

УДК 536.71

## Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов

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

канд. техн. наук РЫКОВ С.В. [toggl@mail.ru](mailto:toggl@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

*В статье приведено уравнение состояния, которое можно использовать для определения с высокой точностью теплофизических характеристик вещества в критической области и в форме сверхкритического флюида. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего совершенствования масштабных и широкодиапазонных уравнений состояния.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, теплофизические свойства, сверхкритический флюид.

---

## Nonparametric scaling equation of state and calculation of equilibrium properties of supercritical fluids

*Ph. D. Kudryavtseva I.V., Ph.D. Rykov S.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*

*In article the equation of state which can be used for definition with a high accuracy thermophysical properties substance in critical area and in the form of a supercritical fluid is given. Effects of operation can be used for the further perfection of scale and wide-range equations of state.*

**Key words:** equation of state, thermophysical properties, supercritical fluid.

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов, находят все большее применение в пищевой и косметической промышленности – это так называемые СКФ-технологии [1, 2]. Сверхкритический флюид в СКФ-технологиях является рабочим веществом и поэтому необходимо знать его теплофизические характеристики с высокой точностью, в том числе и в околоскритической области [3, 4]. Как известно [5], уравнения состояния вириального вида даже качественно не передают поведение сверхкритических флюидов в этой области. Поэтому в настоящее время является актуальной проблема описания равновесных свойств сверхкритических флюидов с помощью непараметрических уравнений состояния скейлингового вида, т. е. уравнений, удовлетворяющих современной теории критических явлений. В работах Матизена с соавторами предлагается решение данной проблемы на основе уравнения Гриффитса:

$$\Delta\mu = \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} \left( (x+x_1)^\gamma - (x_1-x_0)^\gamma \right) \quad (1)$$

Авторы обосновывают выбор масштабной функции химического потенциала  $h(x)$  в виде:

$$h(x) = (x+x_1)^\gamma - (x_1-x_0)^\gamma, \quad (2)$$

тем что в этом случае изохорная теплоемкость в асимптотической окрестности критической точки удовлетворяет гипотезе о псевдоспинодале [6, 7], т. е. описывается зависимостью:

$$C_v \propto |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta} (x+x_1)^{-\alpha} \quad (3)$$

Однако, в [8] показано, что уравнение (1) не удовлетворяет условию (2). Покажем, как этот недостаток может быть устранен. С этой целью воспользуемся феноменологической теорией Мигдала [9], в рамках которой предложено масштабное уравнение:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\beta+\gamma)/\gamma} = m + \varphi_3 m^3 + \dots \quad (4)$$

где  $\Delta\mu = (\rho_c/p_c)(\mu(\rho, T) - \mu_0(T))$ ;  $\rho_c$  и  $p_c$  – критическая плотность и критическое давление, соответственно;  $\rho$  – плотность;  $T$  – абсолютная температура;  $\mu_0(T)$  –

регулярная функция температуры;  $\Phi_3$  – постоянные коэффициенты;  $\beta$  и  $\gamma$  – критические индексы;  $m$  – переменная, определяемая на основе равенства:

$$\Delta p \cdot K_T^{\beta/\gamma} = m \tag{5}$$

Выберем функцию  $K_T$  исходя предположения о том, что на не критических изо-хорах поведение сжимаемости носит аномальный характер [6]:

$$K_T(p, T) \Big|_{p \neq p_c} \sim \left| \frac{T - T_x(p)}{T_c} \right|^{-\chi}, \tag{6}$$

где  $T_c$  – критическая температура;  $T = T_x(p)$  – уравнение линии расходимости изотермической сжимаемости;  $\chi$  – критический индекс, который в общем случае определяется через критические индексы  $\alpha$  и  $\beta$ .

В окрестности критической точки, считая  $\chi = \gamma$ , имеем, согласно (5):

$$K_T(p, T) \Big|_{p \neq p_c} = A \cdot |\Delta p|^{\gamma/\beta} (x + x_1)^{-\gamma} \tag{7}$$

Подставим (7) в (4) и получим масштабное уравнение в виде:

$$\Delta \mu = A^{-1} \left( \Delta p |\Delta p|^{\delta-1} (x + x_1)^\gamma + \Phi_3^* \Delta p |\Delta p|^{\delta-1} (x + x_1)^{\gamma-2\beta} \right), \tag{8}$$

где  $\Phi_3^* = \Phi_3 A^{2\beta/\gamma}$ .

