+) / (2\rho_c) - 1$, и параметр порядка, $f_s = (\rho^+ - \rho^-) / (2\rho_c)$, линии насыщения в окрестности

критической точки ведут себя следующим образом:

$$f_d = A_d |\tau|^{2\beta} + B_d |\tau|^{1-\alpha} + o(|\tau|^{1-\alpha}), \quad (2)$$

$$f_s = A_s |\tau|^\beta + B_s |\tau|^{\beta+\Delta} + o(|\tau|^{\beta+\Delta}), \quad (3)$$

где A_d , A_s , B_d и B_s — постоянные коэффициенты; Δ — неасимптотический критический индекс.

Уравнения $\rho = \rho^+(T)$ и $\rho = \rho^-(T)$, используемые в [1] для описания линии насыщения, заведомо не удовлетворяют (2), так как имеет место неравенство $\beta_G \neq \beta_L$. Следовательно, согласно (1), средний диаметр f_d в рамках модели [1] описывается не зависимостью (2), а выражением:

$$f_d \sim |\tau|^\beta + o(|\tau|^\beta). \quad (4)$$

То есть в рамках подхода [4] принципиального различия в характере поведения функций $f_d = f_d(\tau)$ и $f_s = f_s(\tau)$ в окрестности критической точки нет, что противоречит требованиям масштабной теории (МТ) [13, 15]. Другой недостаток методик расчета ρ^+ и ρ^- и дав-

ление p_s на основе локальных уравнений $\rho = \rho^+(T)$, $\rho = \rho^-(T)$ и $p = p_s(T)$ [1, 8–10] заключается в том, что эти уравнения не связаны с друг другом и не имеют общих, теоретически обоснованных параметров. Однако уравнения $\rho = \rho^+(T)$ и $\rho = \rho^-(T)$ описывают линию насыщения, а уравнение $p = p_s(T)$ линию упругости, которые представляют собой проекции линии фазового равновесия на плоскости $p-\rho$ и $p-T$, соответственно. Таким образом, по своей физической природе, уравнения $p = p_s(T)$, $\rho = \rho^+(T)$ и $\rho = \rho^-(T)$ описывают жидкость и пар в состоянии насыщения и поэтому должны быть согласованы между собой.

В данной работе поставлена цель разработки такой системы уравнений для R-245fa, которая включает ряд уравнений: уравнение линии упругости $p = p_s(T)$, уравнения плотности $\rho = \rho^-(T)$ и $\rho = \rho^+(T)$, уравнение «кажущейся» теплоты парообразования $r^* = r^*(T)$ и удовлетворяет следующим требованиям:

— условие (2) выполняется при теоретически обоснованных значениях критических индексов $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,3255$ [14];

— обеспечивается согласованность данных о ρ^+ , ρ^- и p_s R-245fa [4]–[14] в интервале температур от T_t до T_c ;

— обеспечивается согласованность в тройной точке R-245fa [1, 16] производной $p'_s(T) = dp_s / dT$ и «кажущейся» теплоты парообразования r^* .

При этом будем иметь в виду, что «кажущаяся» теплота парообразования r^* связана с теплотой парообразования r уравнением [17]:

$$r = r^* \left(1 - \frac{\rho^-}{\rho^+} \right). \quad (5)$$

Вывод формулы (5) приведен, например, в работе [18].

Методика расчета давления и плотности насыщенного пара хладагента R-245fa

Для расчета плотности R-245fa на паровой ветви линии насыщения воспользуемся уравнением Клапейрона:

$$p'_s(T) = \frac{r(T)}{T(1 - v^+(T) / v^-(T))}, \quad (6)$$

где v^- и v^+ — удельные объемы насыщенного пара и насыщенной жидкости, соответственно.

Учтем, что $v^\pm = 1 / \rho^\pm$, воспользуемся формулой (5) и приведем уравнение (6) к следующему виду [19]:

$$\rho^-(T) = \frac{T p'_s(T)}{r^*(T)}. \quad (7)$$

Применив результаты работы [20], представим «кажущуюся» теплоту парообразования r^* в виде зависимости:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{2\beta} + d_3 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_4 |\tau|^{1-\alpha} \right), \quad (8)$$

где d_i $i \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ — индивидуальные параметры;

$$\Delta = 0,5 \quad [17].$$

Уравнение для давления $p = p_s(T)$, согласно [21, 22], имеет следующий вид:

$$\ln \pi_s = -\frac{a_0 \tau^2}{t} + \ln \left(1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{n=3}^6 a_n \tau^n \right), \quad (9)$$

где $\pi_s = p_s(t) / p_c$; a_n — постоянные коэффициенты; $t = T / T_c$.

При этом необходимо иметь в виду, как показано в работе [22], что параметр a_1 уравнения (9) и параметр d_0 уравнения (8) связаны равенством: $a_1 = d_0$.

Поскольку для расчета плотности необходимо иметь уравнение линии упругости мы сначала рассчитали коэффициенты $\{a_0, a_1, \dots, a_6\}$ (9) на основе массива данных [1]–[9]. Для поиска значений $\{a_0, a_1, \dots, a_6\}$ мы использовали программу SVD [23], которая позволяет найти минимум следующего функционала:

$$F_1 = \sum_{k=1}^{N_1} W_{p_s, k}^2 \left(p_{s, k}^{(\text{exp})} - p_{s, k}^{(\text{ras})} \right)^2, \quad (10)$$

где $W_{p_s, k}$ — «вес» k -ой точки $(p_{s, k}^{(\text{exp})}, T)$ из опорного массива данных [1]–[9]; верхний индекс (ras) означает, что данное значение $p_{s, k}^{(\text{ras})}$ рассчитано по формуле (9).

