

УДК: 536.71

## Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для аргона, азота и диоксида углерода\*

А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

С помощью развитых ранее авторами методов и подходов получено новое фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния в виде приведенной функции Гельмгольца для описания термодинамических свойств нормальных веществ. Оно позволяет с достаточно высокой точностью, близкой к точности эксперимента, описывать термические свойства газа, жидкости и флюида в интервале плотностей от плотности в идеально-газовом состоянии до плотности в тройной точке, за исключением критической области. Рассчитаны калорические свойства и скорость звука аргона, азота и диоксида углерода без привлечения каких-либо калорических данных, за исключением энтальпии идеального газа. Полученные значения изохорной теплоемкости, скорости звука и других термодинамических свойств хорошо согласуются с экспериментальными (надежными табличными) данными.

**Ключевые слова:** фундаментальное уравнение, фактор сжимаемости, температура, давление, плотность, энтальпия, теплоемкость, скорость звука.

### Введение

В работах [1–9] в рамках развитого авторами феноменологического подхода были получены физически обоснованные полуэмпирические единые (термические и калорические) уравнения состояния жидкости, газа и флюида для описания термодинамических свойств «нормальных» веществ, таких как инертные газы, азот, кислород, диоксид углерода и др. С помощью анализа дифференциальных уравнений термодинамики была установлена предпочтительная структура фактора сжимаемости  $Z = PV/RT$  и строго показано, что фактор сжимаемости должен содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности. В разработанных малопараметрических уравнениях впервые удалось строго выполнить классические критические условия практически без потери точности описания исходных  $P$ - $V$ - $T$  данных, при этом число эмпирических подгоночных коэффициентов обычно не превышало 9–10. Эти уравнения позволяют с удовлетворительной точностью рассчитывать термические и калорические характеристики «нормальных» веществ в интервале от идеально-газового состояния до плотности жидкости в тройной точке, при температурах и давлениях, превышающих критические параметры соответственно в 2–5 и 5–7 раз (за исключением окрестности критической точки).

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-01072а).

С помощью дифференциальных уравнений термодинамики из термических уравнений состояния были получены регулярные уравнения для расчетов калорических характеристик и скорости звука для Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и других веществ, причем для расчета калорических характеристик никаких данных кроме энтальпии или теплоемкости вещества в идеально-газовом состоянии по этим свойствам не использовалось.

В настоящее время принято описывать термодинамические свойства вещества с помощью так называемых «фундаментальных» уравнений состояния, которые описывают приведенную функцию Гельмгольца  $\alpha$  с независимыми переменными — температурой  $T$  и плотностью  $\rho$  (удельным объемом  $V$ ) — следующим образом:

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^r = F/RT = \varphi(T, \rho), \quad (1)$$

здесь  $\alpha$  — приведенная функция Гельмгольца,  $\alpha^0$  — приведенная функция Гельмгольца идеального газа,  $\alpha^r$  — приведенная избыточная функция Гельмгольца,  $F$  — свободная энергия Гельмгольца,  $T$  — абсолютная температура,  $\rho$  — плотность,  $R$  — газовая постоянная. Уравнение состояния (УС), записанное в такой форме, имеет определенные преимущества по сравнению с УС для фактора сжимаемости  $Z = Z(T, V)$ , поскольку для расчета физических характеристик однокомпонентного вещества по (1) в основном используется процедура дифференцирования, в то время как при расчетах этих свойств с помощью фактора сжимаемости часто приходится использовать процедуру интегрирования, что можно выполнить далеко не всегда.

Фактор сжимаемости  $Z = P/\rho RT$  ( $P$  — давление) связан с приведенной избыточной функцией Гельмгольца  $\alpha^r$  известным соотношением

$$Z(\rho, T) = 1 + \rho \left( \frac{\partial \alpha^r(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T = 1 + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r(\omega, \tau)}{\partial \omega} \right)_\tau, \quad (2)$$

здесь  $\tau = T_C/T$  — приведенная обратная температура,  $T_C$  — критическая температура,  $\omega = \rho/\rho_C$  — приведенная плотность,  $\rho_C$  — критическая плотность. Поскольку  $\alpha$  непосредственно в опыте не измеряется, то с помощью соотношения (2) может быть найдено уравнение для избыточной приведенной функции Гельмгольца  $\alpha^r$ , если известно уравнение для  $Z = P/\rho RT$ .

