

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, СВОЙСТВА РАБОЧИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ

ЛИНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ВОДЫ “ГАЗ – ЖИДКОСТЬ” В РАМКАХ ТЕОРИИ РЕНОРМАЛИЗАЦИОННОЙ ГРУППЫ

© 2024 г. С. В. Рыков^а, *, И. В. Кудрявцева^а, В. А. Рыков^а, В. Ф. Очков^б, Е. Е. Устюжанин^б

^аУниверситет ИТМО, Кронверкский просп., д. 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023 г.

После доработки 01.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Предложена система уравнений, которая включает функции, описывающие свойства на линии насыщения (давление, плотность пара и жидкости, производную от давления насыщенного пара, теплоту парообразования и др.). Эта система удовлетворяет требованиям теории ренормализационной группы. Модель линии насыщения, входящая в систему уравнений, в окрестности критической точки согласуется с гипотезой Янга – Янга. Для описания плотности насыщенного пара привлечено уравнение Клапейрона – Клаузиуса. При построении системы уравнений использованы комплексы, которые характеризуют поведение среднего диаметра линии насыщения. Значения комплексов выбраны в соответствии с рекомендациями Wang и др. для асимметричных систем. В рамках предложенной модели линии фазового равновесия воды использованы критические индексы, рассчитанные на основе методов масштабной теории критической точки. С помощью системы уравнений получены численные значения показателей свойств воды в диапазоне от температуры в тройной точке до критической температуры. Неопределенность указанных значений удовлетворительно согласуется с неопределенностью соответствующих данных о свойствах, рассчитанных Wagner и Pruss в диапазоне от температуры тройной точки до критической температуры, и известных опытных данных. Проведено сравнение различных моделей линии насыщения и линии упругости. Показано, что предложенная система уравнений с меньшей неопределенностью передает имеющуюся экспериментальную информацию о равновесных свойствах воды, чем известные модели. Представляет интерес информация о диаметре, который рассчитан на основе системы уравнений в широком интервале относительных температур, включая окрестность критической точки. Обсуждается поведение среднего диаметра, рассчитанного в рамках различных моделей, вблизи тройной точки.

Ключевые слова: вода, давление насыщенного пара, линия насыщения, средний диаметр, уравнение Клапейрона – Клаузиуса, критические индексы, тройная точка, критические параметры, плотность, IAPWS-IF97

DOI: 10.56304/S004036362403007X

В данной работе рассматриваются параметры p_s , ρ^- , ρ^+ , d_f , характеризующие состояние воды на линии фазового равновесия в диапазоне от температуры в тройной точке T_{tr} до критической температуры T_{cr} (здесь p_s , ρ^- – соответственно давление и плотность насыщенного пара; ρ^+ – плотность насыщенной жидкости; d_f – средний диаметр линии насыщения). Задачам описания поведения вещества при фазовых переходах, включая окрестность критической точки, посвящено большое число работ российских и зарубежных исследователей, в том числе [1–18]. В [1] для описания термодинамических свойств воды в

широком диапазоне параметров состояния разработаны:

локальные уравнения для отражения (p_s, ρ^-, ρ^+, T) -данных (здесь T – температура);

многоконстантное фундаментальное уравнение состояния (ФУС);

международные термодинамические таблицы, в которых представлена группа свойств, в том числе данные о свойствах на линии фазового равновесия, полученные на основе ФУС и расположенные в диапазоне параметров состояния от p_{tr} , T_{tr} , ρ_{tr} в тройной точке до p_{cr} , T_{cr} , ρ_{cr} в критической точке.

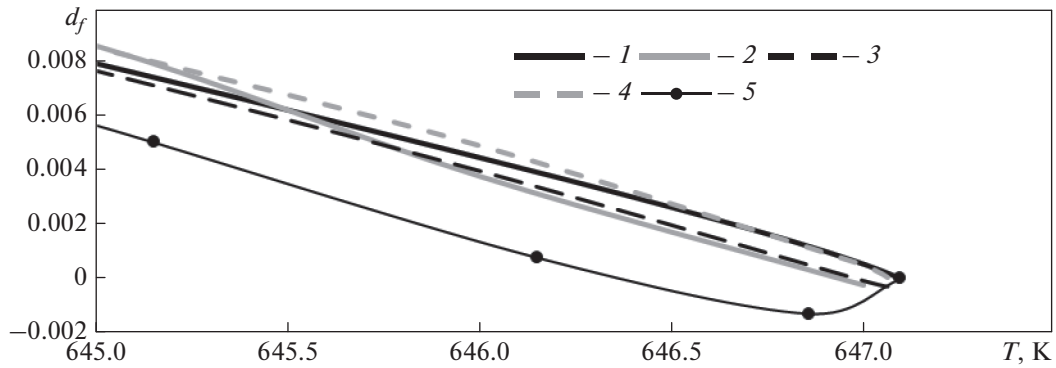


Рис. 1. Зависимость (d_f, T) -данных от температуры.

1 – расчет по моделям, которые разработаны авторами настоящей работы и опираются на теорию ренормализационной группы и уравнение Клапейрона – Клаузиуса; 2 – $(d_f^{[EoS]}, T)$ -данные, полученные на основе ФУС [1] (здесь [EoS] – Equation of State – уравнение состояния); 3 – $(d_f^{[1]}, T)$ -данные, рассчитанные по уравнениям (2), (3) [1]; 4 – $(d_f^{[14]}, T)$ -данные, полученные по модели [14]; 5 – $(d_f^{[12]}, T)$ -данные, рассчитанные на основе IAPWS-IF97 [12]

Локальные уравнения, предложенные в [1], имеют следующие формы:

$$\ln \pi = t^{-1}(x_1 \tau + x_2 \tau^{3/2} + x_3 \tau^3 + x_4 \tau^{7/2} + x_5 \tau^4 + x_6 \tau^{15/2}); \quad (1)$$

$$\rho^+ = \rho_{cr}(1 + y_1 \tau^{1/3} + y_2 \tau^{2/3} + y_3 \tau^{5/3} + y_4 \tau^{16/3} + y_5 \tau^{43/3} + y_6 \tau^{110/3}); \quad (2)$$

$$\ln \frac{\rho^-}{\rho_{cr}} = z_1 \tau^{1/3} + z_2 \tau^{2/3} + z_3 \tau^{4/3} + z_4 \tau^{9/3} + z_5 \tau^{37/6} + z_6 \tau^{71/6}, \quad (3)$$

где $\pi = p_s/p_{cr}$; $\tau = 1 - T/T_{cr}$; $t = T/T_{cr}$; x_i , y_i , z_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) – постоянные коэффициенты.

На первом этапе работы был проведен анализ, который дал следующие результаты.

Локальные уравнения (1)–(3) описывают надежные экспериментальные данные с высокой точностью в широкой области температур. Эта группа моделей ориентирована на применение их, в первую очередь, в научных исследованиях. Наряду с работой [1] известны исследования [12], предназначенные для решения практических задач.

