

Научная статья

УДК 546.294:536.76

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-11-9-16>

Единое фундаментальное уравнение состояния аргона: методика построения в рамках теории скейлинга и таблицы стандартных справочных данных

Виктор Александрович Колобаев¹, Сергей Владимирович Рыков^{2✉}, Ирина Владимировна Кудрявцева³, Евгений Евгеньевич Устюжанин⁴, Петр Васильевич Попов^{5✉}, Владимир Алексеевич Рыков⁶, Александр Дмитриевич Козлов⁷

^{1, 5, 7} Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия

^{2, 3, 6} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

¹kolobaev@vniims.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7488-4193>

²togg1@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-0428-9625>

³neva0175@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7718-9660>

⁴evgust@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8919-9797>

⁵p.popov@vniims.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8435-4356>

⁶rykov-vladimir@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4694-6590>

⁷kozlov@vniims.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5435-5356>

Аннотация. Разработана методика построения единого фундаментального уравнения состояния индивидуального вещества для широкого диапазона параметров состояния. Методика базируется на гипотезе Бенедика и методе псевдокритических точек, в основе которых лежит утверждение о том, что изохорная и изобарная теплоёмкости, коэффициент изотермической сжимаемости и скорость звука в окрестности критической точки на критической и некритических изохорах описываются степенными зависимостями с одними и теми же критическими индексами. Создано единое фундаментальное уравнение состояния аргона, которое удовлетворяет требованиям теории скейлинга критических явлений, переходит в вириальное уравнение состояния в области газа, удовлетворительно передаёт опытные данные о плотности, изохорной и изобарной теплоёмкостях и скорости звука в пределах неопределённости исходных экспериментальных данных в однофазной области в широком интервале температур и давлений, на линии фазового равновесия в диапазоне от тройной точки и до критической точки и в околокритической области. На основе единого фундаментального уравнения состояния разработаны и аттестованы таблицы стандартных справочных данных аргона в диапазоне температур 83,806–1200 К и давлений 0,1–1000 МПа и выполнена статистическая оценка точности таблиц.

Ключевые слова: аргон, равновесные свойства, фундаментальное уравнение состояния, гипотеза Бенедика, теория скейлинга, псевдоспинодаль

Для цитирования: Колобаев В. А., Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Рыков В. А., Козлов А. Д. Единое фундаментальное уравнение состояния аргона: методика построения в рамках теории скейлинга и таблицы стандартных справочных данных // Измерительная техника. 2022. № 11. С. 9–16. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-11-9-16>

Unified fundamental equation of state of argon: construction technique in the framework of the scaling theory and tables of standard reference data

Viktor A. Kolobaev¹, Sergey V. Rykov^{2✉}, Irina V. Kudryavtseva³, Evgeniy E. Ustyuzhanin⁴, Peter V. Popov^{5✉}, Vladimir A. Rykov⁶, Aleksandr D. Kozlov⁷

^{1, 5, 7} Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia

^{2, 3, 6} University ITMO, St. Petersburg, Russia

⁴ National Research University "MPE", Moscow, Russia

¹kolobaev@vniims.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7488-4193>

²togg1@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-0428-9625>

³neva0175@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7718-9660>

⁴evgust@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8919-9797>

⁵p.popov@vniims.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8435-4356>

⁶rykov-vladimir@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4694-6590>

⁷kozlov@vniims.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5435-5356>

Abstract. Method for constructing a unified fundamental equation of state is developed. This fundamental equation of state is related to the matter and works in a wide range of state parameters. The technique is based on the Benedek hypothesis and the method of pseudocritical points, which are based on the assertion that the isochoric and isobaric heat capacities, the isothermal compressibility coefficient, and the speed of sound in the vicinity of the critical point on the critical and noncritical isochores are described by power dependences with the same critical indices. There is a number of conditions, which considered in the work and connected with fundamental equation of state: it satisfies the requirements of the scaling theory for critical phenomena; in the gas region, it transforms into a virial equation of state; it satisfactorily transmits experimental data on thermal and caloric properties in wide temperature and pressure ranges; in the near-critical region, it describes experimental data on the density, the isochoric heat capacity, the isobaric heat capacity, and the speed of sound. It is built tables of standard reference data for argon in the temperature range from 83.806 K to 1200 K and at pressures from 0.1 to 1000 MPa on the basis of the fundamental equation of state.

Keywords: argon, equilibrium properties, fundamental equation of state, Benedek hypothesis, scaling theory, pseudospinodal

Введение. Аргон относится к технически важным рабочим телам, поэтому точные таблицы его термодинамических свойств требуются при решении широкого круга научных и прикладных задач в различных отраслях народного хозяйства. К этим отраслям относятся металлургия, металлообрабатывающая промышленность (выплавка стали), радиоэлектронная промышленность (лазерная сварка), пищевая промышленность (в качестве пропеллента), спектральный анализ и метрология (в качестве плазмообразующего газа в контрольно-измерительных приборах, а также производство поверочных газовых смесей для различных газоанализаторов), химическая промышленность (получение сверхчистых веществ). В настоящее время существует обширная экспериментальная информация о равновесных свойствах аргона в широком диапазоне параметров состояния: от тройной точки 83,806 К до 1200 К и 0,1–1000 МПа по давлению [1–27]. В окрестности критической точки аргон относится к наиболее изученным в термодинамическом отношении веществам: в [9–12, 17, 18] приведена уникальная по точности опытная информация об изохорной теплоёмкости C_v аргона в широкой окрестности критической точки. Фундаментальные уравнения состояния (ГСССД 179-96¹, [28, 29], на основе которых разработаны известные термодинамические таблицы аргона, передают эти данные с большой неопределённостью (до 80 %). В [30] для расчёта равновесных свойств аргона предложено кроссовое уравнение, которое передаёт термические данные [1] с малой неопределённостью, при этом описывает C_v аргона [12] в асимптотической окрестности критической точки с неопределённостью более 60 % [31].

