

УДК 536.71

## Уравнение линии насыщения аргона

*Д-р техн. наук, профессор* **Рыков В.А.** togg1@yandex.ru

*Канд. техн. наук* **Рыков С.В.** togg1@yandex.ru

*Университет ИТМО*

*191002, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49*

*Показано, что рассмотренная в работе система взаимосогласованных уравнений, передающих линию фазового равновесия от тройной точки до критической, при описании криволинейного диаметра удовлетворяет модели линии насыщения Вегнера. Однако, в отличие от модели Вегнера, данная система взаимосогласованных уравнений приводит к возникновению в структуре как паровой, так и жидкостной ветви линии насыщения членов, показатель степени которых равны  $2\beta$ , где  $\beta = 0,325$  – критический индекс линии насыщения. Апробация предложенной модели линии насыщения выполнена на примере описания линии насыщения аргона. Показано, что в рамках предложенной модели линия насыщения аргона с удовлетворительной точностью передается в диапазоне от тройной точки до критической точки.*

*Ключевые слова:* линия насыщения, линия упругости, критические индексы, модель Вегнера, аргон, уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

---

## The equation for the argon saturation line

*D.Sc.* **Rykov V.A.** togg1@yandex.ru

*Ph.D.* **Rykov S.V.** togg1@yandex.ru

*ITMO University*

*191002, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Avenue, 49*

*It is shown that in the considered system of equations mutually transmitting line of phase equilibrium from the triple point to the critical, the description of the curved diameter meets the model saturation line Wegner. However, unlike model Wegner, the system mutually equations leads to the structure of both vapor and liquid saturation line branch members exponent are equal to  $2\beta$ , where  $\beta = 0,325$  is the critical exponent saturation line. Testing the proposed model the saturation line is made on the example of describing the saturation line of argon. It is shown that the proposed model saturation line of argon with satisfactory accuracy in the range transmitted from the triple point to a critical point.*

*Keywords:* saturation line, the line of elasticity, critical indices, Wegner model, argon, Clapeyron-Clausius equation.

---

В данной работе на примере описания линии фазового равновесия аргона проведен численный анализ теоретических результатов, согласно которым поведение криволинейного диаметра  $f_d$  описывается следующей зависимостью [1]:

$$f_d = \frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A|\tau|^{1-\alpha} + o(|\tau|^{1-\alpha}), \quad (1)$$

где  $\rho_c$  – критическая плотность;  $\alpha$  – критический индекс изохорной теплоемкости;  $A$  – постоянный коэффициент;  $\rho^-$  и  $\rho^+$  – плотность насыщенного пара и насыщенной жидкости, соответственно;  $\tau = 1 - t$ ;  $t = T / T_c$ ;  $T_c$  – критическая температура.

В работах [2–4] для описания линии фазового равновесия использована система взаимосогласованных уравнений, в рамках которой линия упругости описывается зависимостью:

$$p_s T = p_c \exp -a_0/t\tau^2 \left( 1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^N a_i\tau^{n_i} \right), \quad (2)$$

где  $p_c$  – критическое давление;  $a_i$  ( $i = 0, 1, \dots, N$ ) – постоянные коэффициенты;  $\Delta$  – неасимптотический критический индекс;  $n_i$  – массив из натуральных чисел.

Уравнение (2) в окрестности критической точки удовлетворяет требованиям масштабной теории критических явлений (МТ) [5]:

$$p_s T = p_c \left( 1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \dots \right), \quad (3)$$

а, вблизи тройной точки удовлетворяет физически обоснованной зависимости:

$$\ln p_s T / p_c = -a_0/t. \quad (4)$$

Плотность насыщенного пара  $\rho^-$ , как и в работах [6–8] описывается с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^* t}{T dp_s t / dt}, \quad (5)$$

где  $r^* t$  – «кажущаяся» теплота парообразования;  $dp_s t / dt$  – производная давления насыщения.