В работе [6] было строго показано, что уравнение для фактора сжимаемости  $Z$  должно содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности:

$$Z(T, \rho) = 1 + f_1(T, \rho) + f_2(\rho). \quad (3)$$

Уравнение (3) построено так, что при  $\rho \rightarrow 0$  фактор сжимаемости в случае идеального газа  $Z(T, \rho) \rightarrow 1$ , а при  $T \rightarrow +\infty$ , т.е., когда энергией межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией молекул, фактор сжимаемости  $Z(T, \rho) = 1 + f_2(\rho)$ .

Из уравнений (2), (3) следует, что «правильная» приведенная функция Гельмгольца, так же, как и фактор сжимаемости, должна содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности, т.е.

$$\alpha(T, \rho) = \alpha^0(T, \rho) + \lambda(T, \rho) + \psi(\rho); \quad (4)$$

этот результат получен, по-видимому, впервые. Функция  $\psi(\rho)$  в  $\alpha(T, \rho)$ , так же, как и функция плотности, которая присутствует в уравнении для фактора сжимаемости  $Z$ , выбирается из соображений оптимального описания термодинамических характеристик вещества; в некоторых случаях функция  $\psi(\rho)$  может быть найдена из выражения для функции плотности в уравнении для  $Z$  путем интегрирования. Следует отметить, что

функция только плотности из уравнения для фактора сжимаемости, представленная в работе [8], при интегрировании соотношения (2) дает очень сложное выражение для  $\psi(\rho)$  в формуле (4), в связи с чем в настоящей работе предложено новое аппроксимационное уравнение для этой функции в соотношении (4). Как показал анализ, качество описания термодинамических характеристик однокомпонентных веществ при этом несколько улучшилось по сравнению с результатами расчета термодинамических характеристик, приведенными в работе [8] (результаты расчетов см. ниже).

### Фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния

Полученное в настоящей работе фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния для высокоточного описания термодинамических свойств нормальных однокомпонентных веществ в газовом, жидком и флюидном состояниях (кроме окрестности критической точки «жидкость–пар») в приведенных переменных имеет вид:

$$\begin{aligned} \alpha^r(\omega, \tau) = & a_1(e^\tau - 1 - \tau)(\omega - \omega_t)^3 \omega + a_2 \tau \omega + a_3(e^{-\tau} - 1)\omega + \\ & + a_4(e^{3\tau} - 1 - 3\tau)(\omega - \omega_t)^5 \omega + a_5(e^{6\tau} - 6\tau)(\omega - \omega_t)^4 \omega^2 + a_6(e^{-3\tau} - 1)\omega + \\ & + a_7 \ln(1 - Z_C \omega) + \frac{a_8 \omega}{(1 - Z_C \omega)} + \frac{a_9 \omega^2}{(1 - Z_C \omega)^2} + \frac{a_{10} \omega^3}{(1 - Z_C \omega)^3}, \end{aligned} \quad (5)$$

здесь  $\alpha^r(\omega, \tau)$  — избыточная приведенная функция Гельмгольца,  $Z = P/\rho RT$  — фактор сжимаемости,  $Z_C$  — фактор сжимаемости в критической точке,  $P$  — давление,  $\rho = 1/V$  — плотность,  $V$  — удельный объем,  $\omega_t = \rho_{tr}/\rho_C$  — приведенная плотность в тройной точке,  $\rho_{tr}$  — плотность в тройной точке. В рассматриваемом уравнении состояния учтено, что в соответствии с правилом Филиппова–Тиммерманса  $\rho_C/\rho_0 = Z_C$ , где  $\rho_0$  — плотность жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля температуры.

Уравнение для расчета коэффициентов, входящих в (1) и (5), имеет вид:

$$P = \rho RT \left( 1 + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_T \right). \quad (6)$$

Все входящие в уравнение (6) переменные — температура, давление и плотность — могут быть измерены или взяты из справочных таблиц. Единственной характеристикой в уравнении (6), которая может быть выражена явно, является давление. В этой связи подгоночные коэффициенты, входящие в (5), (6) находились путем минимизации отклонений между рассчитанными по (6) и исходными (табличными или экспериментальными) данными, например, методом наименьших квадратов.