Цель исследования – разработка единого фундаментального уравнения состояния (ЕФУС) аргона, которое описывает равновесные свойства аргона в диапазонах температуры 83,806–1200 К и давления 0,1–1000 МПа с неопределённостью, которая соответствует неопределённости экспериментальных данных [1–27] по плотности – 0,2 % [1, 5, 6, 16, 19–21], по изохорной теплоёмкости – 1,5 % [9, 11, 17, 18],

по скорости звука – 0,3 % [23–27], по изобарной теплоёмкости – 2,5 % [18, 22, 27]. Указанные опытные результаты входят в массив исходных данных, использованных при построении ЕФУС.

Методика построения ЕФУС. При разработке методики построения ЕФУС индивидуального вещества (аргона) в широком диапазоне параметров состояния использован феноменологический подход [32] с «псевдокритическими точками» (термин, который введен в [33] вместо термина «псевдоспинодаль»), гипотеза Бенедика [34], выражение для энтропии s [33], выведенное из известного термодинамического равенства $C_v = -T(\partial s / \partial T)_p$, где $C_v = A|\Delta\rho|^{-\alpha/\beta}|x+x_1|$; A – постоянный коэффициент; T , ρ – температура и плотность аргона; α , β – критические индексы изохорной теплоёмкости и линии насыщения соответственно; $x = \tau|\Delta\rho|^{-1/\beta}$ – масштабная переменная; x_1 – значение масштабной переменной x на линии псевдокритических точек [32]. На основе выражения для энтропии s авторы настоящего исследования с учётом зависимости $F = -\int (s/T) d\rho$ получили формулу для свободной энергии Гельмгольца F (ЕФУС):

$$F(\rho, T) = F^0(T, \rho) + RT\omega y_1 + RT\omega(Z_{кр} - 0,2)y_3 + \\ + RT\omega\tau_1[D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + RT\omega D_3(y_2 - y_3) + \\ + RT\omega \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M (C_{i,j} \tau_1^j \Delta\rho^i) + RT_{кр} \phi f(\omega, t) |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x), \quad (1)$$

где $F^0(T, \rho)$ – идеально-газовая составляющая F ; R – газовая постоянная; $\omega = \rho/\rho_{кр}$; $Z_{кр} = p_{кр}(R\rho_{кр}T_{кр})^{-1}$ – критическая сжимаемость; $p_{кр}$, $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ – критические давление, плотность и температура; $y_1 = (-7,7 + 2,9\Delta\rho - 1,1\Delta\rho^2 + 0,3\Delta\rho^3)/6$; $y_2 = 5 - 4\Delta\rho + 3\Delta\rho^2 - 2\Delta\rho^3 + \Delta\rho^4$; $y_3 = 4 - 3\Delta\rho + 2\Delta\rho^2 - \Delta\rho^3 + \Delta\rho^5$; $\Delta\rho = \omega - 1$; $\phi(\omega, t)$ – регулярная функция; $\tau = t - 1$; $\tau_1 = t^{-1} - 1$; $t = T/T_{кр}$; δ – критический индекс; $a(x)$ – масштабная функция; $D_1 = 0,51571749248493$; $D_2 = 0,90455312062535$; $D_3 = -8,7688940774484 \cdot 10^{-3}$; $C_{i,j}$ – регулируемые коэффициенты.

¹ Таблицы ССД. ГСССД 179-96. Аргон жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 85...1300 К и давлениях 0,1...1000 МПа.

Критический индекс связан с индексами α , β , γ равенствами Гриффитса: $2-\alpha=\beta\delta+\gamma$; $\gamma=\beta\delta-\beta$. Регулярная функция $\phi(\omega, t)=\phi_0(\omega)\phi_1(t)$, где $\phi_0(\omega)=[\Delta\rho^2-1]^2$; $\phi_1(t)=t^{-1}$. Масштабная функция [35]:

$$a(x)=A_1(\varphi+\varphi_1)^{2-\alpha}+A_2(\varphi+\varphi_2)^{2-\alpha}+B_1(\varphi+\varphi_3)^\gamma+C, \quad (2)$$

где $A_1=-u_0k\gamma_1x_0^{2-\alpha}[2ab^2\alpha_1(1-\varepsilon)]^{-1}$; u_0 – индивидуальный параметр; $k=[(b^2-1)x_0^{-1}]^\beta$; $\gamma_1=\gamma(\gamma-1)$; $b^2=(\gamma-2\beta)[\gamma(1-2\beta)]^{-1}$; $\alpha_1=(2-\alpha)(1-\alpha)$; $\varphi=x/x_0$; x_0 – значение масштабной переменной x на линии насыщения; $\varphi_i=x_i/x_0$, $i \in \{1, 2, 3\}$; x_1, x_2, x_3 – значения масштабной переменной x на линии псевдокритических точек [32]; $A_2=-\varepsilon A_1$; $\varepsilon=x_1/x_2$; $B_1=u_0x_0^\gamma(2k)^{-1}$; C – постоянный коэффициент, который определяется с учётом равенства $(\delta+1)a(x=-x_0)+x_0\beta^{-1}a'(x=-x_0)=0$.

В [36] показано, что параметры φ_i функции (2) зависят только от критических индексов α , γ . В настоящем исследовании выбрали критические индексы [37]: $\alpha=0,11$; $\gamma=1,24$ и получили [38]: $\varphi_1=2,82243$; $\varphi_2=14,68240$; $\varphi_3=5,78070$.

