

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

© 2024 г. И. В. Кудрявцева^а, С. В. Рыков^{а, *}

^аУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

На основе линейной модели Скофилда–Литстера–Хо (ЛМ) получено представление масштабной гипотезы (МГ), по своей структуре аналогичное представлению МГ, следующему из феноменологической теории критической точки Мигдала и позволяющее в соответствии с требованиями масштабной теории построить уравнение состояния в физических переменных. В качестве масштабного множителя в предложенной модели критической точки, как и в модели критической точки Берестова, использована изохорная теплоемкость, приведенная к абсолютной температуре (C_v/T). Показано, что в рамках предложенной модели МГ на основе гипотезы Бенедика могут быть строго рассчитаны масштабные функции свободной энергии Гельмгольца в переменных плотность–температура, которые по своим характеристикам не уступают соответствующим масштабным функциям ЛМ. В отличие от масштабных функций, рассчитанных на основе представлений МГ Мигдала, масштабные функции свободной энергии, рассчитанные в рамках предложенной модели критической точки, не содержат интегралов от дифференциальных биномов. В рамках нового представления МГ предложено единое фундаментальное уравнение состояния, которое апробировано на примере описания равновесных свойств метана в диапазоне: по температуре 90.6941–620 К; по давлению до 600 МПа.

Ключевые слова: фундаментальное уравнение состояния, масштабная гипотеза, феноменологическая теория критической точки, линейная модель, гипотеза Бенедика, метан

DOI: 10.31857/S0044453724110069, **EDN:** EZUYCP

ВВЕДЕНИЕ

При описании критической области важную роль играют непараметрические уравнения состояния, удовлетворяющие масштабной гипотезе [1], масштабные функции которых рассчитаны непосредственно в физических переменных: плотность, ρ , и температура, T , [2–15], а не в параметрической форме [16–18]. Однако в отличие от линейной модели Скофилда–Литстера–Хо (ЛМ) [19], которая используется в [16–17], получила физическое обоснование в рамках ϵ -разложения и подтверждается результатами микроскопических расчетов [17], масштабные функции непараметрических уравнений разработаны, в основном, вне рамок физических моделей критической точки (КТ). Поэтому задача поиска методов расчета физически обоснованных масштабных функций в переменных $\rho - T$ является до сих пор актуальной [15].

В работе [20] показана принципиальная возможность решить данную задачу на основе

феноменологической теории критической точки Мигдала [21]. Однако при этом в масштабные функции энтальпии, S , изохорной, C_v , и изобарной, C_p , теплоемкостей, коэффициента изотермической сжимаемости, K_T , входят интегралы от дифференциальных биномов. Такие масштабные функции нашли применение при описании окрестности КТ и для построения комбинированных уравнений состояния (КУС) ряда индивидуальных веществ, в частности, метана, ^4He и шестифтористой серы [12, 15, 22]. Для описания широкой области параметров состояния жидкости и газа, включая окрестность КТ, широкое распространение получили масштабные функции свободной энергии $a(x)$, предложенные в работах [4–6]:

$$a_1(x) = A_1(x + x_1)^{2-\alpha} + B_1(x + x_1)^\gamma + C_1, \quad (1)$$

$$a_2(x) = A_1[(x + x_1)^{2-\alpha} - x_1 / x_2(x + x_2)^{2-\alpha}] + B_1(x + x_3)^\gamma + C_1. \quad (2)$$

Здесь $x = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; α , β и γ – критические индексы; $\tau = T/T_c - 1$; $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$; T_c , ρ_c – критические температура и плотность.

Обусловлено это тем, что в сингулярные составляющие термодинамических функций входят только функция $a(x)$ и ее производные, следовательно, в случае использования (1) и (2) в структуре уравнения состояния (УС) термодинамические функции, рассчитанные на основе такого УС, имеют простую структуру, и как показано в [23], хорошие расчетные характеристики. Функции (1) и (2) также как и масштабные функции, разработанные в [20, 24], используются при построении масштабных и фундаментальных уравнений индивидуальных веществ [8, 9, 11, 13, 14, 25].

Цель данной работы – это построение единого фундаментального уравнения состояния (ЕФУС), которое в асимптотической окрестности КТ удовлетворяет требованиям масштабной теории (МТ) [26] и переходит в масштабное уравнение Вайдома; имеет физически обоснованную структуру; с малой неопределенностью, соответствующей неопределенности экспериментальных данных, передает равновесные свойства в широкой области параметров состояния; удовлетворяет требованиям, обычно предъявляемым к уравнениям состояния вириального вида [27].

ВЫБОР МАСШТАБНОЙ ФУНКЦИИ

Обратим внимание на тот факт, что сингулярная составляющая энтропии, ΔS , рассчитанная на основе ЛМ [19]:

$$\Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta^2), \Delta\rho = kr^{\beta}\theta, \tau = r(1-b^2\theta^2), \quad (3)$$

описывается в координатах r – θ известным выражением:

$$\Delta S(\rho, T) = \frac{ak}{2\alpha b^2(1-\alpha)}\gamma(\gamma-1)r^{1-\alpha} \times \left[1 - \frac{(1-2\beta)(1-\alpha)}{\gamma-1}b^2\theta^2 \right]. \quad (4)$$

Здесь $\Delta\mu = \rho_c / p_c [\mu(\rho, T) - \mu_0(\rho_c, T)]$; μ – химический потенциал; p_c – критическое давление; $\mu_0(\rho_c, T)$ – регулярная функция; $b^2 = (1-2\beta/\gamma)/(1-2\beta)$; $k = (1-b^2)^\beta/x_0^\beta$; x_0 – значение x на линии насыщения [6]; a – постоянная; $\Delta S = (\rho T_c / p_c)[S(\rho, T) - S_0(\rho, T)]$; $\delta = 1 + \gamma/\beta$ – критический индекс.

Воспользуемся равенствами (3) и, учитывая, что в рамках ЛМ изохорная теплоемкость является функцией “расстояния”, r , получим зависимость:

$$C_v^*/T = Br^{-\alpha}, \quad B = ak/(2\alpha b^2)\gamma(\gamma-1), \quad (5)$$

где $C_v^* = (\rho T_c / p_c)C_v$.

Подставим r из (5) в (4) и найдем $\Delta S(\rho, T)$ как функцию C_v^*/T и $\Delta\rho$:

$$\Delta S \cdot \left(\frac{C_v^*}{T} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} = \frac{B^{1/\alpha}}{1-\alpha} - \frac{(1-2\beta)b^2}{(\gamma-1)k^2} B^{(1-2\beta)/\alpha} (\Delta\rho)^2 \left(\frac{C_v^*}{T} \right)^{2\beta/\alpha}. \quad (6)$$

Теперь, согласно (6), масштабную гипотезу можно представить в виде:

$$\Delta S \cdot (C_v^*/T)^{(1-\alpha)/\alpha} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2, \quad m = \Delta\rho \cdot (C_v^*/T)^{\beta/\alpha}, \quad (7)$$

где $\varphi_0 = B^{1/\alpha}/(1-\alpha)$; $\varphi_2 = (2\beta-1)b^2 B^{(1-2\beta)/\alpha}/(\gamma-1)/k^2$.

В [28] Берестовым предложено представление масштабной гипотезы, в котором также используется зависимость $\Delta S(\rho, T)$ от комплекса C_v^*/T :

$$\Delta S \cdot (C_v^*/T)^{(1-\alpha)/\alpha} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m, \quad m = \tau \cdot (C_v^*/T)^{1/\alpha}. \quad (8)$$

Обратим внимание на то, что полученное на основе ЛМ представление масштабной гипотезы в виде (7) является в термодинамическом смысле обоснованным в той же мере, что и представления масштабной гипотезы в виде зависимостей (8). Покажем, что модель (7), в отличие от модели (8), дает возможность получить физически обоснованное непараметрическое УС, не содержащее интегралов от дифференциальных биномов. Воспользуемся экспериментально подтвержденной гипотезой Бенедика [29], согласно которой поведение C_v на критической и околокритических изохорах в окрестности КТ описывается степенной зависимостью:

$$C_v^*/T = A[(T - T_{ps}(\rho))/T_c]^{-\alpha}, \quad (9)$$

где $T_{ps}(\rho)$ – линия псевдокритических точек, положение которой на термодинамической поверхности определяется системой равенств $(\partial T/\partial s)_\rho = 0$ и $(\partial p/\partial \rho)_T^{-1} = 0$ [30]. Исключение составляет только КТ, в которой $(\partial T/\partial s)_\rho = 0$ и $(\partial p/\partial \rho)_T = 0$.

