

УДК 536.71

# Описание термодинамической поверхности аргона в рамках теории ренормгруппы для асимметричной модели

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА<sup>1</sup>,  
д-р техн. наук В. А. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук П. В. ПОПОВ<sup>2</sup>, канд. техн. наук Р. И. СОЛОМИЧЕВ<sup>3</sup>,  
канд. техн. наук С. А. РЫКОВ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы

<sup>3</sup>ООО НПО «Турбулентность-Дон»

<sup>4</sup>Государственный Морской Технический Университет (ГМТУ)

E-mail: togg1@yandex.ru

*Разработано единое фундаментальное уравнение состояния (ЕФУС), которое удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к фундаментальным уравнениям состояния (ФУС), и учитывает асимметрию системы жидкость — газ в соответствии с современной теорией критической точки. Апробация предложенного ЕФУС выполнена на примере описания термодинамической поверхности аргона — вещества, для которого имеется обширная высокоточная экспериментальная информация в широкой области параметров состояния. На основе статистических оценок, включающих AAD, BIAS и RSM, проведено сравнение предложенного ЕФУС с международным ФУС аргона (Tegeler и др., 1999). Показано, что предложенное ЕФУС позволяет получить точную информацию о термодинамических свойствах аргона, достаточную для разработки высокоточных приборов, в частности, газоанализаторов.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, давление, плотность, аргон, ренормгруппа, масштабная теория.

## Информация о статье:

Поступила в редакцию 13.01.2023, одобрена после рецензирования 15.05.2023, принята к печати 07.06.2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-61-67

Язык статьи — русский

## Для цитирования:

Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Попов П. В., Соломичев Р. И., Рыков С. А. Описание термодинамической поверхности аргона в рамках теории ренормгруппы для асимметричной модели. // Вестник Международной академии холода. 2023. № 3. С. 61-67. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-61-67

## Thermodynamic surface of argon in terms of renormalization group theory for asymmetric model

Ph. D. S. V. RYKOV<sup>1</sup>, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA<sup>1</sup>, D. Sc. V. A. RYKOV<sup>1</sup>, Ph. D. P. V. POPOV<sup>2</sup>,  
Ph. D. R. I. SOLOMICHEV<sup>3</sup>, Ph. D. S. A. RYKOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ITMO University

<sup>2</sup>Russian Research Institute for Metrological Service

<sup>3</sup>NPO Turbulence-Don LLC

<sup>4</sup>St. Petersburg State Maritime Technical University (SMTU)

E-mail: togg1@yandex.ru

*A single fundamental equation of state has been developed. The equation meets the criteria for fundamental equations of state and takes into account the asymmetry of liquid-gas system in accordance with modern theory of critical point. The equation has been tested on the description of thermodynamic surface of argon for which a great amount of high-precision experimental data for a variety of state parameters is available. On the basis of statistics including AAD, BIAS and RSM, the proposed equation has been compared with international fundamental equation of state for argon (Tegeler et al., 1999). The proposed equation has been shown to allow obtaining precise data on thermodynamic properties of argon, which is sufficient to develop high-precision instruments, gas analyzers in particular.*

**Keywords:** equation of state, pressure, density, argon, renormalization group, scale theory.

**Article info:**

Received 13/01/2023, approved after reviewing 15/05/2023, accepted 07/06/2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-61-67

Article in Russian

**For citation:**Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Popov P. V., Solomichiev R. I., Rykov S. A. Thermodynamic surface of argon in terms of renormalization group theory for asymmetric model. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2023. No 3. p. 61-67. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-61-67**Введение**

При расчете равновесных свойств индивидуальных технически важных веществ все большее распространение приобретают методы [1]–[6], в рамках которых учитываются особенности критической области системы жидкость — газ. Наибольшие успехи достигнуты в рамках подхода, основанного на методе псевдокритических точек [7], который получил физическое обоснование [8], основанное на экспериментально подтвержденной гипотезе Бенедика [9] и феноменологической теории критической точки Мигдала [10]. На базе метода псевдокритических точек в рамках модели решеточного газа разработаны фундаментальные уравнения для ряда технически важных веществ [1, 11–16], причем для хладагентов R1234yf [13], R23 [12], R1233zd (E) [14], R218 [15] на основе ФУС разработаны таблицы стандартных справочных данных. Для дальнейшего развития высокоточной измерительной техники требуются все более точная информация о термодинамических свойствах хорошо изученных веществ. В частности, при конструировании и эксплуатации (поверки) газоанализаторов НПО «Турбулентность-Дон».