В работах [9, 10] показано, что уравнение (5) в окрестности критической точки удовлетворяет масштабной теории, если «кажущаяся» теплота парообразования  $r^* t$  задается уравнением:

$$r^* t = \frac{p_c}{\rho_c} \left( a_1 + d_1|\tau|^\beta + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^M d_i\tau^{m_i} \right), \quad (6)$$

где  $d_i$  ( $i = 0, 1, \dots, M$ ) – постоянные коэффициенты;  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования;  $m_i$  – массив из натуральных чисел.

В работе [9] для описания жидкостной ветви линии насыщения предложено использовать следующее уравнение:

$$T_s(\rho) = T_c(1 - x_o |\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1 |\Delta\rho|^\delta + c_2 |\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3 |\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta} + c_4 (\Delta\rho)^5 + c_5 (\Delta\rho)^7), \quad (7)$$

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

Из уравнения (7) непосредственно следует, что плотность насыщенной жидкости в окрестности критической точки описывается зависимостью:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + c_1^* |\tau|^\beta + c_2^* |\tau|^{\beta+\Delta} + c_3^* |\tau|^{1-\alpha} + \dots, \quad (8)$$

где  $c_i^*$  – постоянные коэффициенты,  $\Delta = 0,5$ .

Из системы уравнений (2) и (5)–(7), с учетом (8), следует, что криволинейный диаметр  $f_d$  описывается функцией:

$$f_d = A_1 |\tau|^{2\beta} + A_2 |\tau|^{1-\alpha} + o |\tau|^{1-\alpha}, \quad (9)$$

а функция  $f_s = \rho^+ - \rho^- / 2\rho_c$  выражением:

$$f_s = B_1 |\tau|^\beta + B_2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{\beta+\Delta} + O |\tau|^{1-\alpha}. \quad (10)$$

В работах [11–13] обсуждаются способы удовлетворить модели Вегнера, согласно которой наряду с выполнением для функции  $f_d$  условия (1) функция  $f_s$  должна удовлетворять условию:

$$f_s = B_1 |\tau|^\beta + B_3 |\tau|^{\beta+\Delta} + O |\tau|. \quad (11)$$

В данной работе предложена такая форма уравнения для жидкостной ветви линии насыщения, которая обеспечивает выполнение правила криволинейного диаметра (1), а функцию  $f_s$  при этом воспроизводится в соответствии с правилом (10). Это означает, что в асимптотической окрестности критической точки в рамках модели решеточного газа плотность насыщенного пара и плотность насыщенной жидкости предлагается описывать на основе зависимостей:

$$\Delta\rho^+ = B_1 |\tau|^\beta + B_2 |\tau|^{2\beta}, \quad (12)$$

$$\Delta\rho^- = -B_1 |\tau|^\beta - B_2 |\tau|^{2\beta}. \quad (13)$$

где  $\Delta\rho^+ = \rho^+ / \rho_c - 1$ ;  $\Delta\rho^- = \rho^- / \rho_c - 1$ .

Отметим, что предложенный подход к описанию линии насыщения принципиально отличается от моделей линии насыщения [14, 15].

Выберем выражение для плотности  $\rho^+$  в виде:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + B_0 |\tau|^\beta + B_1 |\tau|^{2\beta} + B_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^K B_i \tau^{s(i)}, \quad (14)$$

где  $B_i$  ( $i = 0, 1, \dots, K$ ) – постоянные коэффициенты;  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования;  $s(i)$  – массив из натуральных чисел.

Используя рассмотренный в работах [16–18] метод анализа системы взаимосогласованных уравнений (2), (5)–(7), получим из (14) уравнение для плотности  $\rho^+$ :

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + \frac{d_1}{a_1} |\tau|^\beta + \frac{d_2}{a_1} |\tau|^{\beta+\Delta} - \left( \frac{d_1}{a_1} \right)^2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^K B_i \tau^{s(i)}, \quad (15)$$

которое в совокупности с уравнениями (2), (5) и (6) образует систему взаимосогласованных уравнений, удовлетворяющих правилам (1) и (11).

Предложенный в данной работе метод описания линии насыщения апробирован на таком хорошо изученном в термодинамическом плане веществе как аргон.