В широкой окрестности критической точки имеется заметное расхождение численных данных о свойствах воды, которые представлены в [1], и соответствующей информации, относящейся к [12]. В России распространены таблицы теплотехнических свойств воды и водяного пара [13], которые составлены на основе IAPWS-IF97 [12] и рекомендованы Государственной службой стандартных справочных данных.

Модели (1)–(3) не отвечают масштабной теории (МТ) критических явлений, в связи с чем расчетные свойства, полученные на их основе,

имеют существенную погрешность в критической области. С использованием локальных уравнений (2), (3) [1] были рассчитаны (ρ^+, ρ^-, τ) -данные и значения среднего диаметра линии насыщения $d_f = d_f^{[1]}$ (здесь и далее в надстрочном индексе приводится номер позиции в списке литературы) по формуле

$$d_f = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_{cr}} - 1. \quad (4)$$

Часть $(d_f^{[1]}, \tau)$ -данных показана на рис. 1 (линия 3).

Получены значения $d_f^{[EoS]}$, которые опираются на (ρ^+, ρ^-, τ) -данные, рассчитанные на основе ФУС [1] (см. рис. 1, линия 2).

Определены значения $d_f^{[12]}$, которые опираются на табулированные (ρ^+, ρ^-, τ) -данные, представленные в IAPWS-IF97 [12] (см. рис. 1, линия 5).

Показано, что в окрестности критической точки значения $d_f^{[EoS]}$, $d_f^{[1]}$, $d_f^{[12]}$ отвечают неравенствам $d_f^{[EoS]} < 0$, $d_f^{[1]} < 0$, $d_f^{[12]} < 0$ (см. рис. 1, линии 2, 3, 5). Этот результат является качественно неверным, так как он противоречит выводам [2], где показано, что в указанной области параметров состояния должно выполняться условие $d_f > 0$, за исключением критической точки, в которой $d_f = 0$.

На втором этапе рассмотрены работы, в том числе [4, 5, 14], где для воды исследованы средний диаметр и параметр $d_s = (\rho^+ - \rho^-)/(2\rho_{cr})$ в виде

$$d_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta} + B_{s2} \tau^{\beta+2\Delta} + B_{s3} \tau^2 + B_{s4} \tau^3; \quad (5)$$

$$d_f = B_{d0}\tau^{2\beta} + B_{d1}\tau^{1-\alpha} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d3}\tau^2 + B_{d4}\tau^3, \quad (6)$$

где B_{si} , B_{di} , $i = 0, 1, 2, 3, 4$ – постоянные коэффициенты; α , β , Δ – критические индексы.

Некоторые характеристики моделей (5), (6) представлены далее:

ρ_{cr} , кг/м ³	321.71
T_{cr} , К.....	647.068
α	0.13211
β	0.34593
B_{s0}	2.27105
B_{d0}	0.11449
B_{d1}	0.89475

Модель (6) отвечает некоторым граничным условиям, среди них условие 1, в соответствии с которым авторы [4, 5, 14] включили компонент $B_{d0}\tau^{2\beta}$ в модель (6). Благодаря наличию этого компонента модель (6) удовлетворительно согласуется с гипотезой Янга – Янга [6] в широкой окрестности критической точки. Являются известными модели, которые имеют структуру, аналогичную структуре (6), но не содержат компонент $B_{d0}\tau^{2\beta}$.

В рамках условия 2 для построения модели (6) авторы [4, 5, 14] сформировали исходные (ρ^+ , ρ^- , T)-данные, которые включают в себя точки, полученные на основе моделей (2), (3) [1] и охватывают интервал температур $\tau = 3 \times 10^{-3} - 0.4$. Кроме того, указанные значения были дополнены (ρ^+ , ρ^- , T)-данными, которые содержат небольшие смещения и моделируют случайное рассеяние (ρ^+ , ρ^- , T)-точек от моделей (2), (3) в интервале $\tau = 3 \times 10^{-3} - 0.018$. Указанное смещение дополнительных точек не выходит за пределы $\pm 0.2\%$. Так, на основе упомянутых исходных (ρ^+ , ρ^- , T)-данных и их статистической обработки авторы [14] построили модель $d_f = d_f^{[14]}$, представленную на рис. 1.

Граничное условие 3 связано с тем, что параметры ρ_{cr} , T_{cr} , α , β , входящие в (5) и (6), вычисляются с помощью статистической обработки соответствующих исходных (ρ^+ , ρ^- , T)-данных, а не принимаются как литературные константы, включая $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$ [6].

В [14] приведены значения свойств ρ^+ , ρ^- , которые рассчитаны на основе (5), (6) и уравнений $\rho^+ = (d_f + d_s + 1)\rho_{cr}$, $\rho^- = (d_f - d_s + 1)\rho_{cr}$. Часть этих точек лежит в интервале $\tau = 4.6 \times 10^{-5} -$

3×10^{-3} , т.е. они относятся к области экстраполяции результатов [1] к критической точке.

На третьем этапе работы исследована другая структура $d_f(\tau)$, теоретическое обоснование которой представлено в [7–10]. В [9, 10] используется теория ренормализационной группы (РГ), с помощью которой проведены дополнительные исследования для асимметричных систем, которые включают в себя любую реальную жидкость. Например, в [10] получены численные данные о d_f для ряда веществ (этан, SF₆ и др.) и предложена модель, содержащая коэффициенты $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$ и D_τ , в виде

$$d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau + o(\tau), \quad (7)$$

где o – символ Ландау.

Представляют интерес для тестирования комплексы [10] $\eta = D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$, $\phi = D_{2\beta}/D_\tau$ и соответствующие допустимые теоретические границы, которые получены для заданной группы веществ и записаны в виде

$$0.058 \leq D_{2\beta} \leq 0.11; \quad -0.22 \leq \eta \leq -0.14; \quad 0.13 \leq \phi \leq 0.19 \quad (8)$$

или получены для тех же веществ с учетом некоторых опытных данных в форме

$$0.0068 \leq D_{2\beta} \leq 0.88; \quad -0.19 \leq \eta \leq -0.14; \quad 0.029 \leq \phi \leq 0.13. \quad (9)$$

Сравнение уравнения (7) с моделью d_f (6) позволяет сделать следующие выводы:

если использовать обозначения формулы (7), то d_f в выражении (6) содержит параметры $D_{2\beta} = 0.11449$, $\eta = 0.12796$, $D_{1-\alpha} > 0$, при этом компонент $D_\tau\tau$ отсутствует в (6);

граничные условия, которым отвечают d_f в (6), заметно отличаются от условий, относящихся к d_f в (7).