Учтем, что $T_{ps}(\rho)$ в окрестности КТ имеет вид [31]:

$$T_{ps}(\rho) = T_c(1 - x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}). \quad (10)$$

Подставим (10) в (9) и, переходя к переменной x , получим:

$$C_v^*/T = A|\Delta\rho|^{-\alpha/\beta}(x + x_1)^{-\alpha}. \quad (11)$$

В результате придем к следующему выражению для энтропии:

$$\Delta S = |\Delta p|^{(1-\alpha)/\beta} [\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (x + x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2 A^{(1-\gamma)/\alpha} (x + x_1)^{\gamma-1}] \quad (12)$$

Воспользуемся термодинамическим равенством $S = -(\partial F / \partial T)_p$ и получим известное УС для свободной энергии Гельмгольца F :

$$(\rho / p_c) \Delta F(\rho, T) = |\Delta p|^{\delta+1} a(x), \quad (13)$$

где $a(x)$ – масштабная функция свободной энергии:

$$a(x) = -\varphi_0 (2 - \alpha)^{-1} A^{(\alpha-1)/\alpha} (x + x_1)^{2-\alpha} - \varphi_2 \gamma^{-1} A^{(\gamma-1)/\alpha} (x + x_1)^{\gamma} + C, \quad (14)$$

которая, если ввести обозначения $A_1 = -\varphi_0 (2 - \alpha)^{-1} A^{(\alpha-1)/\alpha}$ и $B_1 = -\varphi_2 \gamma^{-1} A^{(\gamma-1)/\alpha}$, тождественна функции (1).

Рассмотрим теперь модель (8). Подставим (11) в (8) и в результате получим:

$$\Delta S = |\Delta p|^{(1-\alpha)/\beta} [\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (x + x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2 A x (x + x_1)^{-\alpha}] = |\Delta p|^{(1-\alpha)/\beta} a_s(x). \quad (15)$$

Из (15), учитывая, что $a_s(x) = -a'(x)$, найдем функцию $a(x)$:

$$a(x) = -\varphi_0 A^{(\alpha-1)/\alpha} (2 - \alpha)^{-1} (x + x_1)^{2-\alpha} - \varphi_2 A \int x (x + x_1)^{-\alpha} dx + C. \quad (16)$$

Из анализа масштабной функции $h(x) = (\delta + 1)a(x) + (x / \beta)a_s(x)$ химического потенциала μ , рассчитанной на основе функций $a_s(x)$ (15) и $a(x)$ (16) следует, что имеет место предельный переход $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{2-\alpha} + x^{1-\alpha} + x^{-\alpha} + \dots$, что противоречит МТ [26], так как согласно МТ функция $h(x)$ должна удовлетворять условию $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{\gamma} + \dots$ (ЛМ (3) и функции (1), (2) и (14) этому условию удовлетворяют).

Теперь обратим внимание на то, что если в представлениях масштабной гипотезы в виде (7) или (8) произвести замену C_v на любую другую термодинамическую функцию X_i , имеющую особенность в КТ с критическим показателем ϕ_i и, согласно гипотезе Бенедика [29], удовлетворяющую степенной зависимости (см. (10)):

$$X_i(\rho, T) = A_i |\Delta p|^{-\phi_i/\beta} (x + x_i)^{-\phi_i}, \quad (17)$$

то масштабные функции (14) и (16) будут к такому преобразованию инвариантны. Покажем это на примере модели (7). Приведем (7) к виду:

$$\Delta S \cdot X_i^{(1-\alpha)/\phi_i} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2, m = \Delta p \cdot X_i^{\beta/\phi_i}. \quad (18)$$

Подставим зависимость (17) в равенства (18) и получим функцию:

$$a_i(x) = A_i (x + x_i)^{2-\alpha} + B_i (x + x_i)^{\gamma} + C_i, \quad (19)$$

имеющую такую же структуру, как и масштабная функция (14).

Данный результат позволяет сделать следующее обобщение. Пусть $X_1 = C_v$; $X_2 = K_T$, $X_3 = C_p$ и, следовательно, $\phi_1 = \alpha$; $\phi_2 = \phi_3 = \gamma$. Тогда суммируя по индексу i правые части выражения (19), получим:

$$a(x) = \sum_{i=1}^3 A_i (x + x_i)^{2-\alpha} + B_i (x + x_i)^{\gamma} + C_i. \quad (20)$$

Введем новую переменную $\xi = x / x_0$, положим $A_3 = 0$, $B = \sum_{i=1}^3 B_i$, $C = \sum_{i=1}^3 C_i$, и, найдем значения A_1 , A_2 , B и C из равенств:

$$h(x = -x_0) = 0, h(x \rightarrow \infty) = h_i(\theta = 0), f(x \rightarrow \infty) = f_i(\theta = 0). \quad (21)$$

Здесь h, f – масштабные функции μ и C_v , рассчитанные на основе функции (20); h_i и f_i – масштабные функции ЛМ, рассчитанные на основе (3) и (5).

В результате, с учетом требования $h(x \rightarrow \infty) \sim x^{\gamma} + \dots$, приведем (20) к виду:

$$a(\xi) = A x_0^{2-\alpha} [(\xi + \xi_1)^{2-\alpha} - \xi_1 / \xi_2 (\xi + \xi_2)^{2-\alpha}] + B x_0^{\gamma} (\xi + \xi_3)^{\gamma} + C, \quad (22)$$

где $\xi_i = x_i / x_0$; $A = -k\gamma(\gamma - 1) / (2\alpha\alpha_1 b^2 \epsilon_0)$, $\epsilon_0 = 1 - \xi_1 / \xi_2$; C – постоянная, находится из уравнения $(2 - \alpha)a(\xi = -1) + a'(\xi = -1) = 0$; $\alpha_1 = (2 - \alpha)(1 - \alpha)$, $B = 1 / (2k)$.

Подставим масштабные функции, найденные на основе (22) и ЛМ, в равенства:

$$f(x)|_{x=-x_0} = f_i(x)|_{x=-x_0}, f(x)|_{x=0} = f_i(x)|_{x=0}, h(x)|_{x=0} = h_i(x)|_{x=0}, \quad (23)$$

и, после ряда алгебраических преобразований, получим систему уравнений для расчета ξ_i :

$$\frac{-(\delta + 1)(b^2 - 1)^{\beta} \gamma_1}{(1 - \epsilon) 2\alpha b^2 \alpha_1} (\xi_1^{2-\alpha} - \xi_{10}^{2-\alpha} - \xi_{10}^{1-\alpha} - \epsilon(\xi_2^{2-\alpha} - \xi_{20}^{2-\alpha} - \xi_{20}^{1-\alpha})) + \frac{\delta + 1}{2(b^2 - 1)^{\beta}} \times \quad (24)$$

$$\times \left(\xi_3^{\gamma} - \xi_{30}^{\gamma} - \frac{\gamma}{2 - \alpha} \xi_{30}^{\gamma-1} \right) = \frac{1}{b} \left(1 - \frac{1}{b^2} \right) \left(\frac{b^2 - 1}{b} \right)^{-\delta},$$

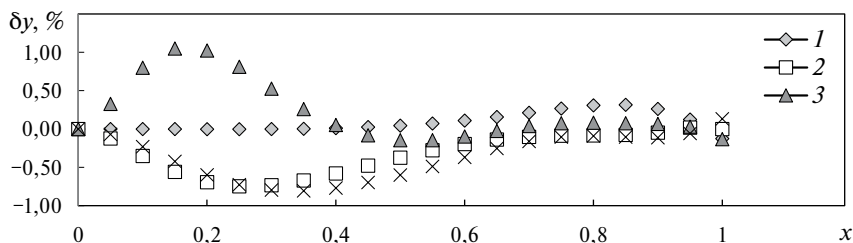


Рис. 1. Отклонения $\delta y = (y_l - y)/y_l \cdot 100$, % масштабных функций $y(x)$ от соответствующих функций $y_L(x)$ ЛМ: 1 – $y = f(x)$; 2 – $y = h(x)$; 3 – $y = f'_z(x)$; 4 – $y = h'(x)$.

$$\frac{1}{(1-\varepsilon)\alpha b^2}(\xi_1^{-\alpha} - \varepsilon \xi_2^{-\alpha}) - \frac{1}{(b^2-1)^{2\beta}} \xi_3^{\gamma-2} = \frac{1}{\alpha b^2} \left(\frac{(b^2-1)^\beta}{b} \right)^{\alpha/\beta}, \quad (25)$$

$$\frac{1}{(1-\varepsilon)\alpha b^2}(\xi_{10}^{-\alpha} - \varepsilon \xi_{20}^{-\alpha}) - \frac{1}{(b^2-1)^{2\beta}} \xi_{30}^{\gamma-2} = \frac{1}{\alpha b^2} ((b^2-1)^\beta)^{\alpha/\beta}, \quad (26)$$

где $\gamma_1 = \gamma(\gamma-1)$, $\xi_{i0} = \xi_i - 1$, $i = 1 \dots 3$, $\varepsilon = \xi_1 / \xi_2$.