Результаты расчета коэффициентов (8) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты a_n уравнения (9) линии упругости R-245fa

Table 1

Coefficients a_n for R-245fa pressure line equation (9)

n	a_n	n	a_n
0	12,21	4	28,2938601450897
1	7,83054169688115	5	74,8474558749404
2	31,9152618869051	6	78,8906982508077
3	-24,9767991303745	7	35,8075177049418

Критические параметры R-245fa выбраны в соответствии с рекомендациями [24]: $p_c = 3,651$ МПа; $T_c = 427,01$ К; $\rho_c = 519,436$ кг/м³ (в [24] $p_c = 4,43$ МПа; $T_c = 427,25$ К, критической плотности нет. Нужно сослаться на [1]?). Такой выбор критических параметров позволяет более объективно сравнить методики расчета ρ^+ и ρ^- , и p_s хладагента R-245fa, предложенные в [1] и данной работе. Температура тройной точки, T_t , выбрана на основе анализа результатов работ [1, 25]: $T_t = 170,15$ К (у Akasaka [1] $T_t = 170,0$ К, в работе Di Nicola про тройную точку ничего не нашел).

Имея уравнение линии упругости (9), мы нашли производную $p'_s(T)$ и рассчитали значения коэффициентов d_i «кажущейся» теплоты парообразования (8)

с помощью программы SVD путем поиска минимального значения следующего функционала:

$$F_2 = \sum_{k=1}^{N_2} W_{\rho_{s, k}}^2 \left(\rho_{s, k}^{-(\text{exp})} - \rho_{s, k}^{-(\text{ras})} \right)^2, \quad (11)$$

где $W_{\rho_{s, k}}$ — «вес» k -ой точки $(\rho_{s, k}^{-(\text{exp})}, T)$ из опорного массива данных [1, 9]; $\rho_{s, k}^{-(\text{ras})}$ — значения плотности насыщенного пара, рассчитанные по формуле (7). Результаты расчета коэффициентов (8) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты d_n уравнения (8)

Table 2

Coefficients d_n for equation (8)

n	d_n	n	d_n
1	11,114252423339760	3	-89,5678637337432
2	52,710383511490300	4	61,4590859834968

Расчет плотности насыщенной жидкости R-245fa

Для того, чтобы средний диаметр и параметр порядка в рамках предложенного подхода удовлетворяли теоретически обоснованным уравнениям (2) и (3), соответственно, мы выбрали уравнение $\rho^+ = \rho^+(T)$ хладагента R-245fa в виде [26]:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(1 + b_1 |\tau|^\beta + b_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + b_3 |\tau|^{2\beta} + b_4 |\tau|^{3\beta} + b_5 |\tau|^{1-\alpha} + b_6 |\tau| + \sum_{n=7}^{12} b_n |\tau|^{1+(n-6)\alpha} \right). \quad (12)$$

Анализ функций (5)–(7) в окрестности критической точки, то есть при условии $\tau \rightarrow 0$, показал, что система уравнений (7)–(9) и (12) воспроизводит поведение функций $f_d(\tau)$ и $f_s(\tau)$ в соответствии с уравнениями (2) и (3), если коэффициенты b_i , где $i \in \{1, 2, \dots, 6\}$, находятся согласно равенствам:

$$b_1 = \frac{d_1}{d_0}, \quad b_2 = \frac{d_2}{d_0}, \quad b_3 = b_1^2 - \frac{d_3}{d_0}, \quad b_4 = b_1^3 - 2 \frac{b_1 d_3}{d_0}, \quad (13)$$

$$b_5 = -\left[\frac{d_4}{d_0} + (2 - \alpha) \frac{a_2}{d_0} \right], \quad b_6 = -\left(1 - 2 \frac{a_0}{d_0} \right). \quad (14)$$

Как это следует из уравнений (7) и (12), линия насыщения хладагента R245fa в асимптотической окрестности критической точки описывается уравнением $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta} = -x_0$, где $x_0 = b_1^{-1/\beta} = 0,3410$.

Также из соотношений (13) и (14) следует, что первые шесть коэффициентов, $\{b_1, b_2, \dots, b_6\}$, можно рассчитать на основе параметров уравнений (8) и (9):

$$b_1 = 1,4193465603748060, \quad b_2 = 6,73138405386239, \\ b_3 = 13,452816389944660, \quad b_4 = 35,329080309154240, \\ b_5 = -15,551788837067450, \quad b_6 = 2,118558197541598.$$

Расчет оставшихся коэффициентов b_n , где $n \in \{7, 8, \dots, 12\}$, уравнения (12) осуществлялся на основе поиска минимума функционала:

$$F_3 = \sum_{k=1}^{N_3} W_{\rho_{s,k}^+}^2 \left(\rho_{s,k}^{+,(\text{exp})} - \rho_{s,k}^{+,(\text{ras})} \right)^2, \quad (15)$$

где $W_{\rho_{s,k}^+}$ — «вес» k -ой точки $(\rho_{s,k}^{+,(\text{exp})}, T)$ из опорного массива данных [1, 9]; $\rho_{s,k}^{+,(\text{ras})}$ — значения плотности насыщенной жидкости, рассчитанные по формуле (12).

В табл. 3 приведены значения параметров уравнения (12), которые мы рассчитали на основе данных [1, 8–10] и функционала (15).