На четвертом этапе рассмотрены некоторые работы, посвященные исследованию моделей $p_s(T)$ воды, включая исследование [3], содержащее модель $p_s(T)$ в виде

$$\ln p = t^{-1}(B_{p0}\tau + B_{p1}\tau^{2-\alpha} + B_{p2}\tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p3}\tau^{2-\alpha+2\Delta} + B_{p4}\tau^5 + B_{p5}\tau^7 + B_{p6}\tau^9), \quad (10)$$

где B_{pi} ($i = 0, 1, 2, \dots, 6$) – регулируемые коэффициенты.

Показано, что, модель (10), во-первых, разработана в соответствии с условиями МТ. Во-вторых, исходные (p_s , τ)-данные [1], использованные при поиске коэффициентов (10), охватывают интервал $\tau = 1.46 \times 10^{-3} - 0.58$. При построении (10)

соблюдалось граничное условие, которое связано с тем, что значение давления p_{cr} , входящего в (10), вычисляется с помощью статистической обработки соответствующих исходных (p_s , τ)-данных, а не принимается как литературная константа. Значения T_{cr} и $\alpha = 0.13211$, входящих в (10), выбраны такими же, как включенные в модель (6). Расчетные значения p_s (10), предложенные в [3], лежат в интервале $\tau = 5 \times 10^{-5} - 0.58$, в том числе в области экстраполяции ($\tau = 5 \times 10^{-5} - 1.46 \times 10^{-3}$) результатов [1].

Цель настоящего исследования состоит в том, чтобы разработать систему уравнений (СУ), которая описывает данные [19–22] в пределах их экспериментальной неопределенности, отвечает теории РГ, опирается на уравнение Клапейрона – Клаузиуса и удовлетворяет следующим граничным условиям:

A – система уравнений должна описывать заданные свойства воды на линии фазового равновесия от тройной точки до критической точки с точностью, которая соответствует точности уравнений (1)–(3) [1];

B – исходные данные о свойствах, с помощью которых должны вычисляться регулируемые коэффициенты, включенные в СУ, содержат как расчетные данные [1] в интервале $\tau = 10^{-6} - 0.58$, так и результаты эксперимента при $\tau = 1.46 \times 10^{-3} - 0.5$;

C – уравнения, входящие в СУ, позволяют получить средний диаметр $d_f(\tau)$, который удовлетворительно согласуется с моделью (7) в критической области и отвечает неравенствам (8).

ВЫБОР МОДЕЛЕЙ, ВХОДЯЩИХ В СИСТЕМУ УРАВНЕНИЙ И ОПИСЫВАЮЩИХ НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ НА ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

На пятом этапе формировали СУ, при этом привлекали информацию, изложенную в работах [11, 23–25], посвященных расчету свойств на линиях насыщения этана [11], R1234yf [23], R245fa [24] и шестифтористой серы [25]. В расчетах использовали группу уравнений, предложенную авторами данной работы. Во-первых, применяли модифицированное уравнение Клаузиуса – Клапейрона [11] в виде

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} p'_s(T), \quad (11)$$

где $r^* = r(1 - \rho^-/\rho^+)^{-1}$ – “кажущаяся” теплота парообразования [26]; r – теплота парообразова-

ния; $p'_s(T)$ – производная от давления насыщения по температуре.

Во-вторых, привлекали уравнение $p_s(T)$ [27], которое обеспечивает вычисление производной $p'_s(T)$, включенной в (11), в виде

$$p_s(T) = p_{cr} \exp\left(-a_0 \tau^2/t\right) \times \left(1 - a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^9 (-1)^{n_i} a_i \tau^{n_i}\right), \quad (12)$$

где a_i , $i = 0, 1, 2, \dots, 9$ – постоянные коэффициенты.

В-третьих, учитывали, что скейлинговая модель $\rho^-(T)$, которая отвечает рекомендациям РГ [10], работает в критической области и имеет вид

$$\rho^-(T) = \rho_{cr}(1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau), \quad (13)$$

где $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ – коэффициенты (7).

В-четвертых, использовали “кажущуюся” теплоту парообразования, соответствующую рекомендациям [11, 23–25], в форме

$$r^*(T) = \frac{p_{cr}}{\rho_{cr}} \left(d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} + d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{14} d_i \tau^{\chi_i} \right), \quad (14)$$

где $\chi_7 = 1 - \alpha + \beta$; $\chi_8 = 4\beta$; $\chi_9 = 1 + \beta$; $\chi_{10} = 1 - \alpha + \Delta$; $\chi_{11} = 1 - \alpha + 2\beta$; $\chi_{12} = 1 + 2\beta$; $\chi_{13} = 1 - \alpha + \beta + \Delta$; $\chi_{14} = 1 - \alpha + 3\beta$; $d_0 = a_1$.

Для поиска модели $\rho^-(T)$, отвечающей граничному условию A , на первом шаге использовали выражения (11), (12), (14), вводили в (11) функцию $h(T)$, линейно связанную с уравнением 1.46×10^{-3} , и выбирали следующую форму:

$$\rho^-(T) = \rho_{cr} h(T) t / \left[p_{cr} \left(d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} + d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{14} d_i \tau^{\chi_i} \right) \right], \quad (15)$$

где

$$h(T) = \left(\frac{2a_0 \tau}{t} + \frac{a_0 \tau^2}{t^2} \right) p_s + p_{cr} \exp\left(\frac{-a_0 \tau^2}{t}\right) \times \left[a_1 - (2 - \alpha) a_2 \tau^{1-\alpha} - (2 - \alpha + \Delta) a_3 \tau^{1-\alpha+\Delta} - \sum_{i=4}^9 (-1)^{n_i} n_i a_i \tau^{n_i-1} \right]. \quad (16)$$

На втором шаге использовали предельные переходы в (15), (16) при $T \rightarrow T_{cr}$ и записывали $\rho^-(T)$ в виде

$$\frac{\rho^-(T)}{\rho_c} = 1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_{3\beta} \tau^{3\beta} + D_\tau \tau + \sum_{n=7}^{14} D_n \tau^{\chi_n} + \dots, \quad (17)$$

где

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}; \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_2}{a_2}; \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_3}{a_1}; \quad D_{1-\alpha} = -\left[\frac{d_4}{a_1} + (2-\alpha)\frac{a_2}{a_1}\right]; \quad (18)$$

$$D_\tau = -\left(1 - \frac{d_6}{a_1} + 2\frac{a_0}{a_1}\right); \quad D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1}\right)^3 - 2\frac{d_1 d_3}{a_1^2} + \frac{d_5}{a_1}. \quad (19)$$

Сравнение моделей (7), (15) и (17) показывает, что в выражении (17) присутствует “лишний” компонент $D_{3\beta} |\tau|^{3\beta}$, поэтому требуется соблюдение равенств

$$D_{3\beta} \equiv 0; \quad d_5 = 2\frac{d_1 d_3}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (20)$$

В итоге скейлинговая часть (17) соответствует модели (13), т.е. в критической области для уравнения (17) выполняется условие

$$\rho^-(T) = \rho_c (1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau).$$