В работе [17] предложена методика построения фундаментального УС, в рамках которой учитываются особенности критической области для реальной жидкости в соответствии с масштабной теорией (МТ) [18] и теорией ренормгруппы [19]. Целью данной работы является, во-первых, реализация данной методики на примере разработки ФУС аргона, во-вторых, оценка точности и сравнение с известными ФУС аргона.

**Единое фундаментальное уравнение состояния**

Для асимметричных систем, например, реальной жидкости, в окрестности критической точки должны выполняться следующие зависимости [18]:

$$\Delta p|_{\Delta p=0} = \tilde{A}_1 |\tau| + \tilde{A}_2 |\tau|^{2-\alpha} + \tilde{A}_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \tilde{A}_4 |\tau|^{\gamma+1-\alpha} + \dots, \quad (1)$$

$$\Delta p|_{\tau=0} = \pm \tilde{B}_1 |\Delta p|^\delta + \tilde{B}_2 |\Delta p|^{\delta+1} + \tilde{B}_3 |\Delta p|^{\delta+\Delta/\beta} + \tilde{B}_4 |\Delta p|^{\delta+(\beta\delta-1)/\beta} + \dots, \quad (2)$$

где  $\Delta p = p/p_c - 1$ ;  $\tau = T/T_c - 1$ ;  $\Delta p = p/p_c - 1$ ;  $\rho_c$ ,  $T_c$ ,  $p_c$  — критические параметры;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура;  $p$  — давление;  $\tilde{A}_i$  и  $\tilde{B}_i$  — постоянные коэффициенты;

С целью выполнить соотношения (1) и (2) в основу разработки ЕФУС, удовлетворяющего МТ и РГ для асимметричных систем [18, 19], мы использовали подход, разработанный в [20] и методику ГСССД [17]. В результате получили следующее выражение для свободной энергии  $F$ :

$$F(T, \rho) = RT \left[ D_0 \frac{1}{T} + D_1 + D_2 (\ln T - 1) + D_3 \frac{T}{2} + D_4 \frac{T^2}{6} \right] + RT \omega \sum_{i=0}^{21} \sum_{j=0}^9 (C_{ij} \tau^i \Delta p^j) + RT_c f(\omega) \sum_{i=0}^{10} u_i |\Delta p|^{\delta + \frac{\Delta_i}{\beta} + 1} a_i(x) \varphi_i +$$

$$+ RT \left[ \tau_i (\omega^2 - 3\omega) C_6 + \tau_i (\omega^3 - 2\omega^2) C_7 \right] + RT [\omega y_2 + \omega (y_4 - y_6) C_8 + \omega y_6 (Z_c - 0.2) + \ln \rho], \quad (3)$$

где  $\omega = \rho/\rho_c$ ;  $t = T/T_c$ ;  $\tau_i = T_c/T - 1$ ;  $f(\omega) = \left[ (1 - \omega^{\eta_0})^{\eta_2} - 1 \right]^{n_1}$ ;

$Z_c = p_c/(R\rho_c T_c) 10^3$ ;  $y_2 = -15,4/12 + 5,8/12 \Delta p - 1,1/6 \Delta p^2 + 0,05 \Delta p^3$ ;  $y_4 = 5 - 4 \Delta p + 3 \Delta p^2 - 2 \Delta p^3 + \Delta p^4$ ;  $y_6 = 4 - 3 \Delta p + 2 \Delta p^2 - \Delta p^3 + \Delta p^5$ ;  $y_1 = dy_2/d\omega$ ;  $y_3 = dy_4/d\omega$ ;  $y_5 = dy_6/d\omega$ ;  $x = \tau/|\Delta p|^{1/\beta}$ ;  $\varphi_0 = \varphi_3 = \varphi_5 = \varphi_7 = \varphi_9 = t^{-1}$ ,  $\varphi_1 = \varphi_4 = \varphi_6 = \varphi_8 = \varphi_{10} = t^{-2}$ ,  $\varphi_2 = t^{-3}$ ;  $x'_\omega = -(\beta|\Delta p|)^{-1} x \cdot \text{sign}(\Delta p)$ ;  $b = (\gamma - 2\beta)/[\gamma(1 - 2\beta)]$ ;  $k = [(b - 1)/x_0]^\beta$ ;  $u_i$  и  $C_{ij}$  — постоянные коэффициенты;  $a_i(x)$  — масштабные функции:

$$a_0(x) = A_0 \left( (x + x_1)^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2} (x + x_2)^{2-\alpha} \right) + B_0 (x + x_3)^\gamma + C_0, \quad (4)$$

$$a_1(x) = A_1 \left( (x + x_4)^{2-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_4}{x_5} (x + x_5)^{2-\alpha+\Delta_1} \right) + B_1 (x + x_6)^{\gamma+\Delta_1} + C_1, \quad (5)$$

$$a_2(x) = (x + x_7)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_7}{x_8} (x + x_8)^{2-\alpha+\Delta_2} + C_2, \quad (6)$$

$$a_3(x) = (x + x_9)^{\gamma+\Delta_3} + C_3, \quad (7)$$

$$a_4(x) = (x + x_{10})^{\gamma+\Delta_4} - (x + x_{11})^{\gamma+\Delta_4} + C_4. \quad (8)$$