Параметры уравнений (2), (5), (6), (15) определялись на массиве данных [19–25] путем минимизации функционалов:

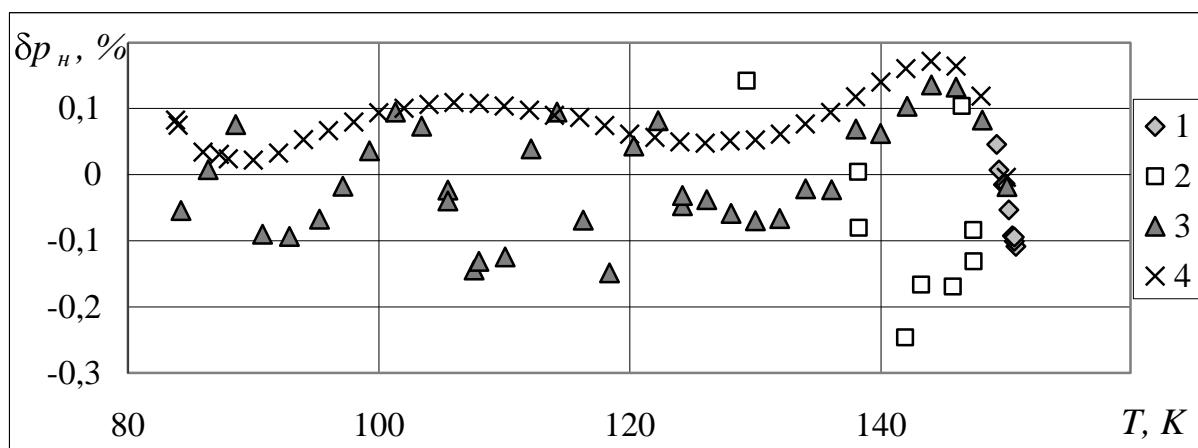
$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_1} \left[ Q_{p_s, j}^* p_{s j, расч} - p_{s j, эксп} \right]^2, \quad (16)$$

$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_2} \left[ Q_{\rho^-, j}^* \rho_{j, расч}^- - \rho_{j, эксп}^- \right]^2, \quad (17)$$

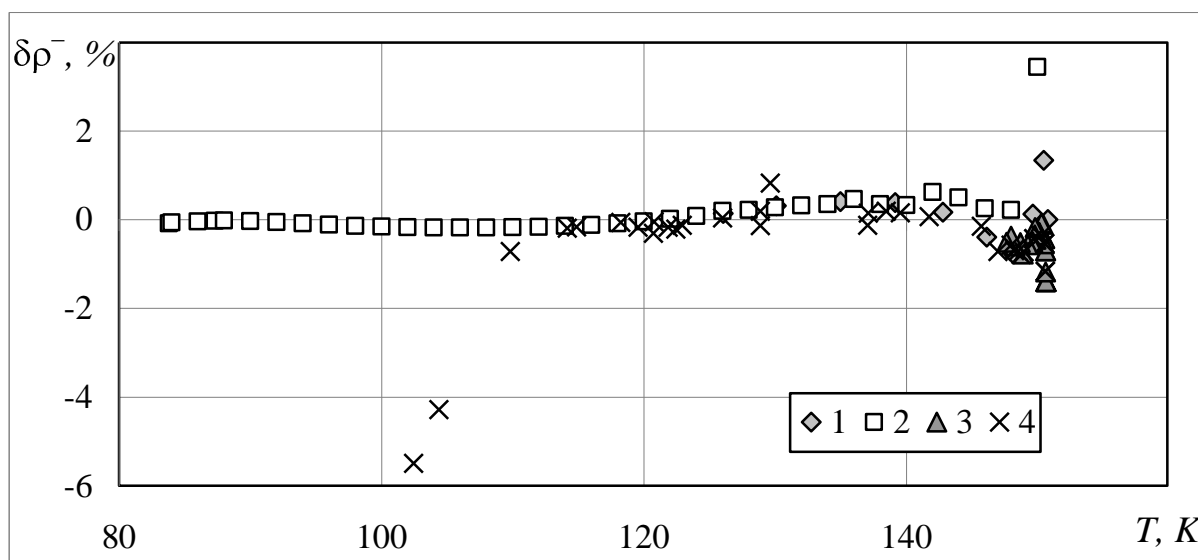
$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_3} \left[ Q_{\rho^+, j}^* \rho_{j, расч}^+ - \rho_{j, эксп}^+ \right]^2, \quad (18)$$

где  $Q_{p_s, j}^*$ ,  $Q_{\rho^-, j}^*$ ,  $Q_{\rho^+, j}^*$  – «вес»  $j$ -ых точек из базы опорных данных аргона  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$ , соответственно.