На пятом этапе, связанном с формированием СУ, также выбирали выражение $\rho^+ = \rho^+(T)$, которое является согласованным с (7), (17) и записано в форме

$$\rho^+(T) = \rho_{cr} \left(1 + D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_3 \tau^{2\beta} + D_4 \tau^{1-\alpha} + D_5 \tau^{3\beta} + D_6 \tau + \sum_{i=7}^{16} D_i \tau^{\varepsilon_i} \right), \quad (21)$$

где $\varepsilon_7 = \chi_7$; $\varepsilon_8 = \chi_8$; $\varepsilon_9 = \chi_9$; $\varepsilon_{10} = \chi_{10}$; $\varepsilon_{11} = \chi_{11}$; $\varepsilon_{12} = \chi_{12}$; $\varepsilon_{13} = \chi_{13}$; $\varepsilon_{14} = 1 - \alpha + 3\beta + 2$; $\varepsilon_{15} = 1 + 3\beta + 4$; $\varepsilon_{16} = 1 + 3\beta + 5$;

$$D_1 = \frac{d_1}{d_0}; \quad D_2 = \frac{d_2}{d_0}; \quad D_3 = \frac{d_1^2}{d_0^2} - \frac{d_3}{d_0}; \quad (22)$$

$$D_4 = -\left[\frac{d_4}{d_0} + \frac{a_2}{d_0}(2-\alpha)\right]; \quad D_5 = 0; \quad D_6 = -\left(\frac{d_6}{d_0} + 1 - 2\frac{a_0}{d_0}\right). \quad (23)$$

Взаимосогласованность моделей (17), (21) достигается тем, что в соответствии с МТ устанавливаются необходимые равенства $D_1 = D_\beta$, $D_3 = D_{2\beta}$, $D_4 = D_{1-\alpha}$, $D_6 = D_\tau$.

Полученные численные данные (см. далее) демонстрируют, что в критической области модель (15) удовлетворительно согласуется с моделью (17), модели (15) и (21) также хорошо согласуются со скейлинговой частью среднего диаметра $d_f = D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau + o(\tau)$. Итогом этапа 5 является система уравнений, включающая модели (12), (15), (21).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основе экспериментальной информации о равновесных свойствах воды и теории РГ определены параметры и коэффициенты СУ, затем в диапазоне от тройной точки до критической точки на основе СУ рассчитаны p_s , ρ^- , ρ^+ , d_f и выполнен критический анализ полученных данных, в том числе путем сопоставления с известными опытными и расчетными данными о давлении и плотности насыщенного пара, плотности насыщенной жидкости, а также с различными моделями среднего диаметра.

Расчет регулируемых коэффициентов

С использованием методических разработок авторов получены результаты, в том числе связанные с расчетом некоторых термодинамических свойств воды на линии фазового равновесия в широкой окрестности критической точки.

Определены численные характеристики СУ. Согласно граничному условию А выбраны следующие критические параметры, входящие в (12), (15), (21) [1]: $p_{cr} = 22.064$ МПа, $\rho_{cr} = 321.96$ кг/м³, $T_{cr} = 647.096$ К, индексы ($\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.5$) заданы согласно МТ и теории РГ [28, 29]. Указанные индексы не используются в (1)–(3). Параметры p_{cr} , ρ_{cr} , T_{cr} , α , β , входящие в (5), (6), (10), вычисляются с помощью метода наименьших квадратов и соответствующего массива исходных данных.

Рассчитаны регулируемые коэффициенты СУ (табл. 1–3). Согласно граничному условию В их поиск проводился на основе исходных данных, включающих информацию о параметрах p_s , ρ^- и ρ^+ [1, 19–22, 30–36]. Экспериментальные значения (p_s , ρ^- , ρ^+ , T)-данных нашли отражение на рис. 2–4, часть исходных (ρ^- , ρ^+ , T)-данных приведена на рис. 5. Программное обеспечение, разработанное на основе кода SVD [37], дало возмож-

Таблица 1. Параметры модели (12)

i	a_i	n_i	i	a_i	n_i
0	11.02	—	5	156.4290500	4
1	7.818109498	—	6	256.5381573	5
2	29.25942904	—	7	260.6468456	6
3	–12.00077642	—	8	123.9794211	7
4	59.46095908	3	9	–28.50516328	11

Таблица 2. Параметры модели (15)

i	d_i	χ_i	i	d_i	χ_i
1	12.21679687	—	8	–46682271.01	1.300
2	25.00312995	—	9	69355557.78	1.325
3	18.71503971	—	10	–32599795.26	1.390
4	–51.88878216	—	11	15991571.30	1.540
5	28.65823897	—	12	–14999302.98	1.650
6	10.46919791	—	13	7276111.471	1.715
7	2068528.037	1.215	14	–410401.9616	1.865

Таблица 3. Параметры модели (21)

i	D_i	ϵ_i	i	D_i	ϵ_i
1	1.562628008	—	9	8312240.222	1.325
2	3.198104345	—	10	–3755072.377	1.390
3	0.048	—	11	1556251.815	1.540
4	–0.4363636401	—	12	–1134996.932	1.650
5	0	—	13	423984.1146	1.715
6	0.48	—	14	–139.4413127	3.865
7	257641.7791	1.215	15	178.9831735	5.975
8	–5659970.448	1.300	16	–138.1791782	6.975

ность последовательно вычислить минимумы функционалов F_x , записанных в виде

$$F_x = \sum_{j=1}^N \left[Q_{x,j} \left(x_j^{(e)} - x_j^{(calc)} \right) \right]^2, \quad (24)$$

где $x = (p_s, \rho^-, \rho^+)$ – свойства; $Q_{x,j}$ – “вес” j -й точки; $x_j^{(e)}$ – свойство, взятое из [19–22, 30–36]; $x_j^{(calc)}$ – свойство, представленное соответствующими уравнениями (12), (15), (21) при температуре T_j ; j – номер точки.

В этом расчете параметры $D_{2\beta}$ приняты в виде

$$D_{2\beta} = 0.048; \quad D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.11; \quad D_{2\beta}/D_{\tau} = 0.1. \quad (25)$$

Использование равенств (25) говорит о том, что уравнения (15), (21) отвечают граничному условию С.

Получены необходимые массивы численных данных, в том числе свойства (p_s, ρ^-, ρ^+) , отвечающие (12), (15), (21).

Сравнительный анализ некоторых результатов

В анализе используются:

новые численные данные, отвечающие (12), (15), (21);

известные литературные результаты, в том числе данные, полученные в [1, 19–22, 30–36].

В рамках анализа, во-первых, рассчитаны отклонения, %, $\delta p_s = 100(p_{s,e} - p_{s,calc})/p_{s,e}$, $\delta \rho^- = 100(\rho_e^- - \rho_{calc}^-)/\rho_e^-$, $\delta \rho^+ = 100(\rho_e^+ - \rho_{calc}^+)/\rho_e^+$, которые представлены на рис. 2–4. Экспериментальная информация, касающаяся свойств p_s, ρ^- , ρ^+ и приведенная на рис. 2–4, относится к следующим диапазонам температур: $\tau = 0.54 - 0.58$ [19], $\tau = 3.69 \times 10^{-4} - 0.00606$ [20]; $\tau = 7.5 \times 10^{-4} - 0.0138$ [21]; $\tau = 1.4 \times 10^{-3} - 0.578$ [22].