Здесь:  $A_1 = -k(\gamma + \Delta_1)[2b(2 - \alpha + \Delta_1)(1 - \alpha + \Delta_1)(1 - x_4/x_5)]^{-1}$ ;  $B_0 = B_1 = (2k)^{-1}$ ;  $A_0 = -k\gamma(\gamma - 1)[2ab(2 - \alpha)(1 - \alpha)(1 - x_1/x_2)]^{-1}$ ;  $C_i$  в (2)–(6) находятся из равенств:  $(2 - \alpha + \Delta_j)a_j(x) - x a'_j(x) = 0$ .

Сглаживающая функция  $f(\omega)$ , обеспечивающая плавный переход от области сильно развитых флуктуаций параметра порядка к области разряженного газа, выбрана таким образом, чтобы удовлетворить равенствам:

$$\left( \frac{\partial^n p}{\partial \rho^n} \right)_{T|_{\rho=\rho_c, T=T_c}} = 0, \quad (9)$$

и предельному переходу:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} = o(\tau). \quad (10)$$

Здесь  $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ ;  $o$  — символ Ландау.

Выполнение условий (9) и (10) является обязательным, если ФУС должно обеспечить выполнение требований масштабной теории (МТ) [18]. Например, если условие (9) не выполняется уже при  $n=3$ , то давление на критической изотерме описывается зависимостью  $\Delta p|_{\tau=0} = \pm \tilde{B}_1 |\Delta p|^3$  [21]. Согласно МТ (2), должно выполняться  $\Delta p|_{\tau=0} = \pm \tilde{B}_1 |\Delta p|^\delta$ , где  $\delta \approx 4,8 \div 4,9$ . Если же не выполняется условие (10), то введение коэффициента изотермической сжимаемости,  $K_T$ , на критической изохоре описывается степенным законом  $K_T \sim |\tau|^{-1}$  [21], а согласно МТ  $K_T \sim |\tau|^{-\gamma}$ , где  $\gamma = 1,24$ .

**Расчет параметров и коэффициентов**

Параметры ФУС (1) установлены в ходе поиска коэффициентов  $C_{ij}$  на массиве данных [22]–[27]:  $T_c = 150,66$  К,  $p_c = 4,8634$  МПа,  $\rho_c = 535,1$  кг/м<sup>3</sup>,  $m = 39,948$  г/моль,  $R_m = 8,31433$  Дж/(моль К),  $R = R_m/m = 0,20812881$ ,  $\beta = 0,321$ ,

$\gamma = 1,24, \delta = 1 + \gamma/\beta = 4,863, \alpha = 2 - (\beta\delta + \beta) = 0,118, \Delta_0 = 0, \Delta_1 = 0,5, \Delta_2 = \gamma - \alpha = 1,122, \Delta_3 = \gamma + \beta - 1 = 0,561, \Delta_4 = \Delta_3, C_6 = 0,49051271047696; C_7 = 0,95217895427594; C_8 = -0,0096377933641461; x_0 = 0,26122, x_1 = 0,5342, x_2 = 1,368, x_3 = 0,8733, x_4 = 0,6952, x_5 = 1,4252, x_6 = 0,6733, x_7 = 0,69, x_8 = 0,81, x_9 = 0,79, x_{10} = 0,7, x_{11} = 0,9, u_0 = -3,5077646654166; u_1 = 8,3636593477456; u_2 = -0,43770901518397; u_3 = -0,12150589171592; u_4 = 8,9659460024441; u_5 = -0,0032742140874141; u_6 = 127,57410116388; u_7 = 0,15607988385755; u_8 = -10,939044516848; u_9 = -0,3566402738194; u_{10} = 3,2671199263721; C_{ij}$  приведены в табл. 1–3.