Поскольку относительная погрешность измерения плотности является единственной (не считая температуры) более или менее консервативной характеристикой в широком диапазоне параметров состояния, то при расчете входящих в УС (5), (6) коэффициентов авторы использовали следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{-\Delta P}{(\partial P / \partial V)_T \cdot V} = \frac{-\Delta P / P}{(\partial P / \partial V)_T \cdot (V / P)}. \quad (7)$$

Вначале коэффициенты искомого уравнения находились путем минимизации относительных отклонений рассчитанных значений давления  $\Delta P/P$  от исходных (табличных или надежных экспериментальных) данных; давление рассчитывалось по уравнению (6).

Затем каждой точке из числа исходных данных присваивались весовые множители  $G = P / ((\partial P / \partial V)_T \cdot V)$ , обратно пропорциональные знаменателю в уравнении (7), и производился повторный расчет входящих в (5), (6) коэффициентов методом наименьших квадратов. После нахождения коэффициентов искомого уравнения (5) значения плотности при заданной температуре и давлении рассчитывались из уравнения (6) численным методом. Уравнения (5), (6) содержат 10 эмпирических подгоночных коэффициентов.

### Сопоставление результатов вычисления с экспериментом и табличными данными по термическим свойствам

Проверка нового фундаментального уравнения состояния (6) проводилась на веществах, для которых имеются хорошо согласованные экспериментальные данные и эталонные «фундаментальные» уравнения состояния. Подгоночные коэффициенты уравнения (6) для аргона (исходный массив в работе [10] составлял 764 точки), азота (782 точки, [11]) и диоксида углерода (1118 точек, [12]) находились по методике, описанной выше. Для расчета приведенной функции Гельмгольца в идеально-газовом состоянии  $\alpha^0$  использовались литературные данные [10–12]. Коэффициенты уравнений (5), (6) для аргона, азота и диоксида углерода приведены в таблице, там же даны их критические параметры.

С использованием полученных для каждого вещества индивидуальных коэффициентов по уравнению (6) численным методом рассчитаны значения плотности этих веществ при заданных значениях температуры и давления. Среднеквадратичные  $\sigma$  и средневзвешенные значения AAD относительных отклонений плотности этих веществ от табличных данных, представленных в работах [10–12], рассчитанные по уравнениям (5), (6) в интервале плотностей от 0 до плотности в тройной точке, также приведены в таблице. Расчет проведен в следующих диапазонах параметров: для аргона — при температурах до 700 К и давлениях до 25 МПа, для азота — при температурах до 1250 К и давлениях до 25 МПа, для диоксида углерода — при температурах до 1100 К и давлениях до 50 МПа.

Таблица

Константы уравнения (5), критические параметры, средневзвешенное (AAD) и среднеквадратичное ( $\sigma$ ) отклонения рассчитанных значений плотности от табличных данных для аргона, азота и диоксида углерода

Параметры	Аргон	Азот	Диоксид углерода
$a_1$	$1,011873 \cdot 10^{-2}$	$8,988599 \cdot 10^{-3}$	$4,631041 \cdot 10^{-4}$
$a_2$	-1,789609	-2,085863	-2,648234
$a_3$	$-2,318339 \cdot 10^{-1}$	$-8,480035 \cdot 10^{-1}$	-1,711976
$a_4$	$2,302897 \cdot 10^{-5}$	$1,83752 \cdot 10^{-5}$	$1,251449 \cdot 10^{-4}$
$a_5$	$-7,784647 \cdot 10^{-6}$	$-5,41693 \cdot 10^{-6}$	$-2,192432 \cdot 10^{-5}$
$a_6$	$-3,038406 \cdot 10^{-1}$	$-1,557892 \cdot 10^{-1}$	$-5,345276 \cdot 10^{-2}$
$a_7$	-1,215442	-1,528775	-1,777818
$a_8$	$4,586828 \cdot 10^{-2}$	$1,299872 \cdot 10^{-3}$	$1,620514 \cdot 10^{-2}$
$a_9$	$5,680127 \cdot 10^{-4}$	$2,305337 \cdot 10^{-3}$	$3,19534 \cdot 10^{-3}$
$a_{10}$	$-3,260034 \cdot 10^{-5}$	$-6,531567 \cdot 10^{-5}$	$-1,538026 \cdot 10^{-4}$
AAD, %	0,09	0,12	0,09
$\sigma$ , %	0,31	0,67	0,30
$Z_C$	0,289499	0,289388	0,274586
$\omega_{tr}$	2,645202	2,768023	2,520381
$T_C$ , К	150,687	126,192	304,1282
$P_C$ , МПа	4,863	3,3958	7,3773
$\rho_C$ , кг/м <sup>3</sup>	535,6	313,3	467,6