При значениях критических индексов (модель Изинга) $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, из уравнений (24)–(26) следует: $\xi_1 = 2.80724765$, $\xi_2 = 14.47173023$, $\xi_3 = 5.73246814$.

Относительные отклонения (рис. 1) масштабных функций, рассчитанных на основе (22), от соответствующих функций ЛМ существенно меньше, чем в случае масштабной функции $h(x)$ в [10, 12, 15, 22]. Так, максимальные относительные отклонения, $\Delta f_{\max}$, масштабных функций изохорной теплоемкости [10, 12, 15, 22] и ЛМ равно $\Delta f_{\max} = 21\%$ [20], тогда как в случае (22) имеем $\Delta f_{\max} = 0.35\%$ (рис. 1).

ВЫБОР СТРУКТУРЫ ЕФУС

Введем в ΔS (18) кроссоверную функцию $\phi(\omega)$:

$$\Delta S = (\rho T_c / p_c) [S(\rho, T) - S_0(\rho, T)] / \phi(\omega), \quad (27)$$

где $\phi(\omega)$ – регулярная функция; $\omega = \rho / \rho_c$.

В работе [32] показано, что на основе (27) с помощью известного термодинамического соотношения $F = -\int S dT$ можно построить фундаментальное уравнение состояния:

$$F(\rho, T) = F_{\text{reg}}(\rho, T) + RT_c \phi(\omega) |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi), \quad (28)$$

где $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ – регулярная функция; R – газовая постоянная.

В качестве $a(\xi)$ выберем масштабную функцию (22), которая, как видим, рассчитана на основе (17), (18) и (27) при $\phi(\omega) \equiv 1$. В соответствии с рекомендациями [11] функция $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ выбирается в (29) таким образом, чтобы выполнялись требования: переход к уравнению состояния вириального вида в области малых плотностей и ряд условий в критической точке:

$$p(\rho_c, T_c) = p_c, \quad (\partial p_{\text{reg}}^n / \partial \rho^n)_T \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, \\ n = \overline{1, \dots, 4}, \quad (\partial p / \partial \rho)_T \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} \sim o(\tau), \quad (29)$$

где o – символ Ландау.

Этим требованиям удовлетворяет F_{reg} [33]:

$$F_{\text{reg}}(\rho, T) = F^0(\rho, T) + RT \omega y_2 + RT \omega (Z_c - 0.2) y_6 + \\ + RT \omega \tau_1 [D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + \\ + RT \omega D_3(y_4 - y_6) + RT \omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 (C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^i), \quad (30)$$

где $F^0(\rho, T)$ – идеально-газовая составляющая F ; $Z_c = p_c / (R \rho_c T_c) 10^3$; $\tau_1 = T_c / T - 1$; $y_2 = (-15.4 + 5.8 \Delta \rho - 2.2 \Delta \rho^2 + 0.6 \Delta \rho^3) / 12$; $y_4 = 5 - 4 \Delta \rho + 3 \Delta \rho^2 + 2 \Delta \rho^3 + \Delta \rho^4$; $y_6 = 4 - 3 \Delta \rho + 2 \Delta \rho^2 - \Delta \rho^3 + \Delta \rho^5$.

Для ряда веществ точность расчетов по ЕФУС (28) можно повысить, если кроссоверная функция ϕ зависит как от ρ , так и от T [34]. Поэтому в случае метана мы в качестве кроссоверной функции используем зависимость:

$$\phi = \exp(-a_\rho (\Delta \rho)^2 / \omega^{b_\rho}) \cdot t^{-2}, \quad (31)$$

где a_ρ и b_ρ – постоянные; $t = T / T_c$.

Согласно (28), (30), (31) ЕФУС в рамках предложенного подхода имеет вид:

$$F(\rho, T) = F^0(\rho, T) + RT\omega y_2 + RT\omega(Z_c - 0.2)y_6 + \\ + RT\omega\tau_1[D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + \\ + RT\omega D_3(y_4 - y_6) + RT\omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 (C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^i) + \\ + uR^{-a_p(\Delta \rho)^2 \omega^{-b_p}} t^{-2} |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi). \quad (32)$$

Наш анализ показал, что при $T \rightarrow T_c$ и $\rho \rightarrow \rho_c$ выражение для химического потенциала, μ , рассчитанное на основе (32), переходит в уравнение Вайдома [35]:

$$\Delta \mu = \Delta \rho |\Delta \rho|^{\delta-1} h(x), \quad (33)$$

где $h(x) = (\delta + 1)a(x) - (x / \beta)a'(x)$, $a(x)$ — масштабная функция (22).

С целью оценить рабочую область (32) мы работали ЕФУС метана — вещества, для которого имеется обширная опытная информация о термических, калорических свойствах и скорости звука, [36–79] и разработано ФУС [80], а также кроссоверные и комбинированные УС, учитывающие особенности КТ [81–84].

ЕФУС МЕТАНА

Идеально-газовую составляющую метана, $F^0(\rho, T)$, мы выбрали в соответствии с рекомендациями [80]:

$$F^0(\rho, T) = RT[\ln \rho + a_1^0 + a_2^0 t^{-1} + \\ + 3.0016 \ln t^{-1} + \sum_{i=1}^5 V_i \ln(1 - \exp(-U_i / T))], \quad (34)$$

где $a_1^0 = 4.81789114$; $a_2^0 = -6.3227263$; $V_1 = 0.008449$; $V_2 = 4.6942$; $V_3 = 3.4865$; $V_4 = 1.6572$; $V_5 = 1.4115$; $U_1 = 648$; $U_2 = 1957$; $U_3 = 3895$; $U_4 = 5705$; $t = T / T_c$. Значения a_1^0 и a_2^0 определены исходя из $H_0 = 0$ кДж/кг и $S_0 = 0$ кДж/(кг К) при $T = 298.15$ К и $p = 1$ атм в состоянии идеального газа.

Выражения для давления $p(\rho, T)$ рассчитано на основе ЕФУС (28) по известной термодинамической формуле $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$:

$$p(\rho, T) = \rho RT \left[1 + \frac{dy_2}{d\omega} \omega^2 + y_2 \omega + D_1 \omega \tau_1 (2\omega - 3) + \right. \\ + D_3 \left(\frac{dy_4}{d\omega} \omega^2 + y_4 \omega - \frac{dy_6}{d\omega} \omega^2 - y_6 \omega \right) + \\ + \left(\frac{dy_6}{d\omega} \omega^2 + y_6 \omega \right) (Z_c - 0.2) + D_2 \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) + \\ + \omega \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) \left. + u \rho RT_c t^{-2} \omega \times \right. \\ \times \left[\frac{d\phi_0}{d\omega} |\Delta \rho|^{\delta+1} a(\xi) + (\delta + 1) \text{sign}(\Delta \rho) \phi_0 |\Delta \rho|^\delta a(\xi) + \right. \\ \left. + \phi_0 |\Delta \rho|^{\delta+1} \frac{\partial \xi}{\partial \omega} \frac{da(\xi)}{dx} \right], \quad (35)$$

где $\phi_0 = \exp(-a_p(\Delta \rho)^2 \omega^{-b_p})$; $d\phi_0 / d\omega = a_p \Delta \rho \phi_0 (b_p \Delta \rho - 2\omega) / \omega^{b_p+1}$.