ЕФУС (1) удовлетворяет условиям [39]: $(\partial^n p / \partial \rho^n)_T|_{T=T_{кр}, \rho=\rho_{кр}}=0$; $(\partial p / \partial \rho)_T|_{\rho=\rho_{кр}, T \rightarrow T_{кр}} \sim o(\tau)$, где $n \in \{1, 2, 3, 4\}$; o – символ Ландау, и в соответствии с теорией скейлинга передаёт поведение критической изотермы $\Delta\rho=\pm A|\Delta\rho|^\delta$ и коэффициента изотермической сжимаемости $K_T=B|\Delta\rho|^{-\gamma/\beta}$.

ЕФУС (1) в окрестности критической точки переходит в теоретически обоснованное в рамках современной физики критических явлений масштабное уравнение $\Delta\mu=\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}h(x)$ [36], где μ – химический потенциал; h_0 – масштабная функция химического потенциала, а в области разреженного газа при условии $\rho \rightarrow 0$ преобразуется в уравнение вириального вида: $Z(\rho \rightarrow 0, T)=1+\omega B(T)+\dots$, где $Z(\rho, T)=p/(R\rho T)$ – сжимаемость; $B(T)$ – второй вириальный коэффициент.

Идеально-газовую составляющую $F^0(T, \rho)$ уравнения (1) представили в виде [28]:

$$F^0(T, \rho)=RT(\ln\rho+a_1^0+a_2^0t^{-1}-1,5\ln t), \quad (3)$$

где $a_1^0=-9,5542222$; $a_2^0=-744,44164753$.

На основе уравнения (1) и с помощью статистической обработки экспериментальных данных [1–27], включённых в массив исходных данных, построили ЕФУС аргона, содержащее численные характеристики.

Давление насыщенного пара определили как [38]:

$$p_s(T)=p_{кр}\exp\left(-\frac{a_0\tau^2}{t}\right)\times \\ \times \left(1+a_1\tau+a_2|\tau|^{2-\alpha}+a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta}+\sum_{i=4}^{m_1}a_i\tau^{s(i)}\right). \quad (4)$$

Постоянные коэффициенты (4) имеют следующие значения: $a_0=2,99$; $a_1=6,021762735$; $a_2=18,32729337$;

$a_3=-22,30027893$; $a_4=-14,78001516$; $a_5=-9,301363082$; $a_6=-10,22063797$; $s(4)=3$; $s(5)=4$; $s(6)=7$; $\Delta=0,5$.

Величины, входящие в уравнения (1)–(4), имеют следующие значения: $T_{кр}=150,66$ К; $p_{кр}=4,8634$ МПа; $\rho_{кр}=535,1$ кг/м³; $R=208,13332$ Дж·(К·моль)⁻¹; $u_0=4,179$; $x_0=0,3106619960157408$. Значения регулируемых коэффициентов $C_{i,j}$ приведены в табл. 1–3.

Значения регулируемых коэффициентов, входящих в ЕФУС (1), определили статистической обработкой данных [1–27, 40], внесённых в исходный массив. Точки исходного

Таблица 1

Коэффициенты $C_{i,j}$ ЕФУС (1) при $j=0\dots2$

i	0	1	2
0	0	0	2,4375760806355
1	0	0	-1,9789515190573
2	0	0	-4,9420319987002
3	0	-1,3791246539019	3,5287562540087
4	0	0,65844420242714	7,8949165029039
5	0	-0,40505341524016	-8,3497791210055
6	-0,24475168579288	-2,3077234234417	-7,3072952526333
7	-0,079079109901364	2,0300920895446	12,373785279033
8	0,62477718646366	0,43717075620096	-0,77336911707834
9	0,4195550195622	1,9200051455762	-5,5226207366319
10	-1,6294283656658	-1,8688046554463	2,6909500316688
11	0,11765311979557	-3,7206633068724	0,14078010170043
12	2,4528617624824	5,6455075364842	-0,39429505935536
13	-2,1218636215205	-0,7471785304601	0,034859259485345
14	-0,73455002282561	-3,8454511722073	0,031409944350084
15	2,1503931157178	3,3818707917021	0
16	-1,0869207706966	-0,5649150903532	-0,0038605042114772
17	-0,25202899329829	-0,96333132614158	0
18	0,55813594858459	0,86726527569482	0,00028664804859784
19	-0,298364429289	-0,36436431318468	0
20	0,082595206065428	0,088049084894671	-9,4000440746322·10 ⁻⁶
21	-0,012129400412185	-0,01180585697709	0
22	0,00075090923833316	0,0006844143780807	0

Таблица 2

Коэффициенты $C_{i,j}$ ЕФУС (1) при $j=3\dots5$

i	3	4	5
0	0,48455377322041	-1,2451730570563	-2,2685841815805
1	0,77805418622707	2,8778846267197	3,4416567121867
2	-6,8096114762156	-5,2087357737282	-1,2314615857444
3	3,4893641920865	0,021410906825648	-2,7459598412405
4	16,236300115762	15,511225389489	6,5312662139873
5	-17,408598893853	-15,239752697978	-4,5536386468395
6	-9,3697316793695	-6,4661336685636	-1,5691973570371
7	20,814238690084	16,652654478072	3,5840932868043
8	-5,6095313531473	-6,3026397949623	-1,6595701161976
9	-6,3497421899479	-3,2416524938002	0,25396088239239
10	5,0146461332825	3,4720291931485	0
11	-1,2625871828314	-1,1074136360605	0
12	0,078865060519859	0,12787331371318	0
14	0,0027510998485052	0	0

Примечание: $C_{i,j}=0$ для $i=13; 15, 22$.