Как показали расчеты, отклонения рассчитанных по (5), (6) значений плотности этих веществ от табличных данных из работ [10–12] в основном не превышают расхождений между экспериментальными данными разных авторов; сопоставление результатов измерений плотности, полученных разными авторами, также приведено в работах [10–12]. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что уравнение (5) соответствует требованиям, предъявляемым к уравнениям состояния для инженерных расчетов, указанных в работе [13]:  $(\Delta\rho/\rho) \leq 0,2\%$  при  $P \leq 30$  МПа,  $(\Delta\rho/\rho) = 0,5\%$  при  $P > 30$  МПа и  $(\Delta P/P) \leq 0,2\%$  в расширенной критической области.

Остановимся более детально только на результатах расчета с помощью предложенного уравнения (5) термодинамических свойств диоксида углерода [12]. На рис. 1 приведены результаты сопоставления рассчитанных по (5), (6) значений плотности диоксида углерода с «эталонными» табличными данными [12] при заданных температуре и давлении; там же результаты расчета плотности из работы [8] сопоставлены с табличными данными работы [12]. Как видно из рисунка и таблицы, расхождения между рассчитанными в настоящей работе и табличными данными [12] в основном не превышают 0,2–0,3 %, причем отклонение рассчитанных по новому уравнению значений плотности от данных из работы [12] заметно меньше, чем отклонение значений плотности, рассчитанных в [8], от табличных данных [12]. Заметим, что уравнение состояния для расчета термодинамических свойств диоксида углерода получено в работе [12] путем совместной обработки разнородных экспериментальных данных различных авторов по плотности, энтальпии, изобарной и изохорной теплоемкости и других термодинамических характеристик; полученное в [12] эмпирическое уравнение содержит 185 эмпирических подгоночных коэффициентов. Следует отметить, что расхождения между рассчитанными по (5), (6) и табличными значениями плотности  $\text{CO}_2$  [12] в основном не превышают расхождений между табличными данными и экспериментальными значениями плотности, определенными в работах разных авторов; обзор экспериментальных результатов измерения плотности  $\text{CO}_2$  приведен в работе [12]. В качестве примера на рис. 2 представлены отклонения рассчитанных по (5), (6) значений плотности  $\text{CO}_2$  от экспериментальных данных [14]; заметим, что экспериментальные данные по плотности  $\text{CO}_2$  в работе [14]

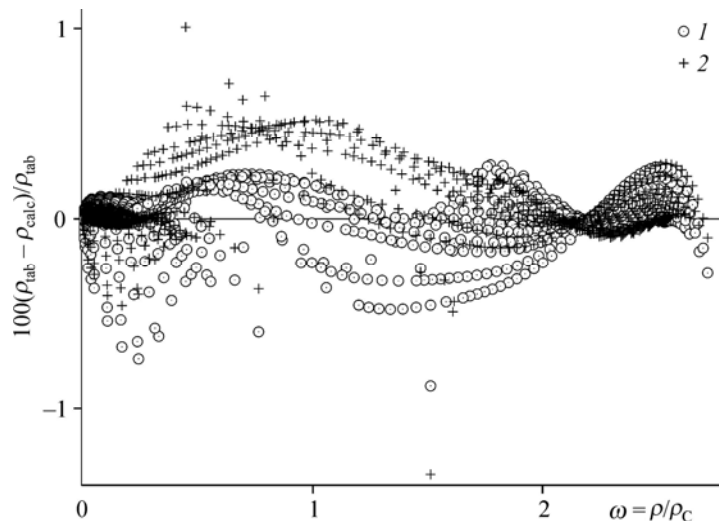


Рис. 1. Отклонение  $(100 \cdot \Delta\rho/\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}})$  рассчитанных значений плотности диоксида углерода от табличных данных [12].