Формулы для расчета в рамках предложенного подхода имеют простую структуру. Например, выражение для теплоемкости C_v , рассчитанное с привлечением (32) и известной формулы, $C_v(\rho, T) = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$, и имеет вид:

$$C_v(\rho, T) = C_v^0(T) - R\omega t^{-2} \times \\ \times \sum_{i=0}^{20} \sum_{j=0}^7 C_{i,j} j(j-1) \tau_1^{j-2} \Delta \rho^i - \\ - u RT_c T \phi_0 |\Delta \rho|^{\delta+1} \left[6 \frac{T_c^2}{T^4} a(\xi) - 4 \frac{T_c^2}{T^3} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_\rho \times \right. \\ \times \frac{da(\xi)}{d\xi} + t^{-2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{d^2 a(\xi)}{d\xi^2} \left. \right], \quad (36)$$

где $(\partial \xi / \partial T)_\rho^2 = 1 / (x_0 T_c |\Delta \rho|^{1/\beta})$; $C_v^0(T) = -T(\partial^2 F^0(\rho, T) / \partial T^2)_\rho - R$ — идеально-газовая изохорная теплоемкость или

$$C_v^0(T) = R\{3.0016 + \\ + \sum_{i=1}^5 [V_i (U_i / T)^2 \exp(-U_i / T) / (1 - \exp(-U_i / T))^2]\}. \quad (37)$$

Коэффициенты ЕФУС (32) определены нами на базе экспериментальной информации [36–53]. В результате для коэффициентов и параметров уравнений (32), (35), (36) получены следующие значения: $T_c = 190.564$ К; $p_c = 4.5992$ МПа; $\rho_c = 162.662$ кг/м³; $R = R_{id} / m$; $R_{id} = 8.3144598$ Дж/(моль К); $m = 16.0428$ г/моль;

Таблица 1. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j		
		0	1	2
i	0	0	0	1.262445212411
	1	0	0	−0.74989807422
	2	0	0	−2.60741029682
	3	0	−1.381298206492	3.579241087052
	4	0	−1.111748045148	−0.153841162111
	5	0	2.585045940775	−2.88316304394
	6	−0.181265809594	−0.613092067142	1.891061137699
	7	−0.0055720918765	−1.98315553543	0.211510054055
	8	0.464887158919	1.630818208019	−0.653043700639
	9	−0.345345851835	0.926229834724	0.248143222733
	10	−0.341098267329	−1.735766875551	−0.030695658595
	11	0.510417053207	0.02460966483	0
	12	−0.020953758854	1.331784510888	0
	13	−0.295595755375	−0.928659996217	0
	14	0.168592555648	−0.026766219183	0
	15	0.025525875072	0.408114486839	0
	16	−0.069227033539	−0.291356604723	0
	17	0.035342738982	0.109304555404	0
	18	−0.0091040064341	−0.024225789429	0
	19	0.001228238336	0.0030062097512	0
	20	−0.000069192143813	−0.00016168653966	0

$D_1 = 0.557286559345$; $D_2 = 0.877816773236$;
 $D_3 = -4.898109944523 \cdot 10^{-3}$; $u = 3.035056$; $\beta = 0.3255$,
 $\gamma = 1.239$; $\alpha = 2 - (\beta\delta + \beta)$; $\delta = 1 + \gamma/\beta$; $x_0 = 0.32001$;
 $x_1 = 0.89834732$; $x_2 = 4.63109839$; $x_3 = 1.83444713$;
 $C = -2.99915711$; $a_p = 2.78$; $b_p = 0.482$.

Значения коэффициентов $C_{i,j}$ представлены в табл. 1, 2 и 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью проверки точности ЕФУС (32) использован ряд статистических характеристик: среднее квадратическое отклонение (СКО), абсолютное среднее отклонение, (AAD), систематическое отклонение (BIAS), стандартное отклонение (SDV) [13]:

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i)^2}{N(N-1)}}\%, \text{ AAD} = \frac{\sum |\delta Y_i|}{N}\%,$$

$$\text{BIAS} = \frac{\sum \delta Y_i}{N}\%, \text{ SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i - \text{BIAS})^2}{N-1}}\%. \quad (38)$$

Здесь $\delta Y_i = 100\Delta Y_i / Y_{\text{exp}}^{(i)}\%$, $\Delta Y_i = Y_{\text{exp}}^{(i)} - Y_{\text{calc}}^{(i)}$, $Y_{\text{exp}}^{(i)}$ – значение свойства, Y , из [36–65], $Y_{\text{calc}}^{(i)}$ – свойство Y , найденное по ЕФУС при тех же значениях плотности и температуры, что и $Y_{\text{exp}}^{(i)}$. Результаты расчетов по (38) приведены в табл. 4–7.

ЕФУС (32) описывает основной массив экспериментальной информации о плотности с неопределенностью, сравнимой с ФУС [85]. Например, на линии фазового равновесия опытные данные [46] в диапазоне температур от тройной точки T_{tr} до $T_i / T_c \leq T / T_c \leq 0.98$ описываются с $\text{AAD}_{p_s}^{[85]} = 0.083\%$, $\text{AAD}_{p_s}^{(32)} = 0.012\%$, $\text{AAD}_{\rho^-}^{[85]} = 0.13\%$, $\text{AAD}_{\rho^-}^{(32)} = 0.098\%$, $\text{AAD}_{\rho^+}^{[85]} = 0.0404\%$, $\text{AAD}_{\rho^-}^{(32)} = 0.0295\%$. Здесь p_s – давление

насыщенного пара, ρ^- – плотность насыщенного пара, ρ^+ – плотность насыщенной жидкости. Приняты обозначения, X_z^y : X – статистическая характеристика, нижний индекс – свойство, верхний индекс – уравнение состояния, по которому рассчитывается значение X . При $T / T_c > 0.98$ ЕФУС (32) описывает линию фазового равновесия с точностью, сравнимой с кроссоверным уравнением

Таблица 2. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j		
		3	4	5
i	0	1.59622163003	−0.811233879714	−0.975407566098
	1	−0.471424781553	1.566473137063	0.996055933144
	2	−4.738013656418	−0.636865827123	0.859156209908
	3	4.795608522848	−1.106789986999	−1.131436381148
	4	2.713791679518	1.975207707748	0.070967820061
	5	−6.361148755513	−1.421895338031	0.241227550767
	6	2.253311579407	0.024722512615	−0.065031394364
	7	1.652232965788	0.75558122408	0
	8	−1.654005327456	−0.557812205341	0
	9	0.526188776069	0.172535118474	0
	10	−0.060057227469	−0.020444736935	0

Таблица 3. Коэффициенты ЕФУС (32)

$C_{i,j}$		j	
		6	7
i	0	−0.403355859892	0
	1	0.121149938775	0
	2	0.303287871467	0.055906512576
	3	−0.141575293422	−0.063831275412
	4	−0.028098276823	0.019728473694
	5	0.01386966814	0

Киселева [82] (CREOS97). Об этом свидетельствуют значения AAD, рассчитанные для опытных данных [46] из диапазона $T / T_c > 0.98$ на основе УС [82], ЕФУС (32): $AAD_{p_s}^{[82]} = 0.012\%$ и $AAD_{p_s}^{(32)} = 0.0084\%$, $AAD_{p^-}^{[82]} = 1.1\%$ и $AAD_{p^-}^{(32)} = 1.1\%$, $AAD_{p^+}^{[82]} = 0.53\%$ и $AAD_{p^-}^{(32)} = 0.62\%$. При расчете p_s , p^- и p^+ по (32) мы использовали рекомендации [13, 14] и уравнение линии упругости в форме [86, 87], апробированной при описании наиболее точных данных о p_s этана и SF_6 :

$$p_s = p_c e^{-\frac{0}{T} \tau^2} \times \left(1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^8 a_i \tau^i \right), \quad (39)$$

где $T_c = 190.564$ К, $p_c = 4.5992$ МПа, $\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.61$; $a_0 = 6.3$; $a_1 = 6.012$; $a_2 = 17.705418$;

$a_3 = -17.217894$; $a_4 = 7.718209$; $a_5 = 10.343284$; $a_6 = 35.305941$; $a_7 = 60.665671$; $a_8 = 35.750449$.