Во-вторых, при сопоставлении (p_s, T) -данных, отвечающих модели (12), с другими источниками выявлено следующее:

хорошее согласие с опытными данными [20] (см. рис. 2);

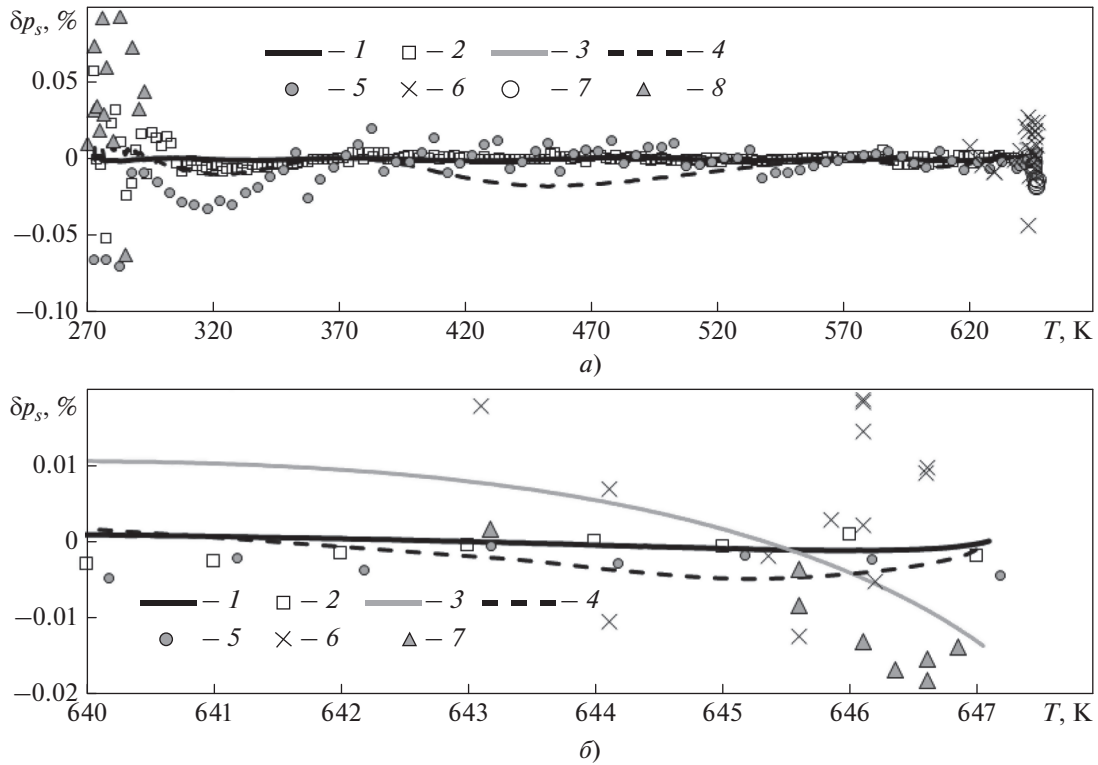


Рис. 2. Относительные отклонения δp_s литературных значений $p_{s,e}$ от $p_{s,calc}$, рассчитанных по (12), в широком (а) и узком (б) интервалах температур.

1 – отклонения данных, полученных по формуле (1); 2 – табличные данные [1]; 3 – отклонения данных, полученных с помощью модели (10); 4 – табличные данные [12]; 5 – опытные данные [22]; 6 – опытные данные [21]; 7 – опытные данные [20]; 8 – опытные данные [19]

хорошее согласие с данными, полученными с помощью модели (10) (см. рис. 2);

в области экстраполяции $\tau = 4.6 \times 10^{-5} - 1.46 \times 10^{-3}$ (p_s , τ)-данные, соответствующие (10), являются заниженными на 0.005–0.013% (см. рис. 2).

Определены значения критериев (S, AAD, BIAS, SDV) [38], которые оценивают неопределенность расчетных данных авторов и имеют вид

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{(n-1)n}}; \text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}; \text{BIAS} = \frac{\sum \delta y_i}{n}; \quad (26)$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - \text{BIAS})^2}{n-1}}; \text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{n}}, \quad (27)$$

где $\Delta y_i = y_e^{(i)} - y_{calc}^{(i)}$; $\delta y = 100 \Delta y_i / y_e^{(i)}$, %; $y_e^{(i)} = y_e(T_i)$; $y_{calc}^{(i)} = y_{calc}(T_i)$; i – номер точки в массиве из n точек; y – свойство ($y = \rho^+$, $y = \rho^-$ или $y = p_s$); $T = T_i$ – температура; $y_e^{(i)}$ – значение, взятое из соответствующего массива, например из массива исходных данных; $y_{calc}^{(i)}$ – значение, рассчитанное на основе СУ (12), (15), (21).

Результаты, полученные по (26) и (27), представлены в табл. 4–6.

Бинодаль в области экстраполяции

Определены (ρ^+ , ρ^- , T)-данные, отвечающие моделям (5), (6), при этом учитывалось следующее обстоятельство. В [4, 5, 14] не приводятся уравнения для расчета плотности на линии насыщения, а только выражения для d_f и d_s , поэтому для расчета плотности в этом случае использованы зависимости $\rho^- = \rho_{cr}(d_f - d_s + 1)$ и $\rho^+ = \rho_{cr}(d_f + d_s + 1)$. В качестве исходных (ρ^+ , ρ^- , T)-данных, которые были применены при построении моделей (5), (6) в [4, 5, 14], выбраны соответствующие значения из [1] в интервале $\tau = 1.46 \times 10^{-3} - 0.4$.

Рассмотрены отклонения $\delta \rho^-$ и выявлено, что в области экстраполяции $\tau = 4.6 \times 10^{-5} - 1.46 \times 10^{-3}$ отклонения $\delta \rho^-$, которые соответствуют данным [14], являются положительными, т.е. (ρ^- , τ)-данные, соответствующие (5), (6) [14], являются завышенными на 0.3–3.5% (см. рис. 3).