Таблица 3

Коэффициенты b_n , $n \geq 7$, уравнения (12)

Table 3

Coefficients b_n , $n \geq 7$, for equation (12)

n	b_n	n	b_n
7	-2747,61119981694	10	20673,5067898241
8	11904,9743944328	11	-10002,3024259772
9	-21838,5733751239	12	1969,44962760057

Результаты исследования

О точности, с которой уравнения (7), (9) и (12) описывают давление p_s и плотность ρ^+ , ρ^- , можно судить, во-первых, по информации, представленной на рис. 1–5. На этих рисунках представлены результаты сравнения значений ρ^- , p_s и ρ^+ R-245fa, рассчитанных по уравнениям (7), (10) и (12) с опытными и расчетными данными [1]–[11].

Во-вторых, мы рассчитали среднеквадратические отклонения (Root-mean square deviation, RMS) [29, 30]:

$$\text{RMS} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\delta X_i)^2 / (N-1)}, \quad (16)$$

где $\delta X_i = (X_i^{(\text{exp})} - X_i^{(\text{ras})}) / X_i^{(\text{exp})} \cdot 100\%$; индекс (exp) обозначает значение X_i из базы данных [1]–[11]; индекс (gas) обозначает значение X_i , рассчитанное на основе уравнений (7)–(9) и (12).

Результаты расчета по формуле (12) представлены в табл. 4 и 5. Эти результаты свидетельствуют о том, что ФУС [1] нуждается в корректировке, особенно в области насыщенного пара в окрестности тройной точки, а также вблизи критической точки (рис. 3, 5). RSM, рассчитанное

для табличных значений ρ^+ [1] для области температур $T \leq 426$ К, составляет 0,024%, а для области $T \leq 427$ К имеем RSM=0,19% (табл. 5). Это расхождение в значениях RSM обусловлено тем, что неопределенность определения ρ^+ в асимптотической окрестности критической точки по ФУС [1] резко возрастает, поскольку в рамках подхода [1] не учитываются особенности поведения вещества в области сильно развитых флуктуаций параметра порядка [12].

При определении $p_s^{(1)}$ авторы [9] использовали метод парожидкостного равновесия (VLE apparatus), а при измерении $p_s^{(2)}$ — метод пьезометра постоянного объема (constant volume piezometer method). Заметим, что точность первого метода существенно превосходит точность измерений, выполненным методом пьезометра постоянного объема (таблица 5).

Шесть экспериментальных значений ρ^+ [9] получены при $T > T_c$ и невязки в этих точках достигали 9% и более. Для этих точек мы рассчитали RMS отдельно: RMS=10,3%.

Три экспериментальных значения ρ^- [9] получены при $T > T_c$. Для этих точек мы также рассчитали RMS отдельно: RMS=5,2%.

О точности и надежности расчетной информации о плотности ρ^- вблизи тройной точки, полученной по формулам (4) и (6), можно судить по оценке поведения отношения $\phi = p'_s(T \rightarrow T_t) / p_s(T \rightarrow T_t)$ [17]. Этот метод оценки основан на том, что в окрестности тройной точки насыщенный пар по своим характеристикам близок к идеальному газу, для которого справедливо уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$\rho = \frac{p_s(T)}{RT}, \quad (17)$$

где $R=R_0/M$ — газовая постоянная, R_0 — универсальная газовая постоянная ($R_0=8,3144621$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [9]), M — молярная масса. Для R-245fa имеем [8]: $M=0,13404794$ кг·моль⁻¹, $R=R_0/M=62,0260341$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

В окрестности тройной точки имеет место неравенство:

$$\rho^-(T) = \frac{Tp'_s(T)}{r^*(T)} \geq \rho(T) = \frac{p_s}{RT} = \rho_{id}. \quad (18)$$

Таблица 4

Значения RMS для линии упругости, рассчитанные по формуле (16)

Table 4

RMS values for pressure line calculated by formula (16)

X	$p_s^{(t)}$, [4]	p_s , [5]	p_s , [6]	p_s , [7]	p_{srs} , [8]	p_s , [9]	p_s , [10]
S , %	0,026	1,15	0,063	0,40	0,14	0,41	0,021
X	p_s , [11]	$p_s^{(1)}$, [12]	$p_s^{(2)}$, [12]	p_s , [13]	$p_s^{(t)}$, [13]	p_s , [14]	p_s , [31]
RMS, %	0,35	0,34	1,52	0,25	0,95	0,53	1,14

Таблица 5

Значения RMS для линии насыщения, рассчитанные по формуле (16)

Table 5

RMS values for saturation line calculated by formula (16)

X	ρ^+ , [4]	ρ^+ , [11]	ρ_{tr}^+ , [12]	ρ^+ , [12]	ρ^+ , [13]	ρ_{tr}^- , [1]	ρ_{tr}^- , [11]	ρ^- , [11]
RMS, %	0,19	0,31	0,087	0,34	0,35	2,14	4,42	2,8

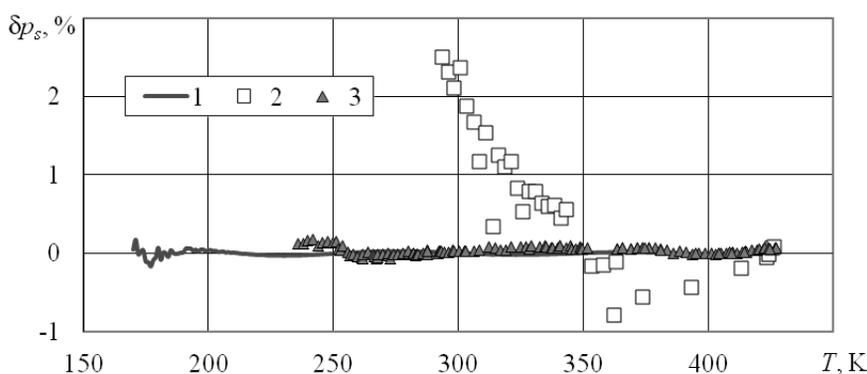


Рис. 1. Отклонения $\delta p_s(T) = (p_s^{(ras)} - p_s^{(exp)}) / p_s^{(exp)} \cdot 100\%$ R-245fa значений, рассчитанные по уравнению (9), $p_s^{(ras)}$, от значений $p_s^{(exp)}$: 1 — Akasaka et al. (2015) [1]; 2 — Sotani et al. (1999) [2]; 3 — Feng et al. (2010) [3]