Таблица 3

Коэффициенты $C_{i,j}$ ЕФУС (1) при $j=6...8$

i	6	7	8
0	-1,4231276899097	0,22435781443803	-0,11078268011372
1	1,8176681379947	0	0
2	1,1037817733794	0	0
3	-2,0537946675213	0	0
4	0,36292091788337	0	0
5	0,21889247390211	0	0
7	-0,024541322539997	0	0
8	-1,4231276899097	0,22435781443803	-0,11078268011372

Примечание: $C_{i,j}=0$ для $i=9, 22$.

Таблица 4

Неопределённости, отн. ед., характеристик аргона

r	u_B	u_c	U	S
p	0,12	0,13	0,26	0,043
ρ	0,12	0,12	0,24	0,005
C_v	0,29	0,31	0,61	0,100
C_p	0,58	0,72	1,40	0,420
w	0,18	0,19	0,38	0,050
p_s	0,069	0,078	0,16	0,036

массива относятся к регулярной части термодинамической поверхности, окрестности критической точки, метастабильной области [40] и линиям фазовых переходов.

Оценка неопределённости табулированных данных. На основе группы уравнений (1)–(4) рассчитали таблицы стандартных справочных

данных о термодинамических свойствах (характеристиках) аргона $F=(p, h, s, C_p, C_v, w)$, где C_p, w – энтропия, изобарная теплоёмкость и скорость звука соответственно, в диапазоне температур 83,77...1200 К и давлений 0,1...1000 МПа. Неопределённости табулированных данных аргона оценили согласно ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008². Для характеристики r расширенную неопределённость вычислили по формуле

$$U(r) = k u_c, \quad (5)$$

где $k=2$ – коэффициент охвата для доверительной вероятности $P=0,95$; u_c – суммарная стандартная относительная неопределённость,

$$u_c(r) = \sqrt{S(r)^2 + u_B(r)^2}; \quad (6)$$

$S(r), u_B(r)$ – среднее квадратическое отклонение (СКО) значений r , рассчитанных по (1), от соответствующих опытных данных r_i и относительная стандартная неопределённость типа В соответственно.

СКО и стандартную неопределённость типа В рассчитали как

$$\left. \begin{aligned} S(r) &= \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta r_i)^2 / [n(n-1)]}; \\ u_B(r) &= (2r_i + a_{i+} - a_{i-}) / (2\sqrt{3}), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где $\delta r_i = 100 \Delta r / r_i$; $\Delta r = r_i - r_i^p$; r_i – экспериментальные значения характеристики r ; n – число экспериментальных значений r_i .

Таблица 5

Отклонения экспериментальных значений свойств г аргона

r	AAD	BIAS	SDV	S	n	Ссылка
ρ	0,00878	0,000729	0,0109	0,000708	237	[5]
ρ	0,097	-0,00126	0,221	0,00873	638	[1]
ρ	0,623	-0,328	0,648	0,0955	58	[6]
ρ	0,0587	-0,0448	0,0637	0,018	19	[16]
ρ	0,0855	-0,0855	0,0286	0,0139	43	[19]
ρ	0,0792	0,0576	0,0855	0,00609	287	[20]
ρ	0,186	-0,147	0,224	0,0239	126	[21]
ρ	0,0093	-0,00103	0,0115	0,000752	237	[5]
C_v	1,81	0,254	2,44	0,125	385	[11]
C_v	2,66	-2,64	1,56	0,341	82	[9]
C_v	0,0301	0,0301	0,0192	0,00979	14	[27]
C_v	4,5	-3,64	6,77	0,72	114	[12]
C_v	0,316	-0,0116	0,398	0,0168	565	[18]
C_p	0,853	0,187	1,02	0,181	33	[22]
C_p	0,176	-0,0326	0,197	0,0535	14	[27]
C_p	0,27	0,12	0,419	0,0183	565	[18]
w	0,0985	-0,00466	0,14	0,00913	236	[23]
w	0,00975	0,0095	0,0134	0,00174	90	[24]
w	0,0241	0,0241	0,0205	0,0045	50	[25]
w	0,0455	0,0417	0,281	0,0296	92	[26]
w	1,62	0,164	3,09	0,187	274	[17]
w	0,766	0,316	1,21	0,0937	177	[2]
w	0,0878	-0,0264	0,0962	0,0267	14	[27]

a_{i-}, a_{i+} – соответственно нижняя и верхняя границы интервала изменений r_i ; r_i^p – значение характеристики r , рассчитанное по ЕФУС (1) или уравнению (4).

С использованием данных [1–27] для характеристик $p_s, \rho, p, C_v, C_p, w$ по формулам (5)–(7) вычислили значения СКО и соответствующих неопределённостей (табл. 4). Давление насыщенного пара рассчитали по формуле (4), а остальные характеристики – с использованием ЕФУС (1) и следующих формул: $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$; $C_v = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_p$; $C_p = C_v + p^{-2} (\partial p / \partial T)_p^2 (\partial p / \partial \rho)_T$; $w = \sqrt{[(\partial p / \partial \rho)_T (C_p / C_v)]}$, а также формул для энтропии $s = -(\partial F / \partial T)_p$, энтальпии $h(T, p) = \mu(T, p) + Ts(T, p)$ и химического потенциала $\mu = (\partial (pF) / \partial \rho)_T$.

По рекомендации [41] для повышения надёжности и объективности оценки точности расчётов термодинамических характеристик аргона по ЕФУС (1) определили абсолютное среднее отклонение AAD, систематическое отклонение BIAS и стандартное отклонение SDV:

$$\left. \begin{aligned} AAD &= n^{-1} \sum |\delta p_i|; \\ BIAS &= n^{-1} \sum \delta p_i; \\ SDV &= \sqrt{\sum (\delta p_i - BIAS)^2 / (n-1)^{-1}}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Результаты расчётов по формулам (7), (8) представлены в табл. 5.

² ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределённость измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределённости измерения.

Результаты исследования. Согласно результатам, приведённым в табл. 4, 5, табулированные данные $F=(p, h, s, C_p, C_v, w)$, рассчитанные на основе ЕФУС (1) и приведённые в ГСССД 396-2022³, в пределах экспериментальной погрешности описывают основной массив экспериментальных данных о термических свойствах (рис. 1, 2),

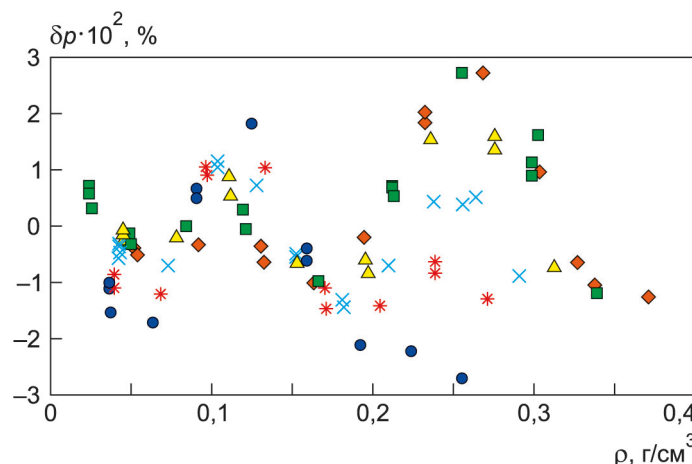


Рис. 1. Относительные отклонения значений давления, рассчитанных на основе ЕФУС (1), от данных [5] на изотермах в однофазной области:

◆ – 370 K; ■ – 400 K; ▲ – 430 K; × – 460 K; * – 490 K; ● – 520 K

Fig. 1. Relative divergence values of pressure calculated as per the equations presented in this study UFEOS (1) as compared with the experimental data [5]; isothermal lines:

◆ – 370 K; ■ – 400 K; ▲ – 430 K; × – 460 K; * – 490 K; ● – 520 K

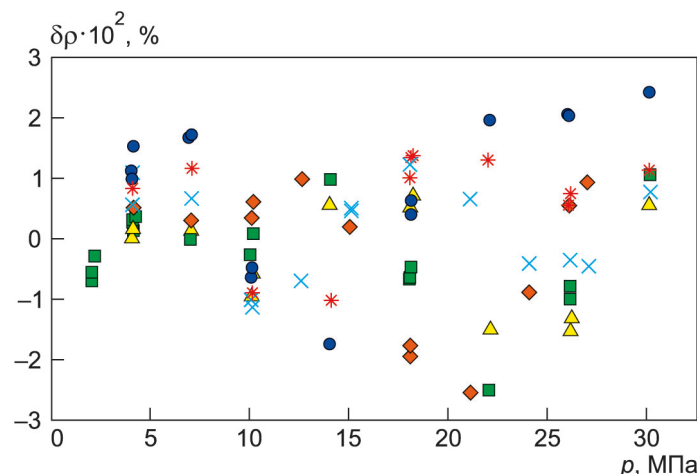


Рис. 2. Отклонение значений плотности, рассчитанных на основе ЕФУС (1), от данных [5] на изотермах в однофазной области:

◆ – 370 K; ■ – 400 K; ▲ – 430 K; × – 460 K; * – 490 K; ● – 520 K

Fig. 2. Relative divergence values of density calculated as per the equations presented in this study UFEOS (1) as compared with the experimental data [5]; isothermal lines:

◆ – 370 K; ■ – 400 K; ▲ – 430 K; × – 460 K; * – 490 K; ● – 520 K

изобарной теплоёмкости (рис. 3), изохорной теплоёмкости (рис. 4) и скорости звука (рис. 5). Различие между таблицами ГСССД 396-2022 и данными [28, 29] в регулярной части термодинамической поверхности проявляется при описании калорических свойств в области низких температур.

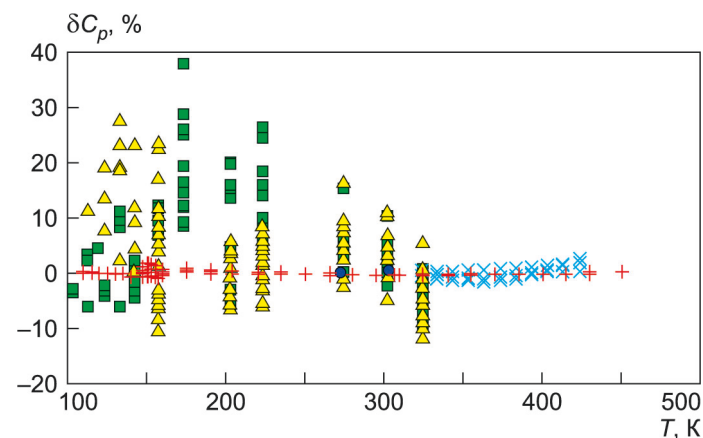


Рис. 3. Относительные отклонения значений изобарной теплоёмкости, рассчитанных на основе ЕФУС (1), от экспериментальных и расчётных данных:

× – [22]; ■ – [4]; ▲ – [3]; ● – [27]; + – [18]

Fig. 3. Relative divergence values of isobaric heat capacity calculated as per the equations presented in this study UFEOS (1) as compared with the experimental data:

× – [22]; ■ – [4]; ▲ – [3]; ● – [27]; + – [18]