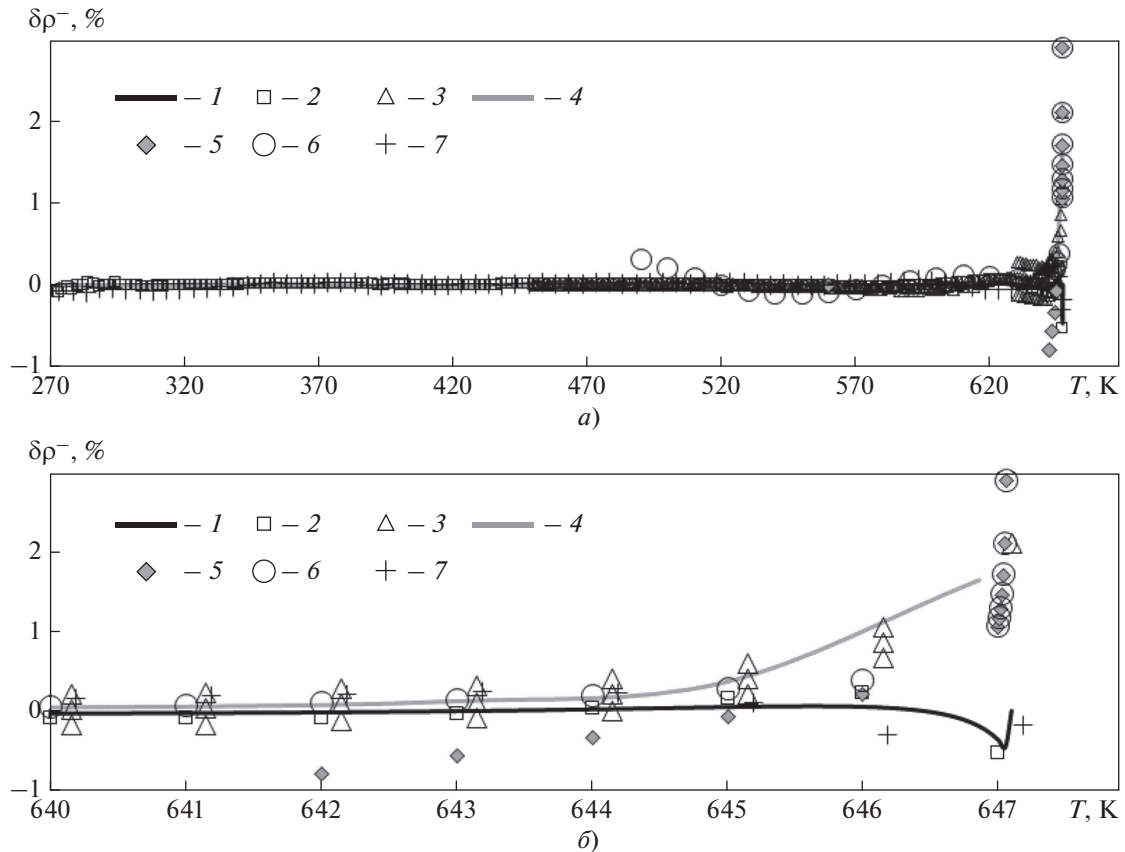


Рис. 3. Относительные отклонения $\delta\rho^-$ литературных значений ρ_e^- от ρ_{calc}^- , рассчитанных по формуле (15), в широком (а) и узком (б) интервалах температур.

1 – отклонения данных, полученных по формуле (2); 2 – табличные данные [1]; 3 – исходные данные, использованные в [14]; 4 – данные, полученные с помощью моделей (5), (6) [14]; 5 – данные, полученные с помощью моделей (5), (6) [5]; 6 – табличные данные [12]; 7 – опытные данные [22]

Рассмотрены отклонения $\delta\rho^+$ и получено, что в области экстраполяции $T = 646.8 - 647.068$ К отклонения $\delta\rho^+$ данных [14] являются отрицательными, т.е. (ρ^+, τ) -данные, соответствующие формулам (5), (6), являются заниженными на 0.3–3.1% (см. рис. 4). Характер отклонений $\delta\rho^+$, $\delta\rho^-$ можно иллюстрировать с помощью бинодали, которая представлена на рис. 5 в координатах

$\Delta\rho^+, T$ и $\Delta\rho^-, T$, где $\Delta\rho^+ = \rho^+/\rho_{cr} - 1$. Так, в области экстраполяции $T = 646.8 - 647.068$ К модели (3) соответствует убывающая функция $\Delta\rho_a^+(T) = D_1\tau^\beta + D_{2\beta}\tau^{2\beta}$ (линия 1), а модели (6) – функция $\Delta\rho_b^+(T)$ (линия 2).

Область между линиями 1 и 2 можно характеризовать функцией $\delta^+(T) = \Delta\rho_b^+ - \Delta\rho_a^+ = (\rho_b^+ - \rho_a^+)/\rho_{cr}$.

Таблица 4. Оценка отклонения опытных значений p_s воды от данных, рассчитанных по (12), (26) и (27)

Источник	n	S, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	RMS, %
[19]	14	0.0152	0.0477	0.0388	0.0403	0.0549
[20]	8	0.00484	0.0114	-0.0111	0.00691	0.0128
[30]	22	0.00485	0.0131	-0.0103	0.0201	0.0222
[21]	26	0.00308	0.0117	0.00448	0.015	0.0154
[31]	38	0.00124	0.0039	0.00165	0.00744	0.00752
[32]	64	0.00286	0.00988	-0.00375	0.0226	0.0227
[22]	84	0.00184	0.0101	-0.006	0.0158	0.0168
[33]	18	0.0011	0.00366	0.00317	0.00333	0.00453
[34]	7	0.000805	0.00172	-0.000795	0.00213	0.00197