Так как  $\mu = \int \frac{dp}{\rho}$ , то выражение для свободной энергии  $F$ , рассчитанное на основе (7), имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{p}{p_c} F(p, T) = A^{-1} & \left( \int \Delta p \left( \tau + x_1 |\Delta p|^{1/\beta} \right)^\gamma d(\Delta p) + \right. \\ & \left. + \Phi_3^* \int \Delta p^3 \left( \tau + x_1 |\Delta p|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2\beta} d(\Delta p) \right) + \frac{p}{p_c} \mu_0(T) + \frac{p_c}{p_c} A_0(T) \end{aligned} \tag{9}$$

Термическое уравнение состояния, найденное на основе термодинамического равенства  $p = \rho^2 \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_T$ , имеет вид:

$$\frac{P}{P_c} = \omega \Delta \mu(\rho, T) - A^{-1} \left( \int \Delta \rho \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^\gamma d(\Delta \rho) + \right. \\ \left. + \Phi_3^* \int \Delta \rho^3 \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2\beta} d(\Delta \rho) \right) - \frac{P_c}{P_c} A_0(T) \quad (10)$$

Изотермическая сжимаемость, рассчитанная по формуле  $K_T = \rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ , описывается выражением:

$$P_c \omega^2 K_T^{-1} = \Delta \mu(\rho, T) + \omega \rho_c^{-1} \left( \frac{\partial \Delta \mu(\rho, T)}{\partial \Delta \rho} \right)_T - \\ - A^{-1} \left( \Delta \rho \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^\gamma + \Phi_3^* \Delta \rho^3 \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2\beta} \right) \quad (11)$$

Из (11) непосредственно следует, что уравнение

$$\tau = -x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \quad (12)$$

определяет на термодинамической поверхности геометрическое место точек, которые удовлетворяют равенствам [13, 14]:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = 0 \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0, \quad (13)$$

где  $s$  – энтропия.

Выражение для изохорной теплоемкости, рассчитанное по формуле  $C_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_\rho$  на основе свободной энергии Гельмгольца (9), имеет вид:

$$\frac{P T_c^2}{P_c T} C_v(\rho, T) = A^{-1} \gamma_1 \left( \int \Delta \rho \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2} d(\Delta \rho) + \right. \\ \left. + \Phi_3^* \gamma_2 \int \Delta \rho^3 \left( \tau + x_1 |\Delta \rho|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2\beta-2} d(\Delta \rho) \right) + \frac{P}{P_c} \mu_0''(t) + \frac{P_c}{P_c} A_0''(t) \quad (14)$$

В выражении (14) первый интеграл приводит к возникновению особенности  $C_v$  только в критической точке, а интеграл:

$$\int \Delta p^3 \left( \tau + x_1 |\Delta p|^{1/\beta} \right)^{\gamma - 2\beta - 2} d(\Delta p)$$

кроме особенности в критической точке, порождает особенность  $C_v$  на множестве точек, удовлетворяющих (12).

Таким образом масштабное уравнение состояния в физических переменных (9) разработано в рамках метода псевдокритических точек [10–12], в котором линия псевдокритических точек фактически выполняет функцию опорной кривой [13]. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего совершенствования как масштабных [14–20], так и широкодиапазонных [21–27] уравнений состояния. Последнее особенно важно, так как при использовании СКФ-технологий необходимо рассчитывать теплофизические свойства сверхкритических флюидов и в регулярной части термодинамической поверхности.

#### Список литературы:

1. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Экстракция углеводов из углеродсодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 12–19.
2. Алиев А.М., Раджабов Г.К., Степанов Г.В. Компонентный состав экстракт шишкоягод можжевельника продолговатого, полученного экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 20–29.
3. Анисимов М.А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 19–37.
4. 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.
5. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. – М.: ИВТАН. 1992. № 1 (93). С.3–80.

6. Benedek G.B. Optical mixing spectroscopy, with applications to problem in physics, chemistry, biology and engineering // *Polarisation, matiere et rayonnement*. Presses Universitaires de France, Paris. 1969, p. 49.

7. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near the critical point // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 22, № 12. P. 606–609.

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

9. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // *ЖЭТФ*. 1072. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.

10. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств  $\partial \partial_{\nu} =$  и  $\partial \partial_{\mu} =$  // *Журнал физической химии*. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.

11. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // *Журнал физической химии*. 1986. Т. 60. № 3.

12. Рыков В.А. Уравнение «псевдоспинодальной» кривой // *Журнал физической химии*. 1985. Т. 59, № 10. С. 2606–2609.

13. Рыков В.А. Метод расчета  $\rho$ - $T$  параметра спинодали // *Инженерно-физический журнал*. 1986. Т. 50, № 4. С. 675–676.

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

15. 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.

16. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Вывод уравнения масштабной теории на основе метода «псевдоспинодальной» кривой // *Инженерно-физический журнал*. 1983. Т. 45, № 6. С. 1027–1028.

17. Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии и уравнения состояния // *Тезисы докладов XXII международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество»*, 2007. С. 175–176.

18. 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.

19. 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.

20. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Выбор структуры асимметричных масштабных функций свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 43–45.

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

22. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1988. – 16 с.

23. 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.

24. Рыков В.А., Рыкова И.В. Единое уравнение состояния хладагента R134a, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2000. № 3. С. 29.

25. Кудрявцева И.В. и др. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара / И.В. Кудрявцева, Л.Ю. Демина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2009. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

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

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

---

Кудрявцева И.В. и др. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов / И.В. Кудрявцева, С.В. Рыков, В.А. Рыков // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2013. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.processes.ihbt.ifmo.ru>