1 — данные, полученные по модернизированному уравнению (5),  
2 — данные, полученные по уравнению из работы [8].

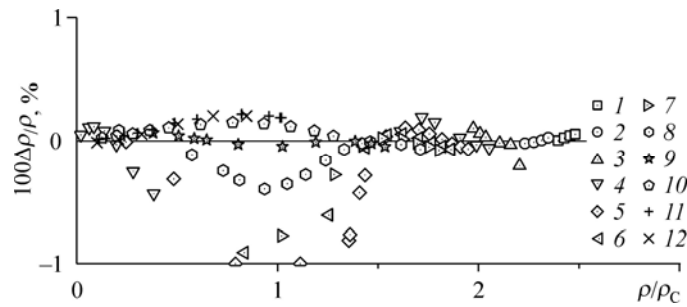


Рис. 2. Отклонение ( $100 \cdot \Delta\rho/\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}}$ ) рассчитанных по уравнению (5) значений плотности диоксида углерода от экспериментальных данных [14] на различных изотермах. 240 (1), 260 (2), 280 (3), 300 (4), 313 (5), 323,15 (6), 330 (7), 340 (8), 360 (9), 390 (10), 430 (11), 470 (12) К.

были получены через несколько лет после выхода работы [12]. Для расчета коэффициентов в (5), (6) экспериментальные данные [14] не привлекались. Как видно из рис. 2, расхождения между рассчитанными по уравнению (5) и экспериментальными данными [14] не превышают 0,2–0,3 %, за исключением данных в околоскритической области.

Аналогичные результаты получены при помощи фундаментального уравнения состояния (5) для расчета плотности аргона (в качестве исходных данных для анализа использовались табличные данные из работы [10]) и азота (использовались исходные данные для расчета из работы [11]).

### Расчет calorических свойств и скорости звука

Известно, что с помощью дифференциальных уравнений термодинамики по фундаментальному уравнению состояния (5) могут быть рассчитаны такие calorические свойства веществ, как энтальпия, энтропия, изохорная и изобарная теплоемкости и другие. Однако далеко не каждое уравнение состояния, удовлетворительно описывающее зависимость плотности от температуры и давления в широком диапазоне параметров состояния, позволяет рассчитывать calorические свойства веществ с приемлемой точностью. Поэтому обычно для расчета эмпирических коэффициентов, входящих в искомое уравнение состояния, в качестве исходных используют данные по совокупности термических и calorических характеристик того или иного вещества.

Как показали проведенные расчеты, с помощью уравнения (5), коэффициенты которого рассчитаны только по  $P$ - $\rho$ - $T$  данным, можно вычислить с приемлемой точностью ряд calorических характеристик однокомпонентного вещества, если известны calorические свойства вещества в идеально-газовом состоянии  $\alpha^0$  (см. работы [10–12]). Calorические свойства аргона, азота и диоксида углерода рассчитывались из фундаментального уравнения состояния (5) с помощью известных соотношений термодинамики

$$\frac{H}{RT} = \tau \left[ \left( \frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\omega} + \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\omega} \right] + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} + 1, \quad (8)$$

$$\frac{C_V}{R} = -\tau^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_{\omega} + \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\omega} \right], \quad (9)$$

$$\frac{C_P}{R} = \frac{C_V}{R} + \frac{\left[ 1 + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} - \omega \tau \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega \partial \tau} \right) \right]^2}{\left[ 1 + 2\omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} + \omega^2 \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega^2} \right)_{\tau} \right]}, \quad (10)$$

$$\frac{w^2}{RT} = 1 + 2\omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_\tau + \omega^2 \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega^2} \right)_\tau - \frac{\left[ 1 + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_\tau - \omega \tau \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega \partial \tau} \right) \right]^2}{\tau^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_\omega + \left( \frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_\omega \right]}, \quad (11)$$

$$\frac{U}{RT} = \tau \left[ \left( \frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_\omega + \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_\omega \right], \quad (12)$$

$$\frac{S}{R} = \tau \left[ \left( \frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_\omega + \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_\omega \right] - \alpha^0 - \alpha^r, \quad (13)$$

$$\frac{G}{RT} = 1 + \alpha^0 + \alpha^r + \omega \left( \frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_\tau, \quad (14)$$

здесь  $H$  — энтальпия,  $C_V$  — изохорная теплоемкость,  $C_P$  — изобарная теплоемкость,  $w$  — скорость звука,  $U$  — внутренняя энергия,  $S$  — энтропия,  $G$  — энергия Гиббса.