Для расчета  $C_{ij}$  использовалась программа SVD [28], для реализации которой использована, в частности, рассчитанная на основе (1), зависимость сжимаемости  $Z$ :

$$Z(T, \rho) = 1 + \omega \left[ y_1 \omega + y_2 + \tau_i (2\omega - 3) C_6 + \tau_i (3\omega^2 - 4\omega) C_7 \right] + \omega \left[ (y_3 \omega + y_4 - y_5 \omega - y_6) C_8 + (Z_C - 0,2)(y_5 \omega + y_6) \right] + \omega \sum_{i=0}^{21} \sum_{j=0}^9 C_{ij} \tau_i^j \Delta \rho^{i-1} (\omega + \Delta \rho) + \frac{T_C}{T} \omega \sum_{i=0}^{10} u_i \Phi_i U_i(\omega, t) |\Delta \rho|^{\delta + 1 + \frac{\Delta_i}{\beta}}, \quad (11)$$

где  $Z = p/(RT\rho)$ ;  $f' = df/d\omega$ ;  $U_i(\omega, t)$  описывается зависимостью:

$$U_i(\omega, t) = \left[ f' a_i(x) + \left( \delta + 1 + \frac{\Delta_i}{\beta} \right) f |\Delta \rho| \text{sign}(\Delta \rho) a_i(x) + f x'_\rho a'_i(x) \right]. \quad (12)$$

Значения коэффициентов  $D_i$  идеально-газовой составляющей свободной энергии Гельмгольца приведены в [29].

### Обсуждение результатов

Для оценки точности расчетов термических и калорических свойств аргона на основе ФУС (2) мы воспользовались статистическими характеристиками рекомендованными [30]:

абсолютное среднее отклонение:

$$AAD = 1/n \sum |\delta p_i|; \quad (13)$$

стандартное отклонение:

$$SDV = \sqrt{\sum (\delta p_i - BIAS)^2 / (n-1)}; \quad (14)$$

среднеквадратическое отклонение:

$$RMS = \sqrt{1/n \sum (\delta p_i)^2}, \quad (15)$$

где  $\delta p_i = 100 \Delta p_i / p_{i \text{ exp}}$ ;  $\Delta p_i = p_{i \text{ exp}} - p_{i \text{ eq}}$ ;  $p_{i \text{ exp}}, p_{i \text{ eq}}$  — экспериментальное и расчётное значения давления, соответственно.

Полученные значения AAD, SDV и RMS представлены в табл. 4.

Коэффициенты  $C_{i,j}$  уравнения состояния (3)

Таблица 1

Table 1

Coefficients  $C_{i,j}$  for equation of state (3)

$C_{i,j}$	$j$			
	0	1	2	
$i$	0	0	0	3,1523752391152
	1	0	0	-2,7152550119794
	2	0	0	-18,96620616903
	3	0	-0,6656029759293	-12,379607204461
	4	0	-8,2737087913715	-3,3249738111063
	5	0	-6,1621691655132	37,735590165376
	6	-0,11068685252373	-9,0091973316227	124,30920043515
	7	-0,22130101795018	91,674733428131	335,40373434175
	8	3,8193907710626	237,52349126806	475,56836946091
	9	0,65866427786218	-83,175656312426	-181,98885739393
	10	-15,798000513054	-594,60152905556	-1107,6887655787
	11	-25,567317935829	-629,74239507741	-1204,8365037046
	12	-2,3737574971324	-332,44817698799	-663,92947188818
	13	71,733009063092	128,24399898759	64,505397797616
	14	112,33690789423	367,17822116647	379,91503298249
	15	60,169622891081	172,38550685835	165,74349146213
	16	11,333418803235	28,218948524223	29,418301600055
	17	1,8010907933937	11,45927863836	11,570828459173
	18	-0,55922567995343	-4,2602123966641	-4,3400680783969
	19	0,13559200530085	1,0260555505412	1,0348501261326
	20	-0,018955798160878	-0,13888199599887	-0,13817349717039
21	0,0011579025943262	0,0081755421149383	0,0080236729283453	

Таблица 2

Коэффициенты  $C_{i,j}$  уравнения состояния (3)

Table 2

Coefficients  $C_{i,j}$  for equation of state (3)

$C_{i,j}$		$j$		
		3	4	5
$i$	0	22,103249080406	-6,6202227021378	-11,253074198995
	1	-19,426088765716	17,371048506851	34,624301246212
	2	-161,29139343614	-1,2587259838364	-16,993065988355
	3	-37,993357840532	-24,443253341239	-35,548343255877
	4	320,01850402162	30,775413934141	46,832857731635
	5	369,82293367318	-31,885966029337	-18,712858472511
	6	274,91791161827	-10,434239942053	-2,9850750032439
	7	300,45369789803	45,86708649635	9,7540043633829
	8	211,23960945881	-32,117074688461	-8,5318569709684
	9	-110,06799290705	-12,913576936217	4,0269429029688
	10	-504,63776892965	16,509483188676	-0,92813580805353
	11	-612,33032367458	-1,2614669774366	0,077165154573197
	12	-336,42917651661	-3,25017817591	0
	13	17,15591910508	1,4913788001538	0
	14	118,83463253632	-0,19030666196138	0
	15	54,008547488637	0	0
	16	14,642452884716	0	0
17	0,26422515953186	0	0	

