

УДК 536.71

## Новое уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования

Канд. техн. наук Кудрявцева И.В. [165627@niitmo.ru](mailto:165627@niitmo.ru)

Рыков А.В. [togg@mail.ru](mailto:togg@mail.ru)

д-р техн. наук Рыков В.А. [rykov-vladimir@rambler.ru](mailto:rykov-vladimir@rambler.ru)

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

*На основе анализа уравнения Клапейрона-Клаузиуса получено новое уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования, физически обоснованное для широкой окрестности критической точки. Рассчитаны термодинамические таблицы на линии фазового равновесия аргона, включающие давление, плотность, теплоту парообразования, первую и вторую производные от давления на линии упругости по температуре.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, кажущаяся теплота парообразования, аргон.

---

## The new equation for «apparent» heat of vaporization

Ph. D. Kudryavtseva I.V., Rykov A.V., D.Sc. Rykov V.A.

Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics.

Institute of Refrigeration and Biotechnology

191002, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

*On the basis of the analysis of the equation of Klapeyrona-Klauziusa the new equation for «apparent» heat of vaporization, physically proved for a wide neighbourhood of a critical point is gained. Thermodynamic tables are calculated on lines of phase equilibrium of the argon, including pressure, density, heat of vaporization, the first and second derivative of pressure on elasticity lines on temperature.*

**Key words:** equation of state, heat of vaporization, argon.

---

При реализации СКФ-технологий, используемых в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности, все большее внимание привлекает область параметров

состояния, непосредственно примыкающая в критической точке, что вызывает необходимость иметь точную расчетную информацию о теплофизических свойствах сверхкритического флюида, используемого в конкретной СКФ-технологии.

В работах [1–4] обсуждается проблема расчета плотности и теплоты парообразования на линии фазового равновесия при определении равновесных свойств сверхкритических флюидов в области сильно развитых флуктуаций плотности [5–8]. При этом важное значение имеет насколько используемое в [1, 5–8] уравнение

$$r(t) = \frac{P_c}{\rho_c} \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^6 d_i \tau^{m(i)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho^-}{\rho^+} \right) \quad (1)$$

для расчета теплоты парообразования  $r$ , удовлетворяет требованиям масштабной теории критических явлений.

В выражении (1) используются следующие обозначения:  $P_c$  – критическое давление;  $\rho_c$  – критическая плотность;  $\tau = T/T_c - 1$ ;  $T$  – абсолютная температура;  $T_c$  – критическая температура;  $\rho^-$  – плотность насыщенного пара;  $\rho^+$  – плотность насыщенной жидкости;  $d_i$  – постоянные коэффициенты;  $\alpha$  – критический индекс изохорной теплоемкости;  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования;  $\Delta$  – неасимптотический критический индекс.

С целью уточнить структуру теплоты парообразования (1), воспользуемся уравнением для «кажущейся» теплоты парообразования  $r^*$ :

$$r^*(T) = \frac{\rho^-(T)}{T(dp_s(T)/dT)}, \quad (2)$$

которое следует непосредственно из уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

Уравнения линии упругости  $p_s$  и паровой ветви линии насыщения, согласно масштабной теории, имеют следующий вид:

$$p_s = p_c \exp(-a_0/t\tau^2) \left( 1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i \tau^{s(i)} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\rho^-}{\rho_c} = 1 + B_1 |\tau|^\beta + B_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} + B_4 \tau + \sum_{i=5}^{n_2} B_i \tau^{m(i)}, \quad (4)$$

где  $a_i$  и  $B_i$  – постоянные коэффициенты.

Подставим в (2) выражение для производной  $p'_s T$ , рассчитанной на основе (3), и функцию  $\rho^- T$  (4), получим для кажущейся теплоты парообразования выражение, физически обоснованное в области сильно развитых флуктуаций плотности:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + \frac{d_1^2}{a_1} d_1^2 |\tau|^{2\beta} + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} - \frac{d_1^3}{a_1^2} |\tau|^{3\beta} + O(\tau) \right). \quad (5)$$

Воспользуемся уравнением для плотности насыщенной жидкости в форме, учитывающей особенности критической области [8]:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^9 A_i \tau^{i-3}. \quad (6)$$

В результате расчетов, выполненных на массиве расчетной и экспериментальной информации о  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  [11–16] найдем окончательную форму уравнения для  $r^*$ :

$$\frac{p_c}{\rho_c} \cdot r^*(t) = d_0 + d_1 |\tau|^\beta + \frac{d_1^2}{a_1} d_1^2 |\tau|^{2\beta} + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} - \frac{d_1^3}{a_1^2} |\tau|^{3\beta} + \sum_{i=4}^7 d_i \tau^{i-2}. \quad (7)$$

Термодинамические таблицы, рассчитанные на основе уравнений на линии фазового равновесия аргона, включающие давление, плотность, теплоту парообразования, первую и вторую производные от давления на линии упругости по температуре представлены в таблице 1.