Fig. 1. Deviations $\delta p_s(T) = (p_s^{(ras)} - p_s^{(exp)}) / p_s^{(exp)} \cdot 100\%$ of R-245fa values calculated by equation (9) $p_s^{(ras)}$ from the values $p_s^{(exp)}$: 1 — Akasaka et al. (2015) [1]; 2 — Sotani et al. (1999) [2]; 3 — Feng et al. (2010) [3]

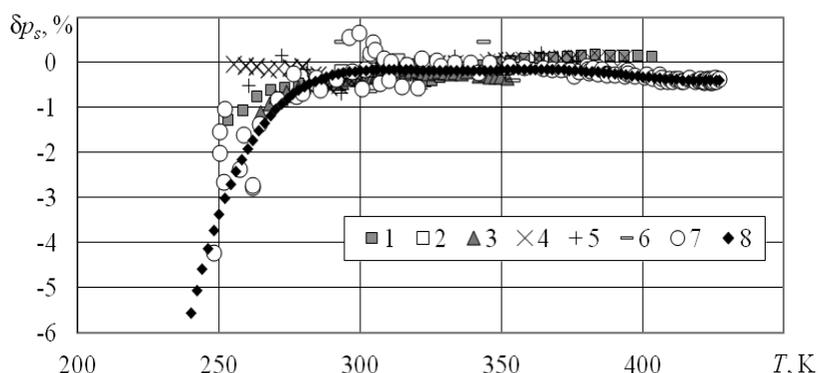


Рис. 2. Отклонения $\delta p_s(T) = (p_s^{(ras)} - p_s^{(exp)}) / p_s^{(exp)} \cdot 100\%$ R-245fa значений, рассчитанных по уравнению (9), $p_s^{(ras)}$, от значений $p_s^{(exp)}$: 1 — Pan et al. (2006) [4]; 2 — Bobbo et al. (2001) [5]; 3 — Di Nicola et al. (2001) [6]; 4 — Wang et al. (2004) [7]; 5 — Zhang et al. (2013) [8]; 6 и 7 — Grebenkov A. J. et al. (2004) [9];

8 — расчет по уравнению линии упругости Grebenkov A. J. et al. (2004) [9]

Fig. 2. Deviations $\delta p_s(T) = (p_s^{(ras)} - p_s^{(exp)}) / p_s^{(exp)} \cdot 100\%$ of R-245fa values calculated by equation (9) $p_s^{(ras)}$ from the values $p_s^{(exp)}$:

1 — Pan et al. (2006) [4]; 2 — Bobbo et al. (2001) [5]; 3 — Di Nicola et al. (2001) [6]; 4 — Wang et al. (2004) [7];

5 — Zhang et al. (2013) [8]; 6 и 7 — Grebenkov A. J. et al. (2004) [9];

8 — calculation by a pressure line equation Grebenkov A. J. et al. (2004) [9]

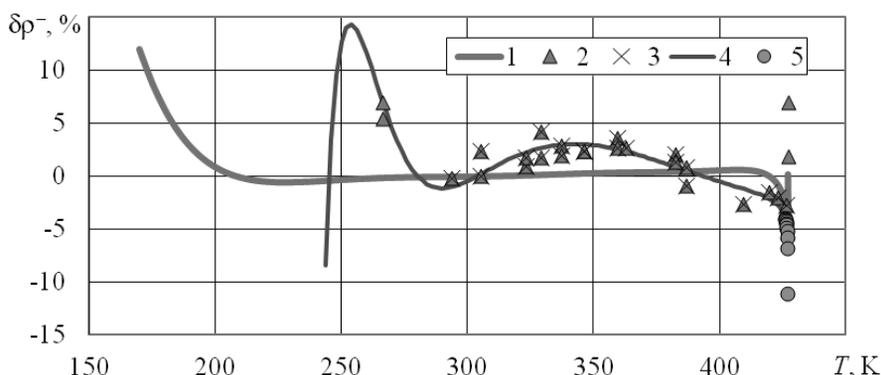


Рис. 3. Отклонения $\delta \rho^- = (\rho^{-(ras)} - \rho^{-(exp)}) / \rho^{-(exp)} \cdot 100\%$ R-245fa значений, рассчитанных по уравнению (7), $\rho^{-(ras)}$, от значений $\rho^{-(exp)}$ [1, 9]: 1 — расчетные данные Akasaka R. et al. [1]; 2, 3, 4 — опытные данные Grebenkov A. J. et al. [9]; 4, 5 — расчетные данные Grebenkov A. J. et al. [9]

Fig. 3. Deviations $\delta \rho^- = (\rho^{-(ras)} - \rho^{-(exp)}) / \rho^{-(exp)} \cdot 100\%$ of R-245fa values calculated by equation (7) $\rho^{-(ras)}$ from the values $\rho^{-(exp)}$ [1, 9]: 1 — calculated data by Akasaka R. et al. [4]; 2, 3, 4 — experimental data by A. J. et al. [9];

4, 5 — calculated data by Grebenkov A. J. et al. [9]