Проведенные авторами расчеты калорических свойств аргона, азота и диоксида углерода показали, что рассчитанные по уравнениям (5)–(14) значения согласуются с табличными данными в основном в пределах оцененной погрешности табличных и экспериментальных данных (см. [10–12]), за исключением околоскритической области. Подчеркнем, что численные значения коэффициентов в «фундаментальных» УС в работах [10–12] были получены в результате совместной обработки разнородных — калорических и термических — экспериментальных данных, в то время как расчет калорических свойств в настоящей работе проводился без привлечения каких-либо калорических данных, за исключением энтальпии идеального газа.

Как известно, наиболее чувствительной характеристикой к «качеству» термического уравнения состояния (5), которое является исходным для получения уравнений для расчета других термодинамических свойств вещества, является скорость звука. К сожалению, экспериментальных данных по равновесной скорости звука диоксида углерода в литературе очень мало. Значительная часть существующих работ посвящена изучению дисперсии скорости звука в  $\text{CO}_2$ . К тому же имеющиеся данные получены в разных областях термодинамической поверхности, что затрудняет возможность сопоставления результатов измерений разных авторов. В тех случаях, когда измерения скорости звука проведены в пересекающихся областях параметров состояния, можно констатировать, что расхождения между экспериментальными данными разных авторов значительно превышают заявленные этими авторами погрешности эксперимента. Выявление причин такого расхождения требует специального анализа.

На рис. 3, 4 приведены результаты сопоставления рассчитанных по уравнениям (5), (11) значений скорости звука с экспериментальными данными, полученными в работах [15–17], (см. также анализ экспериментальных данных в работах [12, 18]). Из рисунков видно, что рассчитанные по соотношениям (5), (9) значения скорости звука удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными в широком интервале температур и давлений в газе, жидкости и флюиде. Расхождения между этими данными в газовой области (рис. 4) не превышают 0,3–0,5 % и существенно возрастают в критической области, особенно при приближении к линии насыщения со стороны жидкой фазы. Однако в этой области существенно возрастают и экспериментальные погрешности измерения скорости звука (см. работы [12, 15–18]).

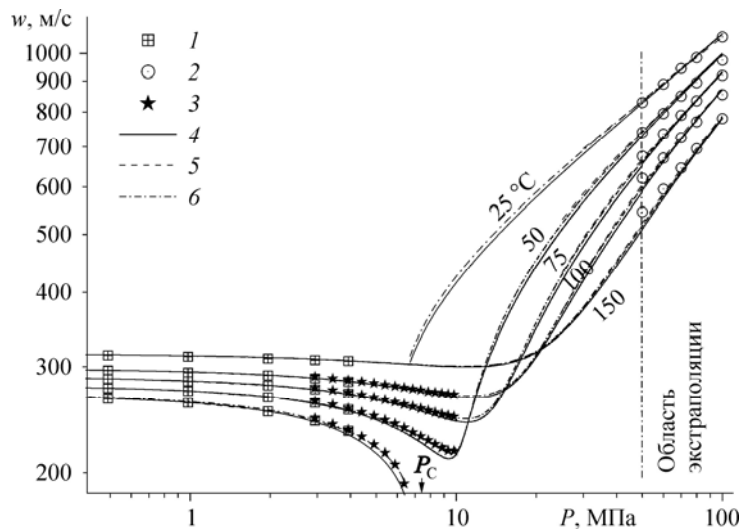


Рис 3. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (5), (11) значений скорости звука в диоксиде углерода с экспериментальными данными на изотермах.

Данные работ: [15] — 1, [16] — 2, [17] — 3; 4 — расчет по уравнениям (5), (11) (при наличии 10 коэффициентов), 5 — расчет по формулам из работы [12], 6 — расчет по формулам из работы [8]; коэффициенты уравнения (5) и коэффициенты, используемые в работе [8], найдены по табличным данным работы [12] при давлениях до 50 МПа (отмечено штрихпунктирной чертой).