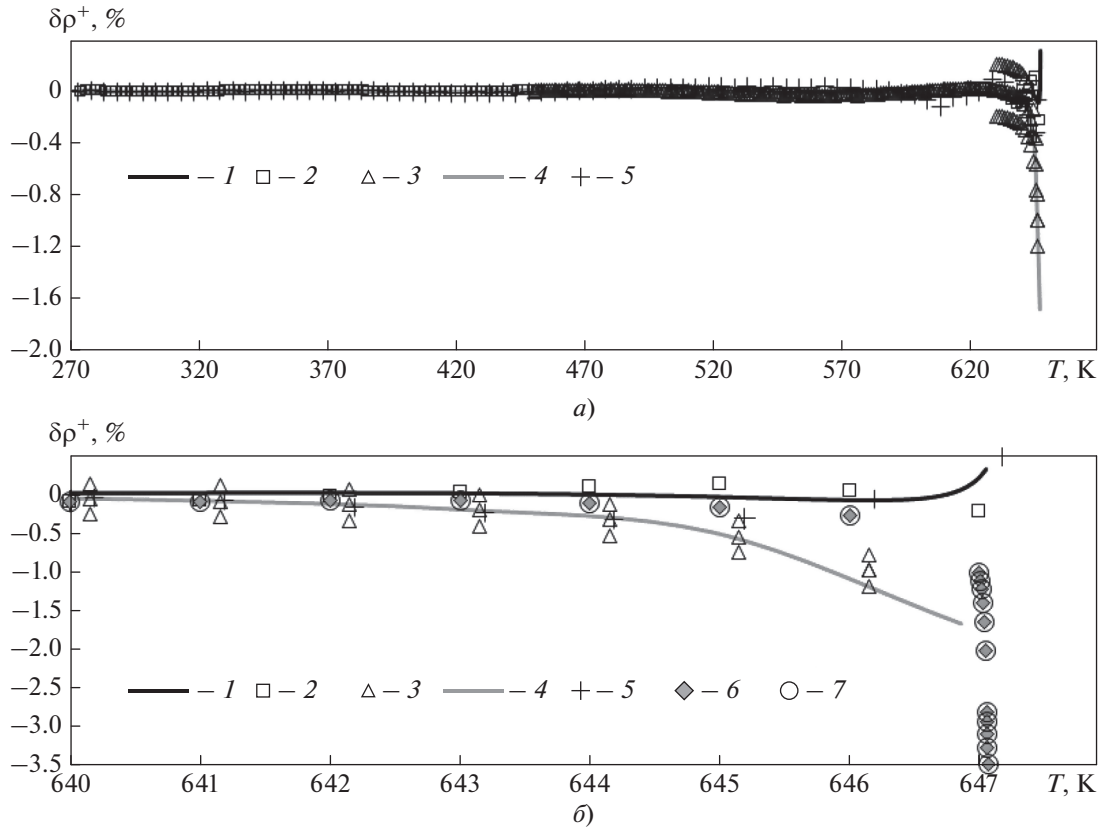


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta\rho^+$ литературных значений ρ_e^+ от значений $\rho_e^+_{calc}$, рассчитанных по формуле (21), в широком (а) и узком (б) интервалах температур.

1 – отклонения данных, полученных по формуле (3); 2 – табличные данные [1]; 3 – исходные данные [14]; 4 – табличные данные [12]; 5 – опытные данные [22]; 6, 7 – данные, полученные с помощью моделей (5), (6) в [5] и [4] соответственно

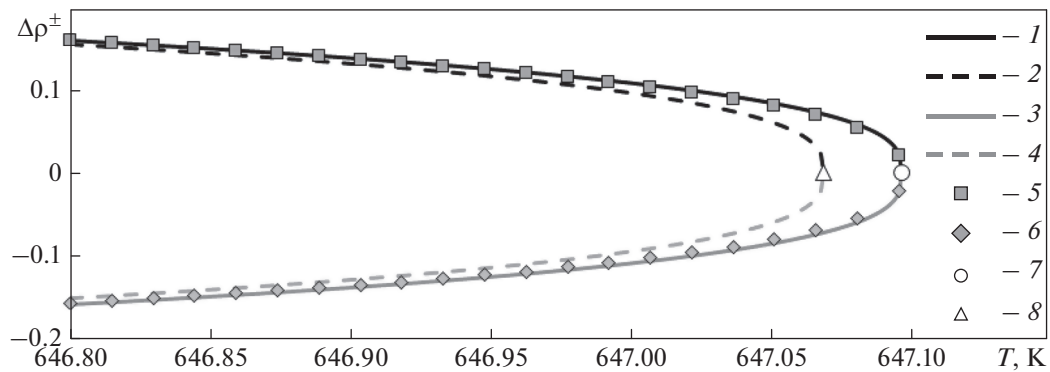


Рис. 5. Бинодаль в координатах $\Delta\rho^+$, T и $\Delta\rho^-$, T .

1 – модель ($\Delta\rho^+$, T), соответствующая (3) [1]; 2 – модель ($\Delta\rho^+$, T), соответствующая (5), (6) [14]; 3 – модель ($\Delta\rho^-$, T), соответствующая (5), (6) [14]; 4 – модель ($\Delta\rho^-$, T), соответствующая (2) [1]; 5 – модель ($\Delta\rho^+$, T), соответствующая (21); 6 – модель ($\Delta\rho^-$, T), соответствующая (15); 7 – $T_{cr} = 647.096$ K [1]; 8 – $T_{cr} = 647.068$ K [14]

Значения $\delta^+(T)$ лежат в интервале от -0.01 до 0.03 . Благодаря близости T_{cr} [1] к T_{cr} [14] в указанной области выполняются приближенные равенства $\rho_{cr} \approx \rho_a^+$, $\delta^+(T) \approx \delta\rho^+$ с погрешностью 10%, т.е. от-

клонения $\delta\rho^+(T)$, представленные линией 5 (см. рис. 4), отражают область $\delta^+(T)$ между линиями 1 и 2. Например, при $T = 647.02$ K выполняются условия $\Delta\rho_a^+ \approx 0.1$, $\delta^+(T) \approx \delta\rho^+ \approx -2\%$. Аналогич-

Таблица 5. Оценка отклонения опытных значений ρ^- воды от данных, рассчитанных по (15), (26) и (27)

Источник	n	S, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	RMS, %
[30]	22	0.0872	0.327	0.321	0.244	0.4
[22]	83	0.0115	0.0511	0.00526	0.105	0.104

Таблица 6. Оценка отклонения опытных значений ρ^+ воды от данных, рассчитанных по (21), (26) и (27)

Источник	n	S, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	RMS, %
[30]	22	0.0006	0.0029	−0.00125	0.0032	0.00339
[35]	33	0.00313	0.0103	−0.000416	0.0147	0.0144
[22]	83	0.00964	0.0382	−0.00729	0.0876	0.0873
[36]	13	0.0543	0.0912	−0.0791	0.178	0.188

ный вывод можно сделать и для газовой ветви бинодали (см. рис. 5): функция $\Delta\rho_b^-(T)$ расположена выше функции $\Delta\rho_a^-$ при температурах $T = 646.8 - 647.068$ К.

Модели среднего диаметра бинодали

Проведено сравнительное исследование, в котором рассматриваются модель d_f , отвечающая уравнениям (15), (21), модель $d_f^{[14]}$, которая сформирована на основе (6) [14], и другие модели. Получены следующие выводы.

Модель $d_f^{[14]}$ удовлетворительно согласуется с $d_f^{[1]}$ (см. рис. 1, 6, линия 4) и располагается ниже модели d_f , рассчитанной на основе (15), (21) (см. рис. 1, 6, линия 1) вблизи критической точки при $T < 644$ К. Как отмечалось ранее, модель $d_f^{[14]}$ содержит комплексы $D_{2\beta}/D_\tau = 0.12796$, $D_{2\beta} = 0.11449$. Индексы $\alpha = 0.1321$, $\beta = 0.34593$, включенные в модель $d_f^{[14]}$, существенно отличаются от $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, которые приняты в СУ и отвечают МТ [28]. Критические параметры $T_{cr} = 647.068$ К, $\rho_{cr} = 321.71$ кг/м³, полученные в [14], являются несколько заниженными по сравнению со значениями, которые приняты в [1, 12] и данной работе. Возможно, это различие привело к тому, что в асимптотической окрестности критической точки модель $d_f^{[14]}$ расположена ниже значений d_f , полученных в данной работе (см. рис. 1, 6, линия 1), при этом выполняется условие $d_f^{[14]} > 0$ при $T < T_{cr}$.