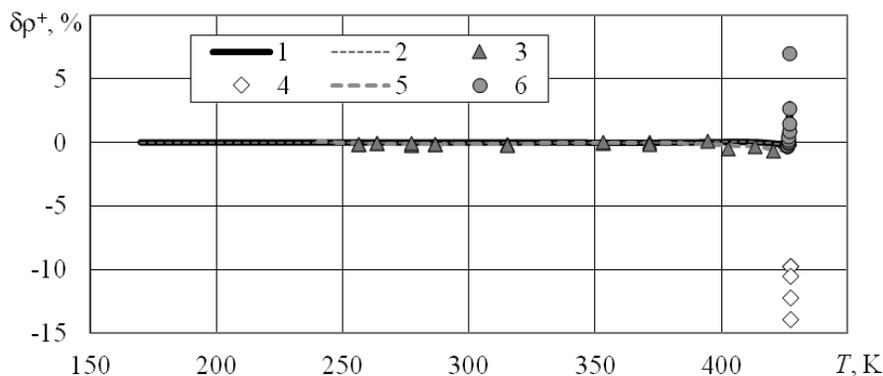


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta\rho^+ = (\rho^{+,(\text{ras})} - \rho^{+,(\text{exp})}) / \rho^{+,(\text{exp})} \cdot 100\%$ R-245fa значений, рассчитанных по уравнению (12), $\rho^{+,(\text{ras})}$, от данных $\rho^{+,(\text{exp})}$ [1, 9]: 1, 2 — расчетные данные Akasaka R. et al. [1], 3, 4 — опытные данные Grebenkov A. J. et al. [9]; 5, 6 — расчетные данные Grebenkov A. J. et al. [9]

Fig. 4. Relative deviations $\delta\rho^+ = (\rho^{+,(\text{ras})} - \rho^{+,(\text{exp})}) / \rho^{+,(\text{exp})} \cdot 100\%$ of R-245fa values calculated by equation (12) $\rho^{+,(\text{ras})}$ from the values $\rho^{+,(\text{exp})}$ [1, 9]: 1, 2 — calculated data by Akasaka R. et al. [4], 3, 4 — experimental data by Grebenkov A. J. et al. [9]; 5, 6 — calculated data by Grebenkov A. J. et al. [9]

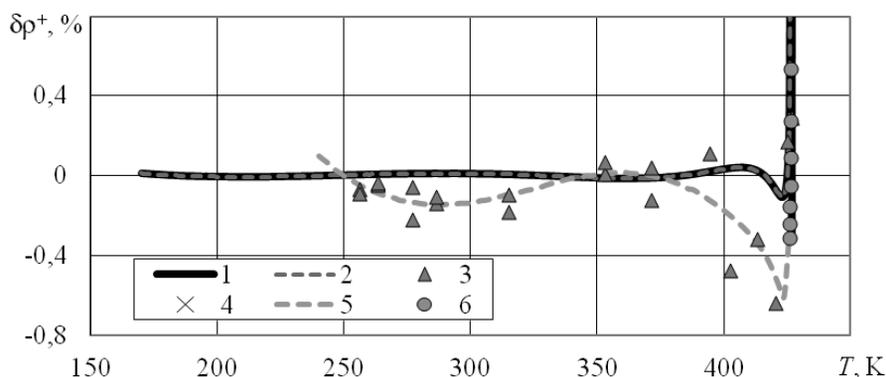


Рис. 5. Отклонения $\delta\rho^+ = (\rho^{+,(\text{ras})} - \rho^{+,(\text{exp})}) / \rho^{+,(\text{exp})} \cdot 100\%$ R-245fa значений, рассчитанных по уравнению (12), $\rho^{+,(\text{ras})}$, от данных $\rho^{+,(\text{exp})}$ [1, 9–11]: 1, 2 — расчетные данные Akasaka R. et al. [1]; 3, 4 — опытные данные Grebenkov A. J. et al. (2000) [9]; 5 — расчетные данные Grebenkov A. J. et al. [9]

Fig. 5. Deviations $\delta\rho^+ = (\rho^{+,(\text{ras})} - \rho^{+,(\text{exp})}) / \rho^{+,(\text{exp})} \cdot 100\%$ of R-245fa values calculated by equation (12) $\rho^{+,(\text{ras})}$ from the values $\rho^{+,(\text{exp})}$ [1, 9–11]: 1, 2 — calculated data by Akasaka R. et al. [4]; 3, 4 — experimental data by Grebenkov A. J. et al. (2000) [9]; 5 — calculated data by Grebenkov A. J. et al. [9]

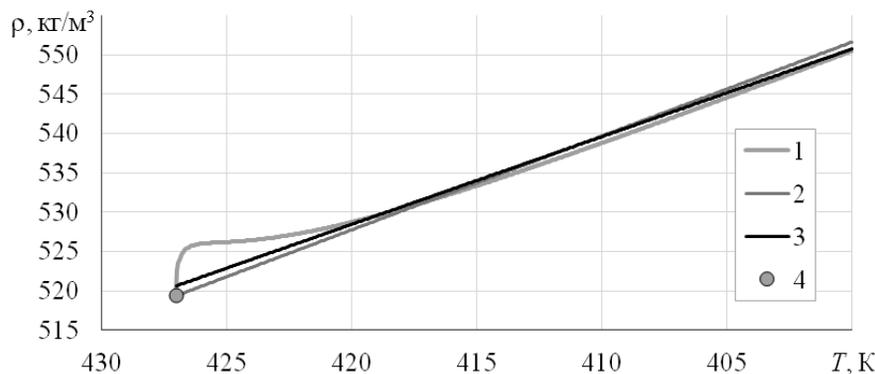


Рис. 6. Графическое представление среднего диаметра f_d R-245fa: 1 — f_d рассчитан по уравнениям (7) и (12) данной работы; 2 — f_d рассчитан по уравнению состояния Akasaka R. et al. [1] в интервале от тройной точки до критической точки; 3 — f_d рассчитан по уравнению состояния Akasaka R. et al. [1] для диапазона температур $400 \leq T \leq T_c$ K; 4 — критическая точка R-245fa