Рабочая область ФУС [85] ограничена по давлению 100 МПа, поэтому при давлениях до 1000 МПа мы провели сравнение с ФУС [80]. Опытные данные [42, 48] (рис. 2, маркеры 4 и 7) ФУС [80] и (32) описывают: а) данные [42] по давлению с $AAD_p^{[80]} = 0.21\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.073\%$, $AAD_p^{(32)} = 0.21\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.059\%$, и по плотности с $AAD_p^{[80]} = 0.042\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.015\%$ и $AAD_p^{(32)} = 0.044\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.012\%$; б) данные [48] по давлению с $AAD_p^{[80]} = 0.27\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.077\%$, $AAD_p^{(32)} = 0.27\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.072\%$, и по плотности с $AAD_p^{[80]} = 0.056\%$, $СКО_p^{[80]} = 0.016\%$ и $AAD_p^{(32)} = 0.058\%$, $СКО_p^{(32)} = 0.015\%$. Полученные результаты свидетельствуют – ФУС [80] и (32) в области температур 240–520 К и давлений 100–1000 МПа описывают опытные данные [42, 48] с одинаковой точностью.

Данные о плотности метана описываются ЕФУС (32) с существенно меньшей неопределенностью, чем уравнение КУС [15, 84] (рис. 2 и 3). Это касается как области давлений 8–30 МПа (рис. 2, маркеры 10) и температур 100–520 К (рис. 3). Особенно это заметно в интервале 240–520 К, где отклонения, $\delta\rho = 100(\rho_{exp}^{[37]} - \rho_{calc}^{[15,84]}) / \rho_{exp}^{[37]}, \%$, расчетных значений, $\rho_{calc}^{[15,84]}$, по КУС от данных [37] достигают 23% (рис. 3, маркеры 1), тогда как все значения, $\delta\rho = 100(\rho_{exp}^{[37]} - \rho_{calc}^{(32)}) / \rho_{exp}^{[37]}, \%$, рассчитанные на основе ЕФУС (32), находятся в пределах $\pm 0.45\%$.

Опытные данные о C_v метана [36, 51, 52] описываются с неопределенностью, $\delta C_v = 100(C_{v,exp} - C_{v,calc}) / C_{v,exp}, \%$, в целом, соответствующей

Таблица 4. Статистические оценки расчета p по ЕФУС (32), (35)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[37]	159	0.014	0.13	0.011	0.17
[38]	53	0.027	0.16	−0.093	0.17
[39]	654	0.0053	0.11	−0.011	0.13
[40]	264	0.036	0.2	−0.041	0.58
[41]	175	0.013	0.13	−0.045	0.17
[42]	18	0.059	0.21	0.18	0.17
[43]	20	0.039	0.14	−0.0077	0.17
[44]	169	0.0095	0.096	0.041	0.12
[45]	35	0.022	0.11	−0.018	0.13
[47] **, ***	147	0.005	0.045	−0.029	0.053
[47] ****	86	0.015	0.099	−0.013	0.14
[48]	19	0.072	0.27	−0.24	0.2
[49]	51	0.017	0.077	0.024	0.12
[50]	47	0.012	0.049	−0.0015	0.081
[51] *	127	0.015	0.13	−0.11	0.12
[51] **	41	0.021	0.11	−0.11	0.074
[51] ****	60	0.011	0.06	−0.044	0.068
[52]	29	0.14	0.66	0.28	0.68
[36] *	283	0.098	0.97	−0.8	1.4
[53]	32	0.041	0.19	0.083	0.21
[54]	374	0.0079	0.13	−0.018	0.15
[55]	118	0.027	0.28	0.27	0.13
[56]	119	0.22	0.58	0.28	2.3
[57]	56	0.041	0.27	0.23	0.2
[58]	40	0.084	0.37	−0.33	0.42

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

**** Данные в окрестности критической точки.

экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 4).

Исключение оставляют только данные о C_v , относящиеся к окрестности критической точки. Существенные расхождения между данными [51] и [59] (рис. 4) свидетельствуют о том, что C_v в указанной области нуждается в уточнении. Вместе с тем, ЕФУС (32) описывает все данные о C_v [36] с неопределенностью $|\delta C_v| \leq 4.2\%$, включая данные, относящиеся к асимптотической окрестности КТ. Поскольку вблизи КТ данные о C_v [59] существенно завышены (до 40%), а данные [51] занижены (до 30%) относительно [36] и (36) (рис. 4), по-видимому, на данный момент ЕФУС (32) передает все данные о C_v [36, 51, 52, 59] наиболее адекватным образом.

Значения, рассчитанные по уравнению Киселева [82] (CREOS97), значительно завышены относительно данных Gammon и Douslin [51] вблизи КТ (рис. 5). Например, при $p = 163.075$ кг/м³, $T = 190.57$ К в случае CREOS97 и (36) и меем $\delta C_v = 100(C_{v,exp}^{[51]} - C_{v,calc}^{[82]}) / C_{v,exp}^{[51]} = 35\%$ и $\delta C_v = 100(C_{v,exp}^{[51]} - C_{v,calc}^{(36)}) / C_{v,exp}^{[51]} = 15.1\%$ (рис. 5). Это объясняется тем, что кроссовое уравнение CREOS97 на критической изохоре с малой неопределенностью передает только данные о C_v Анисимова и др. [59] ($\delta C_v \leq 5\%$) и не согласуется с [51] (рис. 5, линия 12, маркеры 7 и 11).

Статистические характеристики (табл. 7), рассчитанные для C_p [60–65] на основе (32) и ФУС [80], свидетельствуют о точности ЕФУС, которая не уступает ФУС при описании C_p . Например, данные

Таблица 5. Статистические оценки расчета ρ по ЕФУС (32), (35)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[37]	159	0.013	0.12	0.0057	0.16
[38]	53	0.031	0.18	0.11	0.2
[39]	654	0.0055	0.11	0.0068	0.14
[40]	264	0.031	0.26	−0.0076	0.5
[41]	175	0.015	0.15	0.052	0.2
[42]	18	0.012	0.044	−0.037	0.035
[43]	20	0.041	0.15	0.0099	0.18
[44]	169	0.01	0.1	−0.042	0.13
[45]	35	0.022	0.11	0.011	0.13
[47]**,***	147	0.065	0.71	0.52	0.59
[47]****	86	0.17	0.83	−0.2	1.6
[48]	19	0.015	0.058	0.051	0.042
[49]	51	0.015	0.07	−0.017	0.11
[50]	47	0.013	0.052	0.00098	0.088
[51] *	127	0.15	1.1	0.21	1.6
[51] **	41	0.15	0.7	0.7	0.65
[51] ****	60	0.35	2.1	0.087	2.7
[52]	29	0.29	1.1	−1.1	1.1
[36] *	283	0.03	0.22	−0.056	0.5
[53]	32	0.046	0.21	−0.089	0.24
[54]	374	0.0076	0.12	0.015	0.15
[55]	118	0.028	0.29	−0.28	0.13
[56]	119	0.28	0.67	−0.36	3.1
[57]	56	0.043	0.28	−0.24	0.21
[58]	40	0.075	0.35	0.3	0.36

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

**** Данные в окрестности критической точки.

Таблица 6. Статистические оценки расчета C_v по ЕФУС (32), (36)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[51] *	124	0.42	2.5	−0.72	4.6
[51] **	41	0.65	3.6	0.56	4.1
[51] ***	28	1.3	4.3	−2	6.7
[52]	29	0.55	1.7	−0.55	2.9
[36] ***	65	0.32	1.9	−1.1	2.3
[36] *	283	0.086	1.2	0.96	1.1
[59]	136	1.2	10	9.6	11

* Данные в регулярной области.