Таблица 3

Коэффициенты  $C_{i,j}$  уравнения состояния (3)

Table 3

Coefficients  $C_{i,j}$  for equation of state (3)

$C_{i,j}$		$j$			
		6	7	8	9
$i$	0	-9,10458968476	1,8807109710715	8,3928252607249	4,3122561878332
	1	26,642686862884	-18,342484812759	-42,50748282975	-19,013167989635
	2	-18,686751363935	17,501439591986	39,990731498388	17,103711933985
	3	-13,694635548193	15,056184982965	18,116687429026	6,192913054758
	4	25,085437241286	-28,364209429838	-44,78061330394	-15,103444443394
	5	-11,907039751832	13,61183506738	23,033844750627	7,0844970076209
	6	1,8686920529452	-2,1513063914597	-3,8675954113623	-1,0983017284895

Таблица 4

Отклонения экспериментальных значений свойств  $r$  аргона

Table 4

Deviations of experimental values of  $r$  argon properties

Источник	$r$	AAD	SDV	RMS	$N$
[22]	$p$	0,0633	0,0789	0,0792	237
[23]	$p$	0,271	0,217	0,32	287
[24]	$p$	0,135	0,099	0,163	355
[22]	$\rho$	0,0604	0,0767	0,0767	237
[23]	$\rho$	0,0773	0,0686	0,0948	287
[24]	$\rho$	0,0936	0,0564	0,106	355
[25]	$C_v$	1,51	1,93	1,93	385
[26]	$C_v$	1,7	2,32	2,35	98
[27]	$C_v$	2,28	1,99	2,85	82

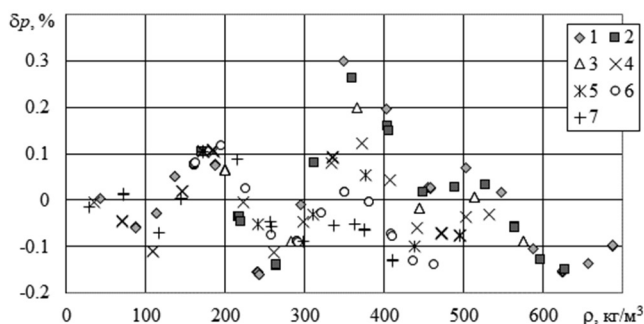


Рис. 1. Относительные отклонения давления  $\delta p = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{eq}})/p_{\text{exp}}$  экспериментальных данных  $p_{\text{exp}}$  [22] от рассчитанных по ФУС (2)  $p_{\text{eq}}$  на изотермах: 1 — 235 K; 2 — 250 K; 3 — 265 K; 4 — 280 K; 5 — 295 K; 6 — 310 K; 7 — 340 K

Fig. 1. Relative deviations of pressure  $\delta p = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{eq}})/p_{\text{exp}}$  of experimental data  $p_{\text{exp}}$  [22] from the data calculated by fundamental equation of state (2)  $p_{\text{eq}}$  on isotherms: 1 — 235 K; 2 — 250 K; 3 — 265 K; 4 — 280 K; 5 — 295 K; 6 — 310 K; 7 — 340 K

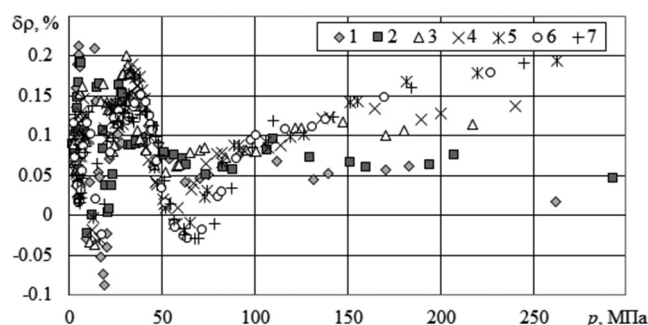


Рис. 2. Относительные отклонения плотности  $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{eq}})/\rho_{\text{exp}}$  экспериментальных данных  $\rho_{\text{exp}}$  [24] от рассчитанных по ФУС (2)  $\rho_{\text{eq}}$  на изотермах: 1 — 273,15 К; 2 — 298,15 К; 3 — 323,15 К; 4 — 348,15 К; 5 — 373,15 К; 6 — 398,15 К; 7 — 423,15 К

Fig. 2. Relative deviations of density  $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{eq}})/\rho_{\text{exp}}$  of experimental data  $\rho_{\text{exp}}$  [24] from the data calculated by fundamental equation of state (2)  $\rho_{\text{eq}}$  on isotherms: 1 — 273.15 K; 2 — 298.15 K; 3 — 323.15 K; 4 — 348.15 K; 5 — 373.15 K; 6 — 398.15 K; 7 — 423.15 K

ФУС (3) с предложенным набором параметров и коэффициентов  $C_{ij}$  (табл. 1–3) в пределах неопределенности экспериментальных данных описывают высокоточные  $p$ – $\rho$ – $T$  данные [22, 24] (рис. 1 и рис. 2, табл. 4) и изохорную теплоемкость [25] в широкой области параметров состояния (в том числе, окрестность критической точки) (рис. 3, табл. 4).