Предложенный в работе подход к расчету свойств технически важных веществ, может быть рекомендован к использованию при разработке СКФ-технологий, применяемых в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности. Важным обстоятельством является то, что все уравнения, используемые в рамках данного подхода имеют физически обоснованную структуру и позволяют с погрешностью, не превосходящей экспериментальную, описывать линию фазового равновесия от тройной точки до критической точки. Результаты работы дают возможность уточнить структуру обобщенной масштабной переменной, впервые предложенной в [17], при построении как масштабных [18–27], так и широкодиапазонных уравнений состояния [28–40], и могут быть использованы для подготовки специалистов, с использованием современных информационных технологий [41, 42].

Таблица 1.

$T, K$	$p_s, \text{ бар}$	$\rho^-, \text{ кг/м}^3$	$\rho^+, \text{ кг/м}^3$	$p'_s$	$p''_s$	$r, \text{ кДж/кг}$
83,804	0,68829	4,0575	1415,7	0,079627	0,0070895	164,48
84,000	0,70419	4,1419	1414,6	0,081025	0,0071732	164,33
86,000	0,88228	5,0824	1402,7	0,096242	0,0080504	162,84
87,293	1,0139	5,7711	1394,8	0,10703	0,0086390	161,87
88,000	1,0917	6,1762	1390,5	0,11325	0,0089675	161,35
90,000	1,3363	7,4386	1378,1	0,13214	0,0099207	159,85
92,000	1,6202	8,8859	1365,5	0,15296	0,010906	158,36
94,000	1,9477	10,535	1352,6	0,17578	0,011920	156,85
96,000	2,3231	12,403	1339,6	0,20065	0,012957	155,33
98,000	2,7510	14,508	1326,3	0,22762	0,014016	153,78
100,00	3,2356	16,870	1312,7	0,25673	0,015092	152,21
102,00	3,7812	19,509	1298,9	0,28800	0,016183	150,61
104,00	4,3918	22,447	1284,9	0,32147	0,017287	148,96
106,00	5,0716	25,708	1270,6	0,35716	0,018402	147,28
108,00	5,8245	29,319	1256,0	0,39508	0,019526	145,54
110,00	6,6548	33,306	1241,1	0,43526	0,020658	143,74
112,00	7,5666	37,704	1225,8	0,47772	0,021798	141,89
114,00	8,5647	42,547	1210,2	0,52246	0,022945	139,96
116,00	9,6537	47,874	1194,2	0,56950	0,024100	137,96
118,00	10,839	53,733	1177,7	0,61886	0,025262	135,87
120,00	12,126	60,175	1160,8	0,67056	0,026432	133,69
122,00	13,519	67,259	1143,3	0,72460	0,027614	131,41
124,00	15,024	75,058	1125,2	0,78102	0,028811	129,02
126,00	16,646	83,653	1106,4	0,83986	0,030029	126,51
128,00	18,390	93,144	1086,8	0,90116	0,031278	123,86
130,00	20,260	103,65	1066,4	0,96501	0,032575	121,07
132,00	22,261	115,33	1044,8	1,0315	0,033943	118,11
134,00	24,396	128,37	1022,0	1,1009	0,035420	114,96
136,00	26,671	143,04	997,70	1,1733	0,037062	111,61
138,00	29,091	159,69	971,50	1,2493	0,038957	108,00
140,00	31,663	178,83	942,89	1,3294	0,041248	104,08
142,00	34,399	201,25	911,11	1,4147	0,044180	99,791

144,00	37,313	228,30	874,82	1,5068	0,048206	94,980
146,00	40,427	262,53	831,56	1,6089	0,054307	89,395
148,00	43,769	310,12	775,40	1,7271	0,065244	82,405
150,00	47,381	397,70	680,13	1,8817	0,097590	71,163

## Список литературы:

1. Кудрявцева И.В. и др. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода / Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>
2. Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2009. № 36. С. 110–112.
3. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.
4. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник Международной академии холода. 2000. № 4. С. 30–32.
5. Рыков В.А. Термодинамические свойства R218 на линии насыщения // Известия СПбГУНиПТ. 2000. № 1. С. 145–149.
6. 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 Московского энергетического института. 2011. № 6. С. 167–179.
7. 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.
8. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2009.
9. 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.