** Данные вблизи паровой ветви линии насыщения.

*** Данные вблизи жидкостной ветви линии насыщения.

Таблица 7. Статистические оценки расчета C_p по ЕФУС (32)

Литература	N	СКО, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[60]	13	0.13	0.42	−0.2	0.43
[61]	63	0.14	0.84	0.57	0.98
[62]	54	0.54	1.8	0.73	3.9
[63]	21	0.25	0.92	−0.23	1.1
[64]	400	0.084	0.89	−0.024	1.7
[65]	42	0.15	0.52	−0.31	0.91

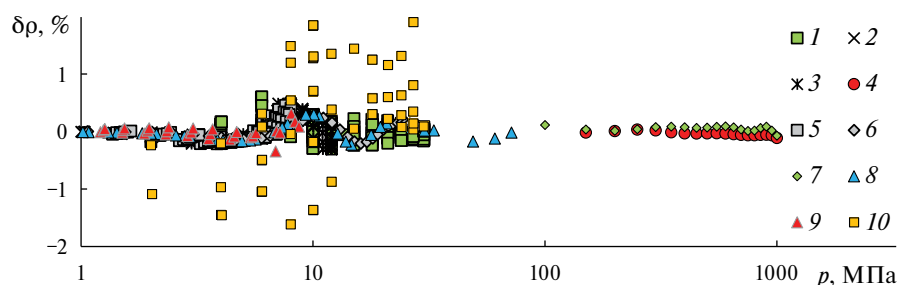


Рис. 2. Отклонения $\delta\rho = (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}} \cdot 100$, %, плотности, ρ_{calc} , рассчитанные по ЕФУС и КУС, от опытных данных: 1 – [37], 2 – [38], 3 – [41], 4 – [42], 5 – [44], 6 – [45], 7 – [48], 8 – [49], 9 – [50], 10 – [37]. Расчет $\delta\rho$ по: 1–9 – ЕФУС (32), 10 – КУС [15, 84].

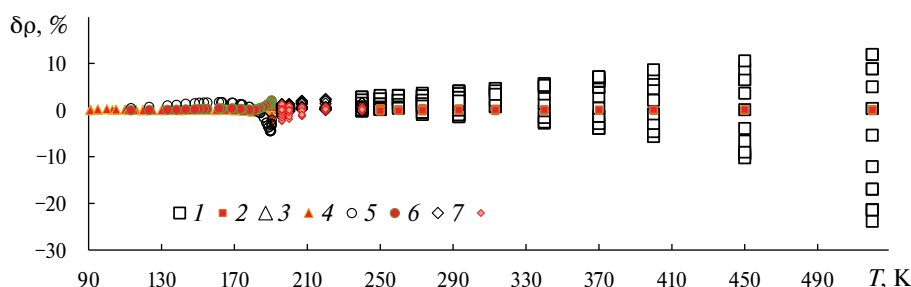


Рис. 3. Отклонения, $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}}$, %, значений ρ_{calc} , вычисленных по ЕФУС (32) и КУС [15, 84], от экспериментальных значений плотности, ρ_{exp} , [37, 40, 46, 51] (соответствуют значениям плотности, ρ_{calc} , вычисленным по ЕФУС и КУС: 1, 2 – [37]; 3, 4 – [46]; 5, 6 – [51]; 7, 8 – [40]): 2, 4, 6, 8 – ЕФУС (32); 1, 3, 5, 7 – КУС [15, 84].

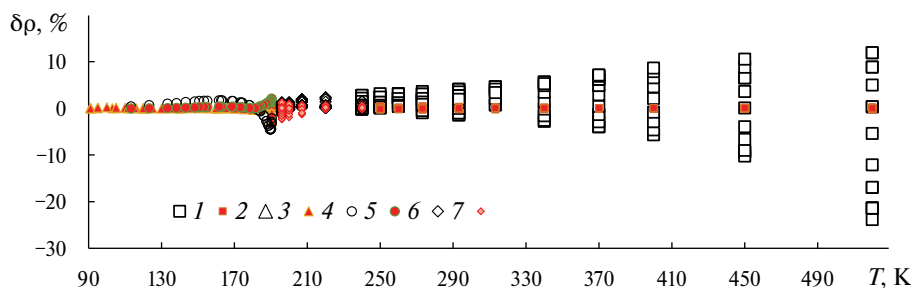


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta C_v = 100(C_{v,\text{exp}} - C_{v,\text{calc}})/C_{v,\text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (32), (36), от экспериментальных данных: 1 – [59]; 2 – [51], регулярная область; 3 – [51], насыщенный пар; 4 – [51], насыщения жидкость; 5 – [52]; 6 – [36], насыщенная жидкость; 7 – [36], регулярная область.

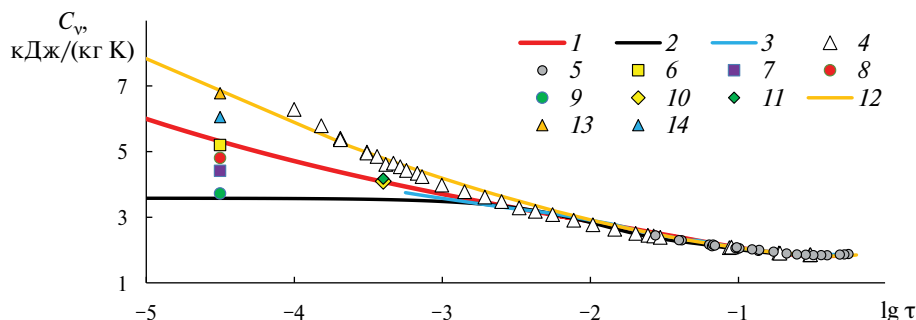


Рис. 5. Зависимости C_v от температуры; 1 – расчет [36], изохора $\rho = 160.7$ кг/м³; 2 – расчет [80], изохора $\rho = 160.7$ кг/м³; 3 – расчет [5, 84], изохора $\rho = 163.2$ кг/м³; 4 – [59], $\rho = 160.7$ кг/м³ и $T_c = 190.663$ К; 5 – [36], $\rho = 163.0$ кг/м³; 6 – (36), $\rho = 163.075$ кг/м³, $T = 190.57$ К; 7 – [51], $\rho = 163.075$ кг/м³, $T = 190.57$ К; 8 – (36), $\rho = 167.487$ кг/м³, $T = 190.57$ К; 9 – [51], $\rho = 167.487$ кг/м³, $T = 190.57$ К; 10 – (36), $\rho = 160.752$ кг/м³, $T = 190.64$ К; 11 – [51], $\rho = 160.752$ кг/м³, $T = 190.64$ К; 12 – CREOS97, $\rho = 160.7$ кг/м³; 13 – CREOS97, $\rho = 163.075$ кг/м³; 14 – CREOS97, $\rho = 167.487$ кг/м³; 1–3, 5–14 – $T_c = 190.564$ К.

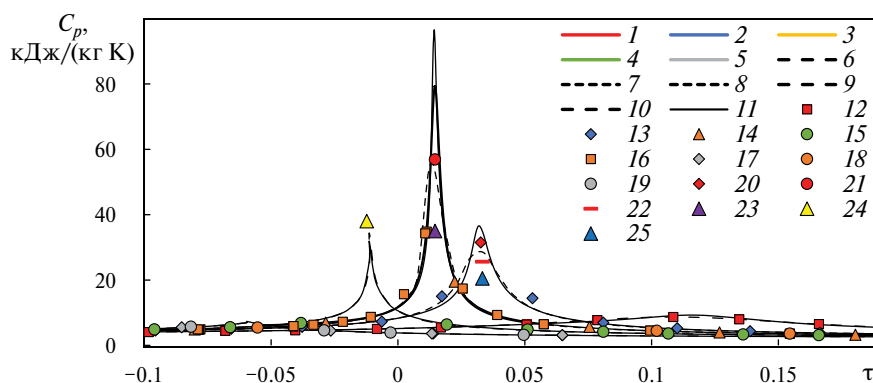


Рис. 6. Поведение C_p метана на изобарах. Расчет: 1 – ЕФУС [32], 8.274 МПа; 2 – ЕФУС [32], 5.516 МПа; 3 – ЕФУС [32], 5 МПа; 4 – ЕФУС [32], 4.3 МПа; 5 – ЕФУС [32], 3.2 МПа; 6 – ФУС [80], 8.274 МПа; 7 – ФУС [80], 5.516 МПа; 8 – ФУС [80], 5 МПа; 9 – ФУС [80], 4.3 МПа; 10 – ФУС [80], 3.2 МПа; 11 – CREOS97 [82], 5 МПа. Эксперимент: 12 – [64], 8.274 МПа; 13 – [64], 5.516 МПа; 14 – [64], 5 МПа; 15 – [64], 4.3 МПа; 16 – [62], 5 МПа; 17 – [62], 3.2 МПа; 18 – [63], 5 МПа; 19 – [63], 3.2 МПа. Значения $C_p^{\max}$: 20 – CREOS97 [82], 5.516 МПа; 21 – [18], 5 МПа; 22 – [18], 5.516 МПа; 23 – [15, 84], 5 МПа; 24 – [15, 84], 5.516 МПа; 25 – [15, 84], 4.3 МПа.