### Выводы

ФУС (2) описывает особенности поведения индивидуальных веществ, находящихся в жидком, газообразном или флюидном состоянии как в регулярной области,

### Литература

1. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub> up to 200 MPa Including the Critical Region, Calculated by a New Combined Equation of State with Few Parameters // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 1–20.
2. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> including the critical region. Combined thermal equation of state with a small number of parameters // High Temp. 2017. V. 55. P. 693–701.
3. Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., 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.
4. Kolobaev V. A., Popov P. V., Kozlov A. D., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Ustyuzhanin E. E. Methodology for constructing the equation of state and thermodynamic tables for a new generation refrigerant // Measurement Techniques. 2021. V. 64. P. 109–118.
5. Agayan V. A., Anisimov M. A., Sengers J. V. Crossover parametric equation of state for Ising-like systems // Phys. Rev. E. 2001. 64. 026125–1.
6. Kiselev S. B., Ely J. F. Generalized crossover description of the thermodynamic and transport properties in pure fluids II. Revision and modifications // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 252. P. 57–65.

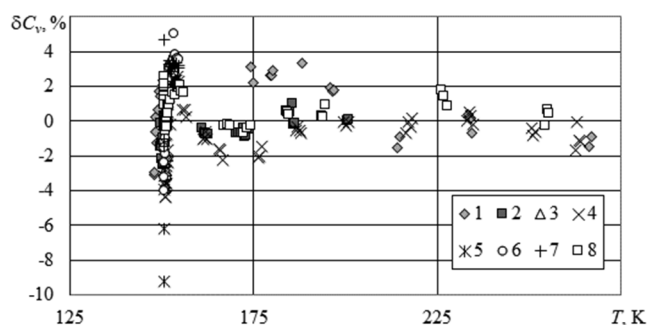


Рис. 3. Относительные отклонения изохорной теплоемкости  $\delta C_v = 100(C_{v,\text{exp}} - C_{v,\text{eq}})/C_{v,\text{exp}}$  экспериментальных данных  $C_{v,\text{exp}}$  [25] от рассчитанных по ФУС (2)  $C_{v,\text{eq}}$  на изохорах: 1 — 309,6 кг/м<sup>3</sup>; 2 — 374,3 кг/м<sup>3</sup>; 3 — 457,6 кг/м<sup>3</sup>; 4 — 473,6 кг/м<sup>3</sup>; 5 — 497,3 кг/м<sup>3</sup>; 6 — 534,4 кг/м<sup>3</sup>; 7 — 565,5 кг/м<sup>3</sup>; 8 — 604,4 кг/м<sup>3</sup>

Fig. 3. Relative deviations of isochoric heat capacity  $\delta C_v = 100(C_{v,\text{exp}} - C_{v,\text{eq}})/C_{v,\text{exp}}$  of experimental data  $C_{v,\text{exp}}$  [25] from the data calculated by fundamental equation of state (2)  $C_{v,\text{eq}}$  on isochores: 1 — 309.6 kg/m<sup>3</sup>; 2 — 374.3 kg/m<sup>3</sup>; 3 — 457.6 kg/m<sup>3</sup>; 4 — 473.6 kg/m<sup>3</sup>; 5 — 497.3 kg/m<sup>3</sup>; 6 — 534.4 kg/m<sup>3</sup>; 7 — 565.5 kg/m<sup>3</sup>; 8 — 604.4 kg/m<sup>3</sup>

так и в области критических состояний аргона. При этом в рамках рассмотренной методики построения ФУС в соответствии с требованиями теории МТ для асимметричных систем, описывается поведение аргона как реальной жидкости, а не как решеточного газа (симметричной системы). В точности расчетов в регулярной области  $p$ – $\rho$ – $T$  ФУС (2) не уступает уравнениям состояния [1, 2, 29], но в окрестности критической точки существенно превосходит. Предложенное ФУС можно рекомендовать для расчета равновесных свойств в диапазоне параметров состояния от  $T_{tr}$  до 1000 К и по давлению до 1000 МПа.