Fig. 6. Graphic representation of R-245fa average diameter f_d : 1 — f_d calculated by equations (7) and (12) from the article; 2 — f_d calculated by equation of state by Akasaka R. et al. [1] in the interval from triple point to critical point; 3 — f_d calculated by equation of state by Akasaka R. et al. [1] for the temperature range $400 \leq T \leq T_c$ K; 4 — R-245fa critical point

Из уравнения (17), если $T = T_t$, непосредственно следует:

$$\frac{p'_s(T_t)}{p_s(T_t)} \geq \frac{r^*(T_t)}{RT_t^2} = \phi_t. \quad (19)$$

При $T_t = 170,15$ К [9], значение параметра $\phi = \phi_t$ в тройной точке, рассчитанное по уравнению: (9), $p_s^{(7)}(T_t) = 11,69462$ Па и $p'_s(T_t) = 1,6707$ Па·К⁻¹, принимает следующее значение: $\phi_t = \phi_t^{(7)} = p'_s(T_t) / p_s(T_t) = 0,1428$ К⁻¹. Значение «кажущейся» теплоты парообразования в тройной точке мы вычислили по формуле (6): $r^*(T_t) = 248,3960$ кДж/кг и параметр $\phi_t = r^*(T_t) / (RT_t^2) = 0,1385$ К⁻¹. Из (7) и (14) найдем значения $\rho^-(T)$ и $\rho_{id}(T)$ при температуре $T = T_t$: $\rho^-(T_t) = 0,0011434$ кг·м⁻³ и $\rho(T_t) = \rho_{id}(T_t) = 0,001109$ кг·м⁻³. Как видим, полученные значения $\rho^-(T_t)$ и $\rho_{id}(T_t)$ удовлетворяют неравенству (18) в тройной точке.

Для оценки значения $r^*(T_t)$ использована методика [27, 28], в рамках которой теплота парообразования хладагентов, в частности R-245fa, r рассчитывается по обобщенной зависимости:

$$r = r_{76} \left(\left| \tau \right| / \left| \tau_{76} \right| \right)^{0,38}, \quad (20)$$

где $\left| \tau_{76} \right| = 1 - T_{76} / T_c = 0,24$; $T_{76} = 0,76 T_c = 324,52760$ К; $r_{76} = r(T = T_{76}) = 177,927$ кДж·кг⁻¹, расчет по формуле (6).

При $T = T_t = 170,15$ К из (21) следует $r_t = 252,33515$ кДж·кг⁻¹. При $T = 170,15$ К плотности насыщенного пара в тройной точке $\rho_t^- = 0,0011434$ кг/м³, расчет по формуле (6), и $\rho_t^+ = 1648,40111$ кг/м³, расчет по формуле (12), следовательно, $\rho_t^- / \rho_t^+ = 6,9 \cdot 10^{-7}$ и, согласно (4), имеет место равенство $r_t^- = r_t^+$. Таким образом, значение $r^*(T_t)$, рассчитанное по формуле (6), находится в пределах неопределенности, $\pm 3 - 5\%$, определения теплоты парообразования по расчетной формуле (21) при $T = T_t$.

Мы также рассчитали значение f_d в интервале температур $171,15 \leq T \leq 427,00999$ К. Результаты расчета представлены на рис. 6. Как видим, поведение среднего диаметра f_d в интервале температур $171,15 \leq T \leq 423$ К удовлетворяет правилу прямолинейного диаметра [29, 30], а в интервале температур $423 \leq T \leq 427,00999$ К модели $[2\beta, 1 - \alpha]$, формула (2) [31]. При этом средний диаметр во всем температурном диапазоне $170,15 \leq T \leq 427,00999$ К удовлетворяет неравенству $f_d > 0$, что хорошо согласуется с результатами работ [31, 32].

Выводы

Разработанная нами математическая модель ЛФР хладагента R-245fa позволила выявить существенное расхождение экспериментальных данных [9] от расчетных значений ρ^- , полученных на основе уравнения (5) для плотности насыщенного пара. Предложенная модель ЛФР удовлетворяет модели среднего диаметра $[2\beta, 1 - \alpha]$, при этом $f_d > 0$ в диапазоне температур от тройной точки до критической точки. Этот результат получен для R-245fa впервые и согласуется с результатами работ [31]–[33]. Уравнения (7)–(9), (12) можно использовать для расчета обобщенной масштабной переменной \tilde{x} [34, 35], которая нашла применение при построении масштабных [36, 37] и единых фундаментальных уравнений состояния [38, 39].

Заключение

Систему уравнений (7)–(9), (12) можно рекомендовать для описания линии фазового равновесия новых холодильных агентов в интервале температур от T_t до T_c . Кроме того, использование неравенства (19) и уравнения Менделеева — Клапейрона позволяет существенно повысить надежность полученной расчетной информации о плотности ρ^- в окрестности тройной точки.