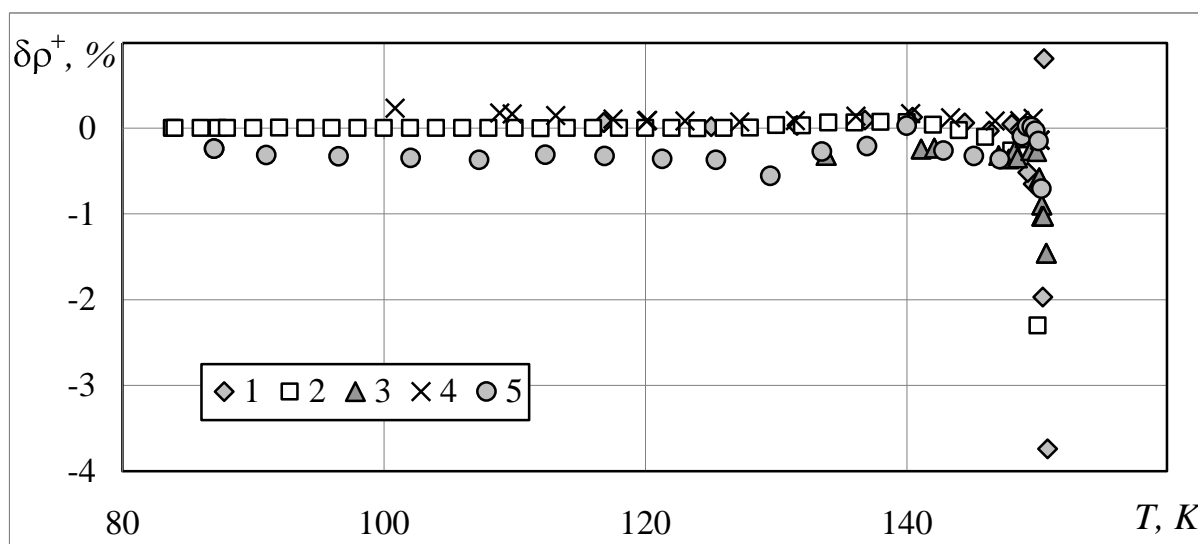
На рис. 1–3 представлены отклонения расчетных значений давления и плотности от экспериментальных и табличных данных.



**Рис. 1. Отклонения значений давления на линии упругости, рассчитанных по уравнению, от экспериментальных и табличных данных: 1 – Verbeke O.B. [23]; 2 – Van Itterbeek A. [21]; 3 – Bowman D.H. [20]; 4 – Stewart R.B. [22]**



**Рис. 2. Отклонение значений плотности на паровой ветви линии насыщения, рассчитанных по уравнению состояния от экспериментальных и табличных данных: 1 – Michels A. [24]; 2 – Stewart R.B. [22]; 3 – Анисимов М.А. [25]; 4 – Шавандрин А.М. [19]**



**Рис. 3. Отклонение значений плотности на жидкостной ветви линии насыщения, рассчитанных по уравнению состояния от экспериментальных и табличных данных:**  
**1 – Michels A. [24]; 2 – Stewart R.B. [22]; 3 – Анисимов М.А. [25];**  
**4 – Шавандрин А.М. [19]; 5 – Verbeke O.B. [23]**

Полученные результаты позволяют, во-первых, уточнить известные термодинамические таблицы аргона как в критической области, так и в окрестности тройной точки и, во-вторых, усовершенствовать методику построения масштабных уравнений [26–28] и единых уравнений состояния [29–33], учитывающих особенности критической области и использующих линию насыщения [34], в качестве опорной кривой, в-третьих, использовать полученные результаты при описании теплопроводности индивидуальных веществ в широкой области параметров состояния.