### References

1. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub> up to 200 MPa Including the Critical Region, Calculated by a New Combined Equation of State with Few Parameters. *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41. P. 1–20.
2. Bezverkhi P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> including the critical region. Combined thermal equation of state with a small number of parameters. *High Temp.* 2017. V. 55. P. 693–701.
3. Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., 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.
4. Kolobaev V. A., Popov P. V., Kozlov A. D., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Ustyuzhanin E. E. Methodology for constructing the equation of state and thermodynamic tables for a new generation refrigerant. *Measurement Techniques.* 2021. V. 64. P. 109–118.
5. Agayan V. A., Anisimov M. A., Sengers J. V. Crossover parametric equation of state for Ising-like systems. *Phys. Rev. E.* 2001. 64. 026125–1.
6. Kiselev S. B., Ely J. F. Generalized crossover description of the thermodynamic and transport properties in pure fluids II. Revision and modifications. *Fluid Phase Equilib.* 2007. V. 252. P. 57–65.

7. Рыков В. А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. С. 787–793.
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. Benedek G. B. In polarisation matie et payonnement, livre de Jubile en l'honneur du proffesor A. Kastler (Presses Universitaires de Paris, Paris). 1968. P. 71.
10. Migdal A. A. Уравнение состояния вблизи критической точки // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1972. Т. 62. С. 1559–1573.
11. 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.
12. Lysenkov V. F., Kozlov A. D., Popov P. V., Yakovleva M. V. Nonanalytical unified equation of state of freezant R23 // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1994. vol. 66. No 3. p. 286–294.
13. Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V. The method for constructing the fundamental equation of state for SF<sub>6</sub> // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012009.
14. 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. С. 83–90.
15. 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. 891. P. 012334.
16. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012013.
17. Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Полторацкий М. И. Методика расчетного определения термодинамических свойств аргона в диапазоне температур (86,77...1000) К и давлений (0,1...500) МПа, включая критическую область // Всеросс. научно-иссл. институт метрологической службы. Методика ГСССД. № ГСССД МЭ 261–2017.
18. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.
19. Zhou Z., Cai J., Hu Y. A self-consistent renormalisation group theory for critical asymmetry of one-component fluids // *Molecular Physics.* 2022. V. 120. P. e1987541.
20. Рыков С. В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. СПб.: СПбГУ-НУПТ. 2009. 198 с.
21. 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.
22. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p, ρ, T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1998. V. 30. P. 1571–1588.
23. Robertson S. L., Babb S. E., Scott G. J. Isotherms of Argon to 10000 bars and 400°C // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2160–2166.
24. Rykov V. A. On the hypothesis of a «pseudo-spinodal» curve. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1986. V. 60. P. 787–793. (in Russian)
8. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Physical substantiation of the pseudocritical points method. *Sci. Techn. Volga Reg. Bull.* 2014. No 2. P. 44–47. (in Russian)
9. Benedek G. B., In polarisation matie et payonnement, livre de Jubile en l'honneur du proffesor A. Kastler (Presses Universitaires de Paris, Paris). 1968. P. 71.
10. Migdal A. A. Equation of state near the critical point. *Sov. Phys. JETP.* 1972. V. 35. P. 816. (in Russian)
11. 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.
12. Lysenkov V. F., Kozlov A. D., Popov P. V., Yakovleva M. V. Nonanalytical unified equation of state of freezant R23. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1994. vol. 66. No 3. p. 286–294.
13. Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V. The method for constructing the fundamental equation of state for SF<sub>6</sub> // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012009.
14. 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)
15. 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. 891. P. 012334.
16. Rykov V. A., Rykov S. V., Sverdlov A. V. Fundamental equation of state for R1234yf. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. P. 012013.
17. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Poltoratskii M. I. 2017. Metodika raschetnogo opredeleniya termodinamicheskikh svoystv argona v diapazone temperatur (86,77...1000) K i davleniy (0,1...500) MPa, vkluychaya kriticheskuyu oblast (Method for calculating the thermodynamic properties of argon in the temperature range (86.77... 1000) K and pressures (0.1... 500) MPa, including the critical region) Moscow: Standartinform. (in Russian)
18. Ma Sh. Modern theory of critical phenomena. Moscow: Mir. 1980. 298 p. (in Russian).
19. Zhou Z., Cai J., Hu Y. A self-consistent renormalisation group theory for critical asymmetry of one-component fluids. *Molecular Physics.* 2022. V. 120. P. e1987541.
20. Rykov S. V. Method for constructing an asymmetric scaling equation of state in physical variables. Sc. thesis, St. Petersburg State University of Refrigeration and Food Engineering, Saint-Petersburg, 2009. (in Russian)
21. 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.
22. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p, ρ, T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 1998. V. 30. P. 1571–1588.
23. Robertson S. L., Babb S. E., Scott G. J. Isotherms of Argon to 10000 bars and 400°C. *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2160–2166.
24. Michels A., Wijker Hub., Wijker H. K. Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressures up to 2900 atmospheres. *Physica.* 1949. V. 15. P. 627–633.