[60–65] на основе ФУС [80] описываются, соответственно, с ААД: 0.45, 0.61, 1.4, 1.1, 0.79 и 0.51%. Эти значения ААД и информация из табл. 7 подтверждают сделанный вывод о точности ЕФУС (32).

Максимумы изобарной теплоемкости, $C_p^{\max}$, в случае ЕФУС (32), [80], CREOS97 [82], [18] и КУС [15, 84] на ближайших к критической точке, $p = 5.516$ МПа, $p = 5$ МПа, для (32) и CREOS97 расположены выше, чем $C_p^{\max}$ [80] и [18], которые на изобаре $p = 5$ МПа практически совпадают (рис. 6, линия 7, маркер 21). Максимумы C_p КУС [15, 84] меньше максимумов, рассчитанных по ФУС Setzmann и Wagner [80], которое не удовлетворяет требованиям МТ. Последний результат подтверждает вывод авторов [25, 33, 34] о том, что КУС [10, 12, 15, 84] не удовлетворяет некоторым требованиям МТ, например на критической изохоре

описывает $C_p(\rho = \rho_c, \tau \rightarrow +0) \sim \tau^{-1}$, а согласно МТ должно быть $C_p(\rho = \rho_c, \tau \rightarrow +0) \sim \tau^{-\gamma}$. Как указано в [33], это обусловлено тем, что в рамках [10, 12, 15, 84] не выполняются требования (29). Вместо (29) КУС [10, 12, 15, 84] удовлетворяет в критической точке только равенствам $p(\rho_c, T_c) = p_c$, $(\partial p^n_{reg} / \partial \rho^n)_T|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, n \in \{1, 2, 3\}$.

Отметим также хорошее согласие ЕФУС (32) при расчете C_p с опытными данными [61], а также с ФУС [80] в широком интервале давлений (рис. 7).

Анализ ЕФУС (32) показал, что с высокой точностью передается не только второй, но и третий вириальный коэффициент (рис. 8).

ЕФУС (32) описывает данные о w [51] в соответствии с их экспериментальной неопределенностью (рис. 9, маркеры 13–18), согласуется с результатами

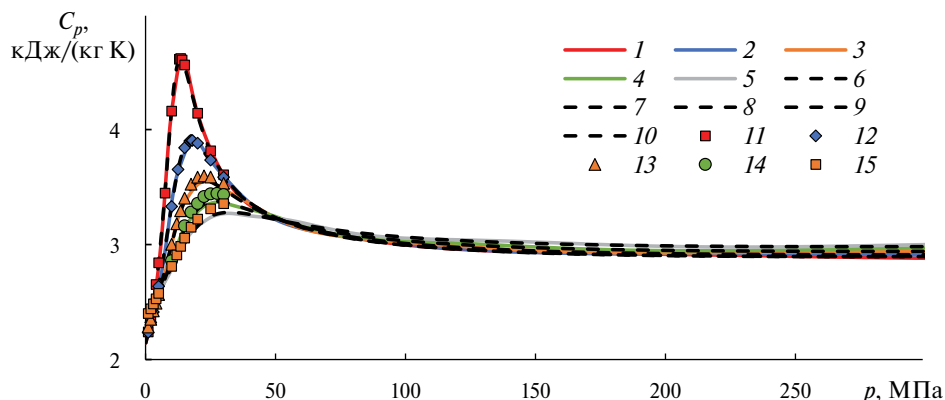


Рис. 7. Поведение C_p метана на изотермах. Расчет: 1 – ЕФУС (32), 250 К; 2 – ЕФУС (32), 275 К; 3 – ЕФУС (32), 300 К; 4 – ЕФУС (32), 325 К; 5 – ЕФУС (32), 350 К; 6 – ФУС [80], 250 К; 7 – ФУС [80], 275 К; 8 – ФУС [80], 300 К; 9 – ФУС [80], 325 К; 10 – ФУС [80], 350 К. Эксперимент [61]: 11–250 К; 12–275 К; 13–300 К; 14–325 К; 15–350 К.

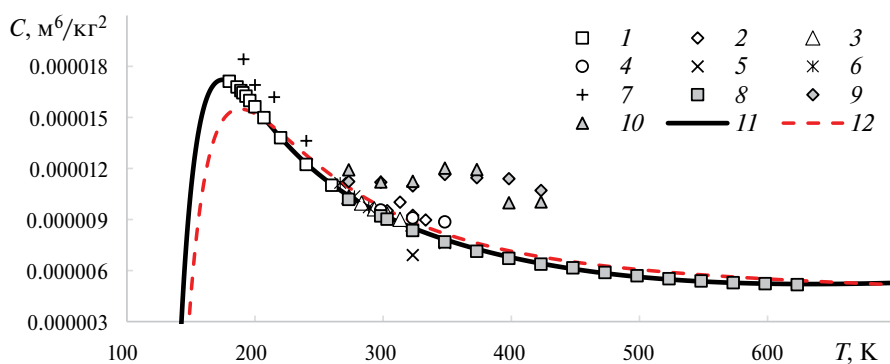


Рис. 8. Зависимости третьего вириального коэффициента от температуры. Опытные данные: 1 – [40], 2 – [43], 3 – [44], 4 – [50], 5 – [77], 6 – [53], 7 – [78], 8 – [54], 9 – [56], 10 – [57]. Расчетные данные: 11 – ЕФУС (32), 12 – [80].

расчета w по ФУС [80] (рис. 9, линии 7–12) и информацией, полученной в окрестности КТ на основе кроссоверного уравнения [82] (CREOS97), учитывающего асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры (рис. 9, линия 19).

ВЫВОДЫ

Предложен метод построения фундаментального уравнения состояния в рамках нового представления масштабной гипотезы критической точки. На основе рассмотренного подхода разработана масштабная функция свободной энергии в переменных плотность–температура, нелинейные параметры которой рассчитаны только с привлечением критических индексов. Показано, что масштабные функции химического потенциала, изохорной теплоемкости и коэффициента изотермической сжимаемости, используемые в данном подходе, имеют расчетные характеристики, соответствующие

характеристикам линейной модели Скофилда–Литстера–Хо. Предложенное ЕФУС относится к единым УС, так как удовлетворяет в асимптотической окрестности критической точки требованиям масштабной теории, а в регулярной части термодинамической поверхности переходит в уравнение состояния вириального вида. В рамках предложенного подхода разработано ЕФУС метана. Анализ ЕФУС, проведенный на основе: разнородных экспериментальных данных; кроссоверного УС Киселева, учитывающего асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры (CREOS97); ФУС Setzmann и Wagner (1991); ФУС Span и Wagner (2003); КУС Безверного и Дутовой (2023), подтвердил хорошие расчетные характеристики предложенного ЕФУС. Рабочая область предложенного ЕФУС составила: по давлению до 600 МПа, по температуре от 90.6941 до 620 К. При описании критической области предложенное ЕФУС не уступает УС Киселева (CREOS97), и существенно превосходит КУС Безверного и Дутовой. В регулярной области параметров состояния

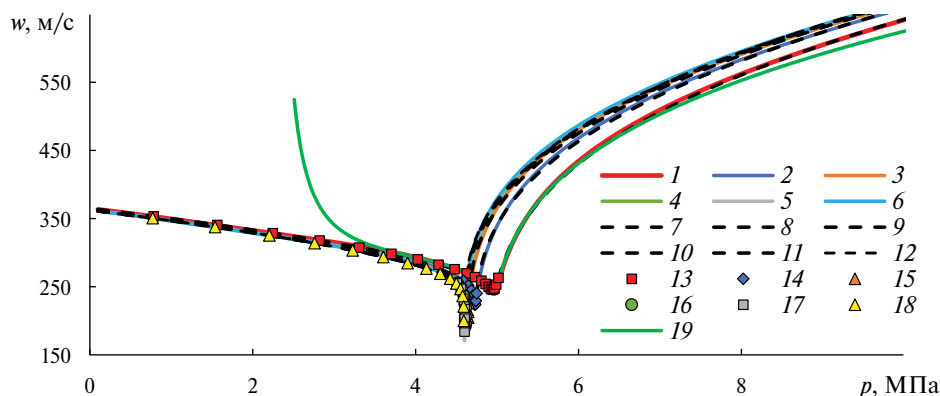


Рис. 9. Скорости звука w в метана. Расчет: 1–6 – ЕФУС (32), 7–12 – ФУС [80]. Экспериментальные данные: 13–18 – [51]; 19 – расчет по CREOS97 [82]. Изотермы: 1, 7, 13, 19–193.062 К; 2, 8, 14–191.462 К; 3, 9, 15–190.862 К; 4, 10, 16–190.642 К; 5, 11, 17–190.572 К; 6, 12, 18–190.512 К.