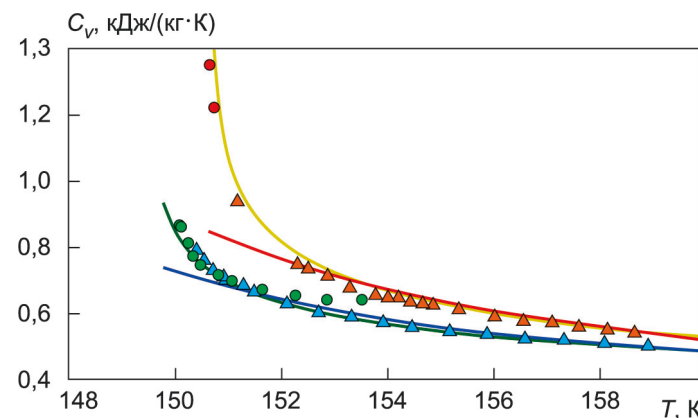


Рис. 4. Изменение изохорной теплоёмкости в окрестности критической точки на изохорах:

▲ – 531 кг/м³; ● – 530 кг/м³; —, — – 530,5 кг/м³; ▲ – 647,7 кг/м³; ● – 666 кг/м³; —, — – 652 кг/м³; ▲, ● и ● – экспериментальные данные соответственно [11] и [12]; —, — – расчёт соответственно по ЕФУС (1) и ГСССД 179-96

Fig. 4. Behavior of isobaric heat capacity in the critical region on isochore lines:

▲ – 531 kg/m³; ● – 530 kg/m³; —, — – 530.5 kg/m³; ▲ – 647.7 kg/m³; ● – 666 kg/m³; —, — – 652 kg/m³; ▲, ● – experimental data [11]; ●, ● – experimental data [12]; —, — – calculated as per UFEOS (1); —, — – calculated as per GSSSD 179-96

³ ГСССД 396-2022. Аргон. Плотность, энтальпия, изобарная и изохорная теплоёмкости, энтропия и скорость звука в диапазоне температур от 83,806 K и давлений от 0,1 до 1000 МПа, включая критическую область.

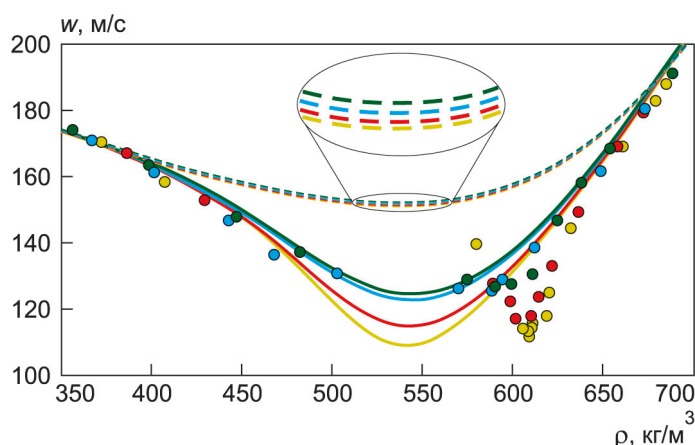


Рис. 5. Изменение скорости звука в окрестности критической точки на изотермах:

●, —, — — 150,694 К; ●, —, — — 150,724 К; ●, —, — — 150,8 К; ●, —, — — 150,818 К; ●, ●, ●, ● — экспериментальные данные [17]; —, —, — — расчёт по ЕФУС (1); —, —, — — расчёт по ГСССД 179-96

Fig. 5. Behavior of speed of sound in the critical region on isothermal lines:

●, —, — — 150.694 K; ●, —, — — 150.724 K; ●, —, — — 150.8 K; ●, —, — — 150.818 K; ●, ●, ●, ● — experimental data [17]; —, —, — — calculated as per UFEOS (1); —, —, — — calculated as per GSSSD 179-96

Например, при температурах от тройной точки до 100 К относительные отклонения δC_V экспериментально определённой теплоёмкости C_V^3 , указанные в таблицах ГСССД 179-96 и [29], от теплоёмкости C_V^p , рассчитанной по ЕФУС (1), достигают соответственно $\delta C_V = 9,7\%$ и $\delta C_V = -12,5\%$ (рис. 6). В этом же интервале температур отклонения между табличными величинами [28] и значениями C_V^p настоящей работы лежат в пределах $\pm 1,3\%$ (см. рис. 6). Принципиально картина изменяется при описании термодинамической поверхности в окрестности критической точки. Согласно теории скейлинга в этой области параметров состояния изохорная теплоёмкость на критической изохоре $\Delta p = 0$ и критической изотерме $\tau = 0$ должна удовлетворять степенным законам:

$$\left. \begin{aligned} C_V|_{\Delta p=0, T \rightarrow T_{кр}} &\sim |\tau|^{-\alpha}; \\ C_V|_{\Delta \tau=0, \rho \rightarrow \rho_{кр}} &\sim |\Delta \rho|^{-\alpha/\beta}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Следовательно, согласно (9) в критической точке должен выполняться предельный переход $C_V(T \rightarrow T_{кр}, \rho \rightarrow \rho_{кр}) \rightarrow \infty$. В рамках подходов [28, 29] и ГСССД 179-96 изохорная теплоёмкость принимает конечное значение: $C_V(T_{кр}, \rho_{кр}) = \text{const}$, именно поэтому расхождение между экспериментальными [10–12] и расчётными значениями изохорной теплоёмкости значениями достигают нескольких десятков процентов (см. рис. 4). В то же время ЕФУС (1) воспроизводит данные [10–12] в пределах их экспериментальной неопределённости (см. табл. 5, рис. 4).