При расчете равновесной скорости звука в диоксиде углерода по формулам (5), (11) не использовались никаких экспериментальных данных по скорости звука и calorическим свойствам веществ, за исключением calorических свойств в идеально-газовом состоянии. Так же, как и в случае расчета calorических характеристик, коэффициенты уравнения (5) рассчитаны по термическим данным в интервале давлений до 50 МПа, а скорость звука по (5), (11) рассчитана до 100 МПа.

На рис. 5 сопоставлены результаты расчета по уравнениям (5), (9) изохорной теплоемкости диоксида углерода с экспериментальными данными [19–21]. При расчете по уравнению (9) экспериментальные данные по  $C_V$  не использовались. Так же, как и скорость звука, изохорная теплоемкость является сравнительно малоизученной характеристикой вещества, что видно из сопоставления экспериментальных данных разных авторов (см. рис. 5), разность между ними достигает (7–9) %. Как видно из рис. 5, отклонения

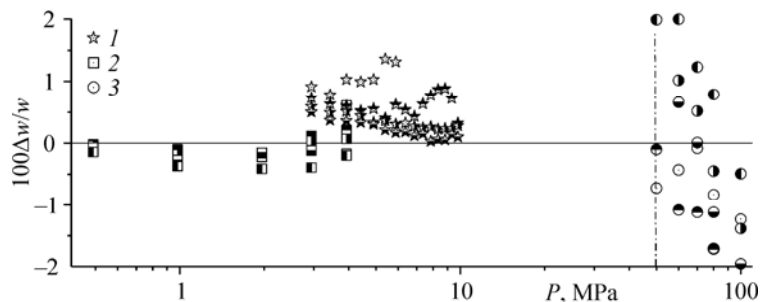


Рис 4. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (5), (11) значений скорости звука в диоксиде углерода с экспериментальными данными на изотермах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °C (см. рис. 3).

Данные работ: [15] — 1, [16] — 2, [17] — 3; разные символы на рисунке соответствуют различным температурам, указанным выше; коэффициенты уравнения (5) найдены по табличным  $P$ - $\rho$ - $T$  данным работы [12] при давлениях до 50 МПа (отмечено штрихпунктирной чертой).



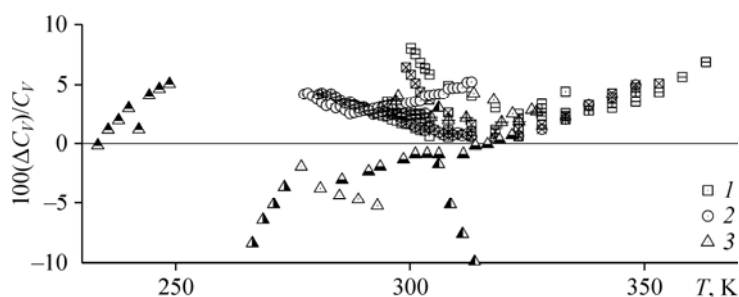


Рис 5. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (5), (9) значений изохорной теплоемкости в диоксиде углерода с экспериментальными данными на изохорах.

1 — данные работы [19] ( $\rho = 679, 705, 751$  и  $831$  кг/м<sup>3</sup>), 2 — данные работы [20] ( $\rho = 763, 883$  и  $903$  кг/м<sup>3</sup>), 3 — данные работы [21] ( $\rho = 88, 181, 615, 880, 1050$  и  $1140$  кг/м<sup>3</sup>); разные символы соответствует различным изохорам, приведенным выше.

рассчитанных по формулам (5), (9) значений изохорной теплоемкости от экспериментальных данных [19–21] оказались меньше, чем расхождения между этими экспериментальными данными.

Аналогичные результаты были достигнуты и при расчете с помощью разработанных уравнений других термодинамических свойств аргона, азота и диоксида углерода. Детальный анализ полученных результатов выходит за рамки настоящей работы.