по ряду характеристик ЕФУС сравним с ФУС Setzmann и Wagner. Например, эти уравнения с одинаковой точностью описывают: а) p – ρ – T -данные в области высоких давлений; б) изобарную теплоемкость; в) второй вириальный коэффициент. Третий вириальный коэффициент ЕФУС описывает более точно, чем ФУС Setzmann и Wagner. ЕФУС также с меньшей неопределенностью передает p_s – $\rho^\pm$ – T -данные Kleinrahm и Wagner в интервале от тройной точки до $0.98T_c$, чем ФУС Span и Wagner, а при $T > 0.98T_c$ передает эти данные с той же точностью, что и кроссерное УС Киселева. Дальнейшее развитие предложенного подхода к построению ЕФУС, связано с учетом асимметрии реальной жидкости, которое выполнено, например, в рамках кроссерного УС Киселева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Widom B. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43, № 11. P. 255.
- Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1400.
- Амирханов И.И. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 341.
- Лысенков В.Ф., Шустров А.В. // Инженерно-физический журнал. 1984. Т. 47. № 4. С. 602.
- Рыков В.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2852.
- Рыков В.А. // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2354.
- Rykov V.A. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1985. V. 48. P. 476.
- Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1992. V. 62. P. 611.
- Lysenkov V.F., Kozlov A.D., Popov P.V., Yakovleva M.V. // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 66. P. 286.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Бондарев В.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 574.
- Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012118.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 5. С. 706.
- Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
- Рыков С.В., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Там же. 2023. № 10. С. 32.
- Безверхий П.П., Дутова О.С. // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61. С. 358.
- Sengers J.V., Leveit Sengers J.M.H. // Int. J. Thermophys. 1984. V. 5. P. 195.
- Киселев С.Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во ИВТАН, 1989. № 2(76). 150 с.
- Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilibr. 2004. V. 222–223. P. 149.
- Schofield P., Litster I.D., Ho I.T. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. № 19. P. 1098.
- Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1119.
- Мигдал А.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559.
- Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. // Там же. 2004. Т. 126. С. 1146.
- Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Вестн. междунар. академии холода. 2008. № 3. С. 30.
- Рыков С.В., Свердлов А.В., Рыков В.А., и др. Там же. 2020. № 3. С. 83.

25. Rykov S.V., Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., et al. // Math. Montis. 2020. V. 47. P. 124.
26. Ma Sh. Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin, Reading, MA, 1976).
27. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуоксида углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.
28. Берестов А.Т. Исследование уравнения состояния в широкой окрестности критической точки // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: 1978. 104 с.
29. Benedek G.B. In polarisation matie et payonnement, livre de Jubile en l'honneur du professeur A. Kastler, Paris, Presses Universitaires de Paris, 1968. p. 71. (In France).
30. Рыков В.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605.
31. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (8). С. 1687.
32. Рыков С.В. // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33.
33. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012009.
34. Rykov V.A., Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Sverdlov A.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V.891. P. 012334.
35. Widom B.J. // Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 255.
36. Younglove B.A. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1974. V. 78A. P. 401.
37. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 251.
38. Nowak P., Kleinrahm R., Wagner W. Supplementary measurements of the (p, ρ , T) relation of methane in the homogeneous region at temperatures from 273.15 K to 323.15 K and pressures up to 12 MPa. Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum. 1998.
39. Achtermann H.J., Hong J., Wagner W., Pruss A. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 414.
40. Handel G., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 685.
41. Pieperbeck N., Kleinrahm R., Wagner W., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 175.
42. Kortbeek P.J., Schouten J.A. // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. P. 455.
43. McElroy P.J., Battino R., Dowd M.K. // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 12. P. 1287.
44. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1988. V. 20. P. 621.
45. Achtermann H.J., Bose T.K., Rogener H., St-Arnaud J.M. // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 709.
46. Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 739.
47. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1986. V. 18. P. 1103.
48. Kortbeek P.J., Biswas S.N., Trappeniers N.J. // Physica B+C. 1986. V. 139–140. P. 109.
49. Mollerup J. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 489.
50. Mihara Sh., Sagara H., Arai Y., Saito Sh. // J. Chem. Eng. Jpn. 1977. V. 10. P. 395.
51. Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 203.
52. Roder H.M. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1976. V. 80A. P. 739.
53. McMath Jr H.G., Edmister W.C. // AIChE J. 1969. V. 15. P. 370.
54. Douslin D.R., Harrison R.H., Moore R.T., McCullough J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 358.
55. Schamp Jr. H.W., Mason E.A., Richardson A.C.B., Altman A. // Phys. Fluids. 1958. V. 1. P. 329.
56. Michels A., Nederbragt G.W. // Physica. 1936. V. 3. P. 569.
57. Michels A., Nederbragt G.W. // Ibid. 1935. V. 2. P. 1000.
58. Keyes F.G., Smith L.B., Joubert D.B. // J. Math. Phys. 1922. V. 1. P. 191.
59. Anisimov M.A., Beketov V.G., Voronov V.P., et al. // Thermophysical Properties of Substances and Materials. Standard Publ. Moscow. 1982. Iss. 16. P. 124.
60. Syed T.H., Hughes Th.J., Marsh K.N., May E.F. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 3573.
61. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 601.
62. Van Kasteren P.H.G., Zeldenrust H. // Ind. Engng Chem. Fundam. 1979. V. 18. P. 333.
63. Van Kasteren P.H.G., Zeldenrust H. // Ibid. 1979. V. 18. P. 339.
64. Jones M.L., Mage D.T., Faulkner R.C., Katz D.L. // Chem. Engng Prog. Symp. Ser. 1963. V. 59. № 44. P. 52.
65. Budenholzer R.A., Sage B.H., Lacey W.N. // Ind. Eng. Chem. 1939. V. 31. P. 369.
66. Eucken A., Lüde K.V. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1929. V. 5BB. P. 413.
67. Millar R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45. P. 874.
68. Cardamone M.J., Saito T.T., Eastman D.P.R., Rank D.H. // J. Opt. Soc. Am. 1970. V. 60. P. 1264.
69. Singer J.R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4729.
70. Van Itterbeek A., Thoen J., Cops A., Van Dael W. // Physica. 1967. V. 35. P. 162.
71. Van Itterbeek A., Verhaegen L. // Proc. Phys. Soc. 1949. V. B62. P. 800.
72. Quigley T.H. // Phys. Rev. 1945. V. 67. P. 298.
73. Dixon H.B., Campbell C., Parker A. // Proc. R. Soc. A. 1921. V. 100. P. 1.
74. Kerl K., Häusler H. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 992.
75. Bellm J., Reineke W., Schäfer K., Schramm B.I. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 282.

76. *Strein V.K., Lichtenthaler R.N., Schramm B., Schäfer K.* // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1971. V. 75. P. 1308.
77. *Lee R.C., Edmister W.C.* // *AIChE J.* 1970. V. 16. P. 1047.
78. *Hoover A.E., Nagata I., Leland Jr. Th.W., Kobayashi R.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 2633.
79. *Beattie J.A., Stockmayer W.H.* // *Ibid.* 1942. V. 10. P. 473.
80. *Setzmann U., Wagner W.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20. P. 1061.
81. *Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б.* // *Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России.* 2010. № 3. С. 52.
82. *Kiselev S.B.* // *Fluid Phase Equilibr.* 1997. V. 128 (1–2). P. 1.
83. *Kiselev S.B., Friend D.G.* // *Fluid Phase Equilibr.* 1999. V. 155. P. 33.
84. *Bezverkhii P.P., Dutova O.S.* // *Thermophys. Aeromech.* 2023. V. 30. P. 137.
85. *Span R., Wagner W.* // *Int. J. Thermophys.* 2003. V. 24. P. 41.
86. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.А.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 11. С. 1561.
87. *Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е.* // *Теплофизика высоких температур.* 2023. Т. 61. С. 514.