24. Michels A., Wijker Hub., Wijker H. K. Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressures up to 2900 atmospheres // *Physica*. 1949. V. 15. P. 627–633.
25. Анисимов М. А., Ковальчук Б. А., Рабинович В. А., Смирнов В. А. Результаты экспериментального исследования теплоемкости  $C_v$  аргона в однофазной и двухфазной областях // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1978. Т. 12. С. 86–106.
26. Анисимов М. А., Ковальчук Б. А., Рабинович В. А., Смирнов В. А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости аргона в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую точку // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1975. Т. 8. С. 237–245.
27. Gladun C. The specific heat of liquid argon // *Gryogenics*. 1971. V. 11. P. 205–209.
28. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир. 1980. 280 с.
29. Tegeler C., Span R., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures from the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1999. V. 28. P. 779–849.
30. Колобаев В. А., Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Рыков В. А., Козлов А. Д. Термодинамические свойства хладагента R1233zd (E): методика построения фундаментального уравнения состояния и табулированные данные // *Измерительная техника*. 2022. № 5. С. 22–28.
25. Anisimov M. A., Koval'chuk B. A., Rabinovich V. A., Smirnov V. A. Rezul'taty eksperimental'nogo issledovaniya teployemkosti Sv argona v odnofaznoy i dvukhfaznoy oblastiakh (Results of an experimental study of the heat capacity  $C_v$  of argon in single-phase and two-phase regions). *Teplofizicheskiye svoystva veshchestv i materialov*. 1978. V. 12. 86–106 p. (in Russian)
26. Anisimov M. A., Koval'chuk B. A., Rabinovich V. A., Smirnov V. A. Eksperimental'noye issledovaniye izokhornoj teployemkosti argona v shirokom diapazone parametrov sostoyaniya, vkluchaya kriticheskuyu tochku (Experimental study of the isochoric heat capacity of argon in a wide range of state parameters, including the critical point) *Teplofizicheskiye svoystva veshchestv i materialov*. 1975. V. 8. 237–245 p. (in Russian)
27. Gladun C. The specific heat of liquid argon. *Gryogenics*. 1971. V. 11. P. 205–209.
28. Forsythe G. E., Malcolm M. A., Moler C. B. Computer Methods for Mathematical Computations (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall). 1977.
29. Tegeler C., Span R., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures from the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1999. V. 28. P. 779–849.
30. Kolobaev V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Rykov V. A., Kozlov A. D. Thermodynamic properties of R1233zd (E) refrigerant: method for constructing the fundamental equation of state and tabulated data. *Measurement Techniques*. 2022. V. 65. P. 330–338.

### Сведения об авторах

#### Рыков Сергей Владимирович

К. т. н., Университет ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, togg1@yandex.ru

#### Кудрявцева Ирина Владимировна

К. т. н., доцент научно-образовательного центра математики Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

#### Рыков Владимир Алексеевич

Д. т. н., профессор, Университет ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

#### Попов Петр Васильевич

К. т. н., старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, 119361, Москва, ул. Озерная, 46, p.popov@vniims.ru

#### Соломичев Роман Игоревич

К. т. н., главный конструктор, НПО «Турбулентность-Дон», 346800, г. Ростов-на-Дону, 1-й км шоссе Ростов-Новошахтинск стр. 6/7, 7/8, ktb\_solomichev@turbo-don.ru

#### Рыков Сергей Алексеевич

К. т. н., Санкт-Петербургский государственный морской технический университет (ГМТУ) 190121, Санкт-Петербург, ул. Лощманская, 3.

### Information about authors

#### Rykov Sergey V.

Ph. D., ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, togg1@yandex.ru

#### Kudryavtseva Irina V.

Ph. D., Associate Professor of the Scientific and Educational Center of Mathematics of ITMO University, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 191002 Russia.

#### Rykov Vladimir A.

D. Sc., Professor, ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9.

#### Popov Petr V.

Ph. D., Senior Researcher, Russian Research Institute for Metrological Service, 46 Ozernaya str., Moscow, 119361, Russia, p.popov@vniims.ru

#### Solomichev Roman I.

Ph. D., Chief Designer, NPO Turbulence-Don, 346800, Rostov-on-Don, 1st km of Rostov-Novoshakhtinsk highway, p. 6/7, 7/8, ktb\_solomichev@turbo-don.ru

#### Rykov Sergey A.

Ph. D., St. Petersburg State Maritime Technical University (SMTU), Lotsmanskaya Ulitsa, 3, Sankt-Peterburg, 190121 Russia.