Диаметр d_f , отвечающий уравнениям (15), (21), совпадает с моделью (7), которая соответствует требованиям теории РГ. Для этих моделей характерны следующие признаки:

присутствие линейного компонента $D_\tau\tau$, который отсутствует в $d_f^{[14]}$;

наличие комплексов, которые отвечают условиям $D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.11 < 0$, $D_{2\beta} = 0.1$.

Указанные условия и значение $D_{2\beta}$ хорошо согласуются с соответствующими оценками, приведенными в [10]. Условие $D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.1$ незначительно выходит за границы (8) ($-0.22 \leq \eta \leq -0.14$). Однако надо иметь в виду, что в [10] рассмотрены только четыре вещества и две теоретические модели. Поэтому не исключено, что границы для $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$, $D_{2\beta}/D_\tau$ будут уточняться по мере расширения исследований, выполняемых авторами [10] для других веществ в рамках РГ.

Значения $d_f^{[1]}$, рассчитанные по уравнениям (2), (3), и значения $d_f^{[EoS]}$, полученные с помощью ФУС [1], являются отрицательными в окрестности критической точки (см. рис. 1, линии 2, 3). Численные данные о среднем диаметре, опирающиеся на уравнения (15), (21), удовлетворительно согласуются с моделью (7) в критической области, при этом выполняются неравенства (8), т.е. уравнения (15), (21) соответствуют условию С, сформулированному ранее.

Важно отметить, что сопоставление источников в окрестности тройной точки воды ($T = 273.16 - 283.15$ К) позволило выявить следующие характеристики поведения среднего диаметра. Во-первых, модель d_f , отвечающая уравнениям (15), (21), очень хорошо согласуется с экспериментом [22]. Во-вторых, результаты, относящиеся к моделям $d_f = d_f^{[1]}$ [соответствует уравнениям (2), (3)], $d_f = d_f^{[EoS]}$ (построена на основе ФУС [1]), $d_f = d_f^{[12]}$ (рассчитана в рамках IAPWS-IF97 [12]), расположены заметно ниже экспериментальных данных [22] и удовлетворительно описывают из-

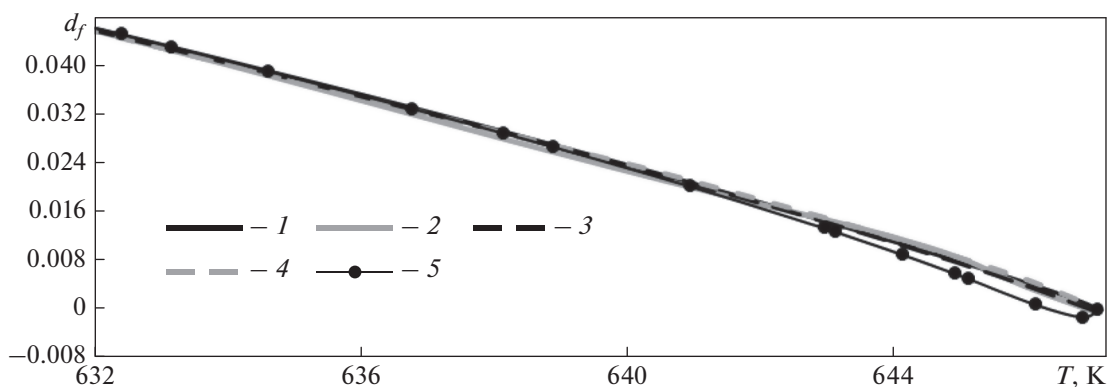


Рис. 6. Модели среднего диаметра.

1 – модель d_f , отвечающая уравнениям (15), (21); 2 – модель $d_f = d_f^{[1]}$, отвечающая уравнениям (2), (3); 3 – модель $d_f = d_f^{[EoS]}$, построенная на основе ФУС [1]; 4 – модель $d_f = d_f^{[14]}$ (6) [14]; 5 – модель $d_f = d_f^{[12]}$, рассчитанная в рамках IAPWS-IF97 [12]

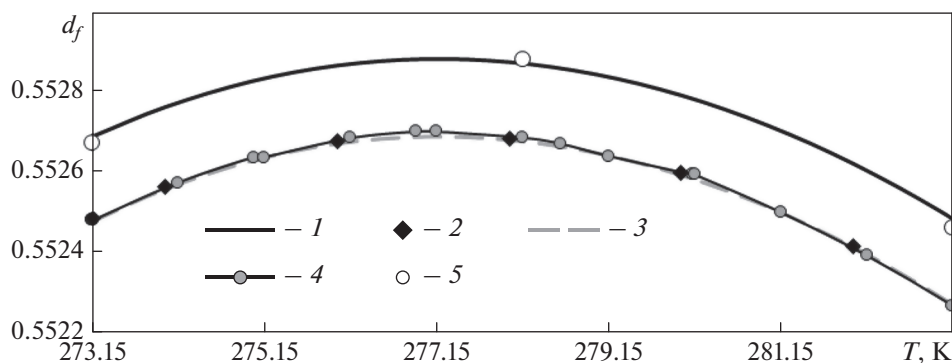


Рис. 7. Средний диаметр в окрестности тройной точки воды.

1 – модель d_f , отвечающая уравнениям (15), (21); 2 – модель $d_f = d_f^{[1]}$, соответствующая уравнениям (2), (3); 3 – модель $d_f = d_f^{[EoS]}$, построенная на основе ФУС [1]; 4 – модель $d_f = d_f^{[12]}$, рассчитанная в рамках IAPWS-IF97 [12]; 5 – $d_f = d_f^{[22]}$ – опытные данные [22]

вестный максимум плотности воды в этой области (рис. 7).

ВЫВОДЫ

1. На основе СУ описан ряд свойств воды, в том числе давление и плотность насыщенного пара, плотность насыщенной жидкости, точность этих результатов соответствует точности известных экспериментальных данных. Новые данные удовлетворительно согласуются с результатами расчетов, в том числе с данными, предложенными Wagner и Pruss (2002). Уравнения, включенные в СУ, описывают свойства воды на линии фазового равновесия в интервале от тройной до критической точки с точностью, которая соответствует точности локальных уравнений Wagner и Pruss.

При этом уравнения, включенные в СУ, отвечают теории РГ.

2. Данные о среднем диаметре, рассчитанные на основе СУ, являются положительными в асимптотической окрестности критической точки. Аналогичные результаты, которые опираются на модели Wagner и Pruss, разработанные на основе как локальных уравнений, так и ФУС, IAPWS-IF97, являются отрицательными вблизи критической точки. В окрестности критической точки выявлено хорошее согласование значений среднего диаметра, рассчитанных по уравнениям, входящим в СУ, с результатами, которые получены при исследовании границы фазового перехода SF_6 Воробьевым и др. (2021), и результатами Wang и др. (2013), вычисленными в рамках РГ для асимметричных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wagner W., Pruss A.** The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2002. V. 31. No. 2. P. 387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
2