Литература

1. Akasaka R., Zhou Y., Lemmon E. W. A Fundamental Equation of State for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa) // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 44, No 1. P. 013104 (1-11).
2. Sotani T., Kubota H. Vapor pressures and PVT properties of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) // *Fluid Phase Equilib.* 1999. V. 161, No 2. P. 325–335.
3. Feng X., Xu X., Lin H., Duan Y. Vapor pressures of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane and 1,1,1,3,3-pentafluoropropane // *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 290, No 1–2. P. 127–136.
4. Pan J., Wu J., Liu Z. Vapor Pressure of Dimethoxymethane and 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51, No 1. P. 186–189.
5. Bobbo S., Fedele L., Scattolini M., Camporese R. Isothermal VLE measurements for the binary mixtures HFC-134a+HFC-245fa and HC-600a+HFC-245fa // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 185, No 1–2. P. 255–264.
6. Di Nicola G. Vapor Pressure and Gas Phase P-V-T Data for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa) // *J. Chem. Eng. Data*. 2001. V. 46, No 6. P. 1619–1622.

References

1. Akasaka R., Zhou Y., Lemmon E. W. A Fundamental Equation of State for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa). *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 44, No 1. P. 013104 (1-11).
2. Sotani T., Kubota H. Vapor pressures and PVT properties of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa). *Fluid Phase Equilib.* 1999. V. 161, No 2. P. 325–335.
3. Feng X., Xu X., Lin H., Duan Y. Vapor pressures of 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane and 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 290, No 1–2. P. 127–136.
4. Pan J., Wu J., Liu Z. Vapor Pressure of Dimethoxymethane and 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane. *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51, No 1. P. 186–189.
5. Bobbo S., Fedele L., Scattolini M., Camporese R. Isothermal VLE measurements for the binary mixtures HFC-134a+HFC-245fa and HC-600a+HFC-245fa. *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 185, No 1–2. P. 255–264.
6. Di Nicola G. Vapor Pressure and Gas Phase P-V-T Data for 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa). *J. Chem. Eng. Data*. 2001. V. 46, No 6. P. 1619–1622.

7. Wang Z. W., Duan Y. Y. Vapor Pressures of 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. V. 49, No 6. P. 1581–1585.
8. Zhang W., Yang Z. Q., Lu Jing, Lu Jian. Vapor Pressures of 2-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233xf) // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58, No 8. P. 2307–2310.
9. Grebenkov A. J., Belyayeva O. V., Klepatski P. M., Saplitsa V. V., Timofeyev B. D., Tsurbelev V. P., Zayats T. A. Thermophysical properties of R245fa, ASHRAE Research Project 1256-RP (Minsk, Belarus: Joint Institute for Power and Nuclear Research, Sosny) 2004. P. 1–104.
10. Семенюк Ю. В., Анчербак С. Н., Железный В. П., Гребеньков А. Ж., Беляева О. В. Исследование давления насыщенных паров, плотности, поверхностного натяжения и критических параметров хладагента R245fa // *Вестник Международной академии холода*. 2006. № 4. С. 20–27.
11. Zhelezny V. P., Semenyuk Yu. V., Ancherbak S. N., Grebenkov A. J., Belyayeva O. V. An experimental investigation and modelling of the solubility, density and surface tension of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R-245fa)/synthetic polyolester compressor oil solutions // *J. Fluorine Chem.* 2007. V. 128, No 9. P. 1029–1038.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 296 с.
13. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.
14. Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 696–699.
15. Cerdeirina C., Anisimov M., Sengers J. The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid-liquid phase equilibria // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424, No 4–6. P. 414–419.
16. Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Cai J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139, No 12. P. 124103.
17. Rykov S. V., Kudryavtseva 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.
18. Рыков В. А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // *Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук*. Л.: ЛТИХП, 1988. 275 с.
19. 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.
20. 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.
21. Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Shishakov V. V., Rykov A. V. Extrapolation of IAPWS-IF97 data: The saturation pressure of H₂O in the critical region // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 653. P. 012109.
22. Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218 // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1992. V. 62. P. 611–617.
23. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир. 1980. 280 с.
7. Wang Z. W., Duan Y. Y. Vapor Pressures of 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea). *J. Chem. Eng. Data*. 2004. V. 49, No 6. P. 1581–1585.
8. Zhang W., Yang Z. Q., Lu Jing, Lu Jian. Vapor Pressures of 2-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233xf). *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58, No 8. P. 2307–2310.
9. Grebenkov A. J., Belyayeva O. V., Klepatski P. M., Saplitsa V. V., Timofeyev B. D., Tsurbelev V. P., Zayats T. A. Thermophysical properties of R245fa, ASHRAE Research Project 1256-RP (Minsk, Belarus: Joint Institute for Power and Nuclear Research, Sosny) 2004. P. 1–104.
10. Semenyuk Yu. V., Ancherbak S. N., Zhelezny V. P., Grebenkov A. Zh., Belyayeva O. V. Study of saturated vapor pressure, density, surface tension and critical parameters of the refrigerant R245fa. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2006. No 4. P. 20–27.
11. Zhelezny V. P., Semenyuk Yu. V., Ancherbak S. N., Grebenkov A. J., Belyayeva O. V. An experimental investigation and modelling of the solubility, density and surface tension of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R-245fa)/synthetic polyolester compressor oil solutions. *J. Fluorine Chem.* 2007. V. 128, No 9. P. 1029–1038.
12. Landau L. D., Lifshitz E. M. 1980. *Statistical Physics. Part 1 (Course of Theoretical Physics vol 5)* (Oxford: Pergamon).
13. Ma Sh. 2018. *Modern Theory of Critical Phenomena* (New York, NY: Roudedge).
14. Fisher M. E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling Theory. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 696–699.
15. Cerdeirina C., Anisimov M., Sengers J. The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid-liquid phase equilibria. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424, No 4–6. P. 414–419.
16. Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Cai J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids. *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139, No 12. P. 124103.
17. Rykov S. V., Kudryavtseva 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.
18. Rykov V. A. 1988. Analysis of regularities of change of substance thermodynamic properties in a wide range of state parameters including the critical point neighborhood and metastable region C. Sc. thesis (Leningrad: Leningrad Institute of Refrigeration Industry).
19. 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.
20. 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.
21. Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Shishakov V. V., Rykov A. V. Extrapolation of IAPWS-IF97 data: The saturation pressure of H₂O in the critical region. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 653. P. 012109.
22. Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Unique nonanalytic equation of state of the refrigerant R218. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1992. V. 62. P. 611–617.
23. Forsythe G. E., Malcolm M. A., Moler C. B. 1977. *Computer methods for mathematical computations* (Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc).