### Список литературы

1. Wegner F.J. Correction to scaling laws // *Phys. Rev.* – 1972. V 5B, № 11. P. 4529–4536.
2. **Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В.** Уравнения линии насыщения и упругости хладона R218 // *Вестник Международной академии холода.* 2013. № 4. С. 54–57.
3. **Рыков С.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А.** Новое уравнение линии фазового равновесия R32 // *Научно-технический вестник Поволжья.* 2015. № 2. С. 27–29.
4. **Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А.** Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории // *Холодильная техника и кондиционирование.* 2013. № 2. С. 3.
5. Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L. Scaling models of thermodynamic properties on the coexistence curve: problems and some solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2012. T. 6. № 8. С. 912–931.
6. **Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В.** Уравнение линии насыщения, удовлетворяющее модифицированному правилу криволинейного диаметра // *Холодильная техника и кондиционирование.* 2013. № 2. С. 9.
7. **Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А.** Линия насыщения аммиака // *Вестник Международной академии холода.* 2008. № 4. С. 20–21.
8. **Рыков В.А.** Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // *Вестник Международной академии холода.* 2000. № 4.

9. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Санкт-Петербург, 2000.

10. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента r134a // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 2007.

11. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Рыков В.А., Попов П.В. Давление насыщения технически важных веществ: модели и расчеты для критической области // Вестник МЭИ. 2012. № 2. С. 34–43.

12. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник МЭИ. 2011. № 6. С. 167–179.

13. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

14. N.G. Polikhondi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batoryva, G.V. Stepanov, E.E. Ustyuzhanin, J.T. Wu. // Int. J. Thermophys (2011) 32: 559–595.

15. J.R. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, R.L. Rowley, DIADEM, DIPPR Information and Data Evaluation Manager: 4.2.0 (Brigham Young University, Provo, UT, 2010).

16. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории // Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 3.

17. Рыков С.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Новое уравнение линии фазового равновесия R32 // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 2. С. 27–29.

18. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 13.

19. Шавандрин А.М., Потопова Н.М., Чашкин Ю.Р. Исследование кривой сосуществования жидкость-пар аргона в широкой области температур методом квазистатических термограмм // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1975. – Вып. 9. – С. 141–146.

20. Bowman D.H., Aziz A.A., Lim C.C. Vapor pressure of liquid argon, krypton and xenon // Canadian J. of Phys. – 1969. Vol. 47, № 3. P. 267–273.

21. Itterbeek van A., Verbeke O., Staes K. The equation of state of liquid Ar and CH<sub>4</sub> // Physica. – 1963. V. 29, № 6. P. 742–754.

22. Stewart R.B., Jacobsen R.T., Becker J.H., Teng J.C.J., Mui P.K.K. Thermodynamic Properties of Argon from the Tripl Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa // VIII Symp. Thermoph. Prop. ed Sengers J.V. Amer. soc. mech. Eng., New York. – 1982. V. 1. С. 97–113.

23. Verbeke O.B., Jansoone V., Gielen H, De Boelpaep J. The equation of state of fluid argon and calculation of the scaling exponents // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, № 12. – P. 4076–4085.

24. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compressibility isotherms of argon at temperature between –25 °C and –155 °C, and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // Physica. – 1958. V. 24, № 8. P. 659–671.

25. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Результаты экспериментального исследования теплоемкости C<sub>v</sub> аргона воднофазной и двухфазной областях // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов. – 1978. – Вып. 12. – С. 86–106.

26. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С. 345.

27. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2605.

28. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура // Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2. С. 6–11.

29. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Single non-analytic equation of R218 chladon state // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.

30. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. № 3. С. 22–26.

31. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 20.

32. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to the thermodynamic functions // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1985. Т. 49. № 6. С. 1502–1508.

33. Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара // Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 1. С. 35–38.

34. Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И., Рыков С.В., Рыков В.А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 4. С. 11.