Согласно теории скейлинга скорость звука в окрестности критической точки удовлетворяет предельному переходу $w(T \rightarrow T_{кр}, \rho \rightarrow \rho_{кр}) \rightarrow 0$. В отличие от уравнений состояния

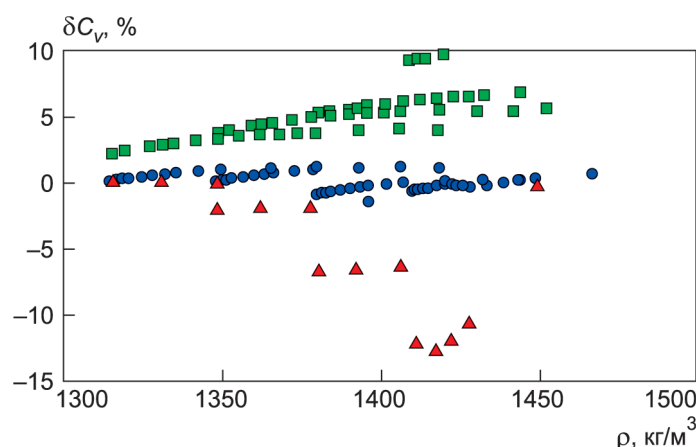


Рис. 6. Рассчитанная по ЕФУС (1) изохорная теплоёмкость в интервале температур 85–100 К – относительные отклонения от табличных данных: ● – [28], ■ – ГСССД 179-96, ▲ – [29]

Fig. 6. Relative divergence values of isochoric heat capacity in the temperature range 85–100 K calculated as per the equations presented in this study UFEOS (1) as compared with the calculated data:

● – [28]; ■ – GSSSD 179-96; ▲ – [29]

аргона из [28, 29] и ГСССД 179-96, предложенная методика построения ЕФУС (1) обеспечивает выполнение этого требования (см. рис. 5). Точность расчётных значений скорости звука в широкой окрестности критической точки выше, чем точность табулированных данных ГСССД 179-96, [28, 29]. ЕФУС (1) удовлетворительно передаёт также данные об изобарной теплоёмкости [18, 22, 27] в широкой области параметров состояния (см. рис. 3). Значения этой характеристики [3, 4] имеют систематическое отклонение около 10 % (см. рис. 3), что отмечено также в [28].

Заключение. Полученное ЕФУС (1) передаёт p - ρ - T -данные аргона в пределах погрешности экспериментальных данных, включённых в исходный массив, как в однофазной области, так и на линии фазового равновесия (см. табл. 5, рис. 1, 2). ЕФУС (1) удовлетворительно согласуется с калорическими свойствами, входящими в исходный массив опытных данных, например в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки. Так, экспериментальные значения C_V [9–12] согласуются с расчётными данными в пределах неопределённости указанного эксперимента (см. рис. 4). Выявлено удовлетворительное согласование расчётных по ЕФУС (1) данных с экспериментальными значениями скорости звука в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки (см. рис. 5), и изобарной теплоёмкости [18, 22, 27] в широкой области параметров состояния (см. рис. 3).

Список источников / References

- Gilgen R., Kleinrahm R., Wagner W., *J.Chem. Thermodyn.*, 1994, vol. 26, pp. 383–398. <https://doi.org/10.1006/jcht.1994.1048>
- Thoen J., Vangeel E., Van Dael W., *Physica*, 1969, vol. 45, pp. 339–356. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(69\)90261-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(69)90261-4)