10. 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.
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.* – М.: Изд-во стандартов. 1978. Вып.12. – С. 86–106.
12. Verbeke O.V. An equation for the vapour pressure curve // *Cryogenics.* 1970. V. 10, № 6. P. 486–490.
13. Itterbeek van A., Verbeke O., Staes K. The equation of state of liquid Ar and  $CH_4$  // *Physica.* 1963. V. 29, № 6. P. 742–754.
14. 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.
15. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compressibility isotherms of argon at temperature between  $-25^\circ\text{C}$  and  $-155^\circ\text{C}$ , and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // *Physica.* 1958. V. 24, № 8. P. 659–671.
16. 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.
17. Рыков В.А. Метод расчета  $p$ - $T$  параметра спинодали // *Инженерно-физический журнал.* 1986. Т. 50. № 4. С. 675–676.
18. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // *Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук.* – СПб.: СПбГУНиПТ. 2009. – 198 с.
19. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // *Журнал физической химии.* 1985. Т. 59. № 10. С. 2605–2607.
20. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // *Журнал физической химии.* 1986. Т. 60. № 3. С. 789–793.
21. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // *Теплофизика высоких температур.* 1986. Т. 25. № 2. С. 345.
22. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // *Journal of Engineering Physics.* 1985. Т. 48. № 3. С. 341–345.



23. 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*. 1986. Т. 49. № 6. С. 1502–1508.

24. Рыков С.В. Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование»*, 2009. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

25. Рыков С.В. и др. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование»*, 2008. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

26. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // *Вестник Международной академии холода*. 2008. № 3. С. 30–32.

27. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния R23 // *Вестник Международной академии холода*. 2012. № 4. С. 26–28.

28. Клецкий А.В., Голубев И.Ф., Перельштейн И.И. Аммиак жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость // *ГССД 91-85*. – М.: Изд-во стандартов. 1986.

29. Митропов В.В., Клецкий А.В. Способы включения опытных данных в программу построения взаимосогласованных уравнений состояния // *Известия СПбГУНИПТ*, 2006. № 2.

30. Рыков А.В. и др. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование»*, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

31. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // *Вестник Международной академии холода*. 2008. № 2. С. 36–39.

32. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных // *Вестник Международной академии холода*. 2009. № 1. С. 43–45.

33. Рыков С.В. и др. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование»*, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

34. Рыков А.В. и др. Анализ экспериментальной информации о равновесных свойствах r218 на основе неаналитического уравнения состояния / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

35. Борзенко Е.И. и др. Расчёт теплофизических свойств криопродуктов на линии насыщения с повышенной точностью / Борзенко Е.И., Зайцев А.В., Кудашова Н.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

36. Рыков С.В. Метод построения асимметричных составляющих свободной энергии // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНТИ 23.06.06. № 833-В2006. с. 53–56.

37. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.

38. Кудрявцева И.В. Структура единого асимметричного уравнения состояния жидкости и газа, воспроизводящего окрестность критической точки // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНТИ 23.06.06. № 833-В2006.

39. Козлов А.Д., Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния хладона 218 // Инженерно-физический журнал. 1992. Т.62. № 6. С. 840–847.

40. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2009. № 4. С. 29–32.

41. Арет В.А. и др. О подготовке учебных материалов для обучения инженеров в интернете / Арет В.А., Кулаев Д.Х., Малявко Д.П., Морозов Е.А. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2006. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

42. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Селина Е.Г., Рыков В.А., Курова Л.В. Современные технологии обучения на примере освоения методов расчета равновесных свойств индивидуальных веществ // Материала XIX Международной научно-методической конференции “Современное образование: содержание, технологии, качество”. Санкт-Петербург, 24 апреля 2013 г. Т. 1. С. 103–104.