24. Liu C., Liu G., Qin Y., Zhuang Y. Analysis of a combined proton exchange membrane fuel cell and organic Rankine cycle system for waste heat recovery // *Int. J. Green Energy*. 2021. V. 18, No 3. P. 271–281.
25. Di Nicola G., Brandoni C., Di Nicola C., Giuliani G. Triple point measurements for alternative refrigerants // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 108, No 2. P. 627–631.
26. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Сverdlov А. В., Нурьшева М. Анализ различных моделей среднего диаметра линии фазового равновесия R236ea // *Вестник Международной академии холода*. 2019. № 3. С. 87–93. DOI: 10.17586/1606-4313-2019-18-3-87-93
27. Arutyunov B. A., Rytova E. V., Raeva V. M., Frolkova A. K. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51, No 5. P. 742–751.
28. Арутюнов Б. А., Рытова Е. В., Калымбет Г. П. О взаимосвязи разностей различных свойств фреонов на линиях насыщения при фазовом переходе жидкость-пар // *Тонкие химические технологии*. 2018. vol. 13. No 1. p. 33–44.
29. Reif-Acherman S. The history of the rectilinear diameter law // *Quim. Nova*. 2010. Vol. 33, No. 9, 2003–2010.
30. Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S., Beysens D., Hahn I. Liquid-vapor rectilinear diameter revisited // *Phys. Rev. E*. 2018. V. 97. P. 020101 (R).
31. Vorobev V. S., Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E., Pokholchenko V. A. Development of combined scaling models for liquid and gas densities at the saturation line: Structures and numerical data for SF₆ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. P. 012016.
32. 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.
33. Vorob'ev V. S., Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Shishakov V. V., Aung Tu Ra Tun, 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.
34. Rykov V. A. Description of the critical point wide vicinity using the scale function of free-energy // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1985. V. 59, No 9. P. 2349–2350.
35. Рыков С. В. Фундаментальное уравнение состояния, учитывающее асимметрию жидкости // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2014. № 1. С. 33–36.
35. Рыков С. В., Кудрявцева И. В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных // *Вестник Международной академии холода*. 2009. № 1. С. 43–45.
37. Рыков А. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладагента R23 // *Вестник Международной академии холода*. 2012. № 4. С. 26–28.
38. Колобаев В. А., Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Рыков В. А., Сverdlov А. В., Козлов А. Д. Методика построения уравнения состояния и термодинамических таблиц для хладагента нового поколения // *Измерительная техника*. 2021. № 2. С. 9–15.
39. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Демина Л. Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // *Вестник Международной академии холода*. 2009. № 4. С. 29–32.
24. Liu C., Liu G., Qin Y., Zhuang Y. Analysis of a combined proton exchange membrane fuel cell and organic Rankine cycle system for waste heat recovery. *Int. J. Green Energy*. 2021. V. 18, No 3. P. 271–281.
25. Di Nicola G., Brandoni C., Di Nicola C., Giuliani G. Triple point measurements for alternative refrigerants. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 108, No 2. P. 627–631.
26. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Nuryшева 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. DOI: 10.17586/1606-4313-2019-18-3-87-93
27. Arutyunov B. A., Rytova E. V., Raeva V. M., Frolkova A. K. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51, No 5. P. 742–751.
28. Arutyunov B. A., Rytova E. V., Kalymbet G. P. Relations between the differences of different properties of freones on the saturation lines upon liquid-vapor phase transition. *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. No 1. P. 33–44.
29. Reif-Acherman S. The history of the rectilinear diameter law. *Quim. Nova*. 2010. Vol. 33, No. 9, 2003–2010.
30. Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S., Beysens D., Hahn I. Liquid-vapor rectilinear diameter revisited. *Phys. Rev. E*. 2018. V. 97. P. 020101 (R).
31. Vorobev V. S., Ochkov V. F., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E., Pokholchenko V. A. Development of combined scaling models for liquid and gas densities at the saturation line: Structures and numerical data for SF₆. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. P. 012016.
32. 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.
33. Vorob'ev V. S., Ustyuzhanin E. E., Ochkov V. F., Shishakov V. V., Aung Tu Ra Tun, 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.
34. Rykov V. A. Description of the critical point wide vicinity using the scale function of free-energy. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1985. V. 59, No 9. P. 2349–2350.
35. Rykov S. V. The fundamental equation of state considering asymmetry of fluid. *Scientific and Technical Volga region Bulletin*. 2014. No 1. P. 33–36.
36. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V. Method for calculating asymmetric components of free energy in physical variables. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2009. No 1. P. 43–45.
37. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Asymmetric scale equation of state for R23. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2012. No 4. P. 26–28.
38. Kolobaev V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Kozlov A. D. Methodology for constructing the equation of state and thermodynamic tables for a new generation refrigerant. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2021. No 2. P. 9–15.
39. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Demina L. U. Unified equation of state for R717 taking into account the features of the critical region. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2009. No 4. P. 29–32.