3. Roder H. M., Perkins R. A., Nieto de Castro C. A., *Int. J. thermophys.*, 1989, vol. 10, pp. 1141–1164.
<https://doi.org/10.1007/BF00500568>
4. Perkins R. A., Friend D. G., Roder H. M., Nieto de Castro C. A., *Int. J. Thermophys.*, 1991, vol. 12, pp. 965–984.
<https://doi.org/10.1007/BF00503513>
5. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W., *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, vol. 30, pp. 1571–1588.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0421>
6. Gilgen R., Kleinrahm R., Wagner W., *J. Chem. Thermodyn.*, 1994, vol. 26, pp. 399–413.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1994.1049>
7. Michels A., Wijker Hub., Wijker H.K., *Physica*, 1949, vol. 15, pp. 627–633. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90119-6)
8. Michels A., Levelt J. M., de Graaff W., *Physica*, 1958, vol. 24, pp. 659–671. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(58\)80080-4](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(58)80080-4)
9. Gladun C., *Gryogenics*, 1971, vol. 11, pp. 205–209.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(71\)90312-2](https://doi.org/10.1016/0011-2275(71)90312-2)
10. Анисимов М. А., Ковальчук Б. А., Рабинович В. А., Смирнов В. А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости аргона в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую область // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1975. Вып. 8. С. 237–245. [Anisimov M. A., Kovalchuk B. A., Rabinovich V. A., Smirnov V. A., Experimental study of the isochoric heat capacity of argon in a wide range of state parameters, including the critical region, *Teplofizicheskie svojstva veshchestv i materialov*, 1975, vol. 8, pp. 237–245 (In Russ.)]
11. 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. Вып. 12. С. 86–106. [Anisimov M. A., Kovalchuk B. A., Rabinovich V. A., Smirnov V. A., Results of an experimental study of the heat capacity C_V of argon in single-phase and two-phase regions, *Teplofizicheskie svojstva veshchestv i materialov*, 1978, vol. 12, pp. 86–106 (In Russ.)]
12. Voronel' A. V., Gorbunova V. C., Smirnov V. A., Shmakov N. G., Shchekochikhina V. V., Thermodynamic quantities for pure liquids and the applicability of the asymptotic laws near the critical point, *Sov. Phys. JETP*, 1973, vol. 36, no. 3, pp. 505–513.
13. Bowman D. H., Aziz R. A., Lim C. C., *Can. J. Phys.*, 1969, vol. 47, pp. 267–273. <https://doi.org/10.1139/p69-035>
14. Verbeke O. B., Jansoone V., Gielen R., De Boelpaep J., *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, pp. 4076–4085.
<https://doi.org/10.1021/j100846a008>
15. Wagner W., *Cryogenics*, 1973, vol. 13, pp. 470–482.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(73\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0011-2275(73)90003-9)
16. Biswas S. N., Trappeniers N. J., Kortbeek P. J., ten Seldam C. A., *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, vol. 59, pp. 470–476.
<https://doi.org/10.1063/1.1139863>
17. Thoen J., Vangeel E., Van Dael W., *Physica*, 1971, vol. 52, pp. 205–224. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(71\)90195-9](https://doi.org/10.1016/0031-8914(71)90195-9)
18. Estrada-Alexanders A. F., Trusler J. P. M., *Int. J. Thermophys.*, 1996, vol. 17, pp. 1325–1347.
<https://doi.org/10.1007/BF01438673>
19. Morris E. C., Wylie R. G., *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 73, pp. 1359–1367. <https://doi.org/10.1063/1.440252>
20. Robertson S. L., Babb S. E., Scott G. J., *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, pp. 2160–2166. <https://doi.org/10.1063/1.1671345>
21. Lecocq A., Determination Experimentale des Equations d'etat de L'Argon jusqu'a 1000 °C et 1000 kg/cm², *J. Recherches Centre National Recherche Scientific*, 1960, vol. 55, pp. 55–82. (In Fr.)
22. Baba M., Dordain L., Coxam Y.-Y., Grolier J.-P., Calorimetric measurements of heat capacities and heats of mixing in the range 300–570 K and up to 30 MPa, *Indian J. Technol.*, 1992, vol. 30, pp. 553–558.
23. Estrada-Alexanders A. F., Trusler J. P. M., *J. Chem. Thermodynamics*, 1995, vol. 27, pp. 1075–1089.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1995.0113>
24. Ewing M. B., Trusler J. P. M., *Physica A*, 1992, vol. 184, pp. 415–436. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90314-G](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90314-G)
25. Ewing M. B., Goodwin A. R. H., *J. Chem. Thermodyn.*, 1992, vol. 24, pp. 531–547.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80123-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80123-5)
26. Ewing M. B., Owusu A. A., Trusler J. P. M., *Physica A*, 1989, vol. 156, pp. 899–908.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90026-5)
27. Lestz S. S., *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, pp. 2830–2834.
<https://doi.org/10.1063/1.1733609>
28. Tegeler C., Span R., Wagner W., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1999, vol. 28, pp. 779–849. <https://doi.org/10.1063/1.556037>
29. Stewart R. B., Jacobsen R. T., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, vol. 18, pp. 639–799. <https://doi.org/10.1063/1.555829>
30. Rizi A., Abbaci A., *J. Mol. Liq.*, 2012, vol. 171, pp. 64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.04.010>
31. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1385, 012014.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012014>
32. Rykov V. A., *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 1985, vol. 48, no. 4, pp. 476–481. <https://doi.org/10.1007/BF00872077>
33. Rykov V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V., *J. Phys. Conf. Ser.*, 2017, vol. 891, 012334.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012334>
34. Benedek G. B., *Polarisation Matiereet Rayonnement – Volume Jubilairenl' Honneur d' Alfred Kastler*, Presses Universitaires de Paris, Paris, 1968, p. 71.
35. Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Ustyuzhannin E. E., *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 946, 012118.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012118>
36. Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A., *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 1992, vol. 62, no 6, pp. 611–617.
<https://doi.org/10.1007/BF00851887>
37. Кудрявцева И. В., Рыков С. В. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида, разработанное на основе феноменологической теории Мигдала и гипотезы Бенедэка // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1119–1121. <https://doi.org/10.7868/S0044453716070153> [Kudryavtseva I. V., Rykov S. V., *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2016, vol. 90, pp. 1493–1495. <https://doi.org/10.1134/S0036024416070153>]
38. Рыков С. В., Кудрявцева И. В. Теплопроводность жидких гидрофторолефинов и гидрохлорфторолефинов на линии

насыщения // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1421–1427. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100272> [Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021, vol. 2057, 012113.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012113>]

39. Колобаев В. А., Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Рыков В. А., Свердлов А. В. Методика построения уравнения состояния и термодинамических таблиц для хладагента нового поколения // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9–15.

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-2-9-15> [Kolobaev V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva, I. V. et al., *Measurement Techniques*, 2021, vol. 64, no. 2, pp. 86–93. <https://doi.org/10.1007/s11018-021-01901-9>]

40. Скрипов В. П., Синицин Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии.

М.: Атомиздат, 1980. 208 с. [Skripun V. P., Sinicin E. N., Pavlov P. A., et. al., *Teplofizicheskie svoystva zhidkostej v metastabil'nom sostoyanii*, Moscow, Atomizdat Publ., 1980, 208 p. (In Russ.)]

41. 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. [Kolobaev V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva, I. V. et al., Thermodynamic properties of R1233zd(E) refrigerant: a technique for constructing the fundamental equation of state and tabulated data, *Izmeritel'naya tekhnika*, 2022, no. 5, pp. 22–28 (In Russ.)]

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-5-22-28>

Статья поступила в редакцию 20.09.2022; одобрена после рецензирования 03.10.2022; принята к публикации 05.10.2022.
The article was submitted 20.09.2022; approved after reviewing 03.10.2022; accepted for publication 05.10.2022.