### Заключение

В рамках развитого ранее феноменологического подхода (см., например, работы [4, 9]) разработано фундаментальное уравнение состояния (5) для описания термических характеристик «нормальных» веществ. В настоящей работе проведен расчет ряда термодинамических характеристик аргона, азота и диоксида углерода, более подробный анализ полученных результатов приведен для диоксида углерода. Эмпирические коэффициенты в уравнениях (5), (6) рассчитаны путем обработки табличных  $P$ - $\rho$ - $T$  данных [10–12]. Уравнение состояния (5) описывает термические свойства газа, жидкости и флюида в основном в пределах погрешности экспериментальных данных и не уступает по точности описания этих данных известному инженерному уравнению, представленному в работе [13]. С помощью известных дифференциальных уравнений термодинамики с использованием соотношения (5) рассчитаны calorические свойства и скорость звука для  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Расхождения между рассчитанными и табличными [10–12] calorическими данными (в частности, изохорной теплоемкости) и данными по скорости звука в основном не превышают экспериментальных погрешностей. Для расчета calorических свойств нормальных веществ и скорости звука авторами не использовались никакие calorические данные, кроме энтальпии идеального газа.

### Список литературы

1. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Термические и calorические уравнения состояния жидкости и газа // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, спецвып. С. 719–724.
2. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Кидяров Б.И. Простое уравнение состояния жидкости и газа нормальных веществ // Вестник Казанского технологического ун-та, 2010. № 1. С. 88–91.
3. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Малопараметрические термические и calorические уравнения состояния реального газа // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48, № 5. С. 692–698.
4. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Phenomenological method for construction of the liquid and gas equation of state // J. of Chemical & Engng Data. 2010. Vol. 55. P. 4285–4289.
5. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Simple self-empirical equation of state of liquid and gas for engineering calculations // J. of Chemical & Engng Data. 2011. Vol. 56. P. 1463–1467.

6. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Уравнение состояния плотных газов однокомпонентных веществ // Докл. ДАН. 2003. Т. 392, № 1. С. 48–53.
7. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Описание поведения SF<sub>6</sub> в области от тройной точки до сверхкритического флюида // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19, № 6. С. 781–791.
8. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Малопараметрическое уравнение состояния для расчета термодинамических свойств веществ в жидком и газообразном состоянии // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 8. С. 1294–1300.
9. Kaplun A., Meshalkin A. Unified low-parametrical equation of state for engineering calculations of thermodynamic properties of substances // EPJ Web of Conferences. 2014. Vol. 76. P. 01026.
10. Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. Vol. 28, No. 3. P. 779–850.
11. Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T. et al. Reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. Vol. 29, No. 6. P. 1361–1433.
12. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25, No. 6. P. 1509–1596.
13. Span R., Wagner W. Equation of state for technical applications // Intern. J. Thermophysics. 2003. Vol. 24, No. 1. P. 41–109.
14. Klimeck J., Kleinrahn R., Wagner W. Measurements of the ( $p, \rho, T$ ) relation of methane and carbon dioxide in the temperature range 240 K to 520 K at pressures up to 30 MPa using a new accurate single-sinker densimeter // J. Chem. Thermodynamics. 2001. Vol. 33. P. 251–267.
15. Новиков И.И., Трелин Ю.С. Новый метод построения термодинамических диаграмм рабочих веществ // Теплоэнергетика. 1962. Т. 9, № 2. С. 78–85.
16. Груздев В.А., Слабняк В.И. Экспериментальное исследование скорости звука в двуокиси углерода на низких частотах в интервале давлений 1–40 кгс/см<sup>2</sup> // Исследование теплофизических свойств веществ: сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1970. С. 150–156.
17. Питаевская Л.Л., Билевич А.В. Скорость ультразвука в углекислом газе при давлениях до 4.5 кбар // Журнал физической химии. 1973. Т. 47, № 1. С. 227–229.
18. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. 546 с.
19. Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г. Экспериментальное определение теплоемкости  $C_V$  жидкой углекислоты // Теплоэнергетика. 1970. Т. 17, № 3. С. 70–72.
20. Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Алибеков Б.Г., Батырова Р.Г. Изохорная теплоемкость двуокиси углерода // Теплоэнергетика. 1971. Т. 18, № 12. С. 59–62.
21. Magee J.W., Ely J.F. Specific heats (CV) of saturated and compressed liquid and vapor carbon dioxide // Intern. J. Thermophysics. 1986. Vol. 7, No. 6. P. 1163–1182.

*Статья поступила в редакцию 1 августа 2016 г.,  
после доработки — 18 августа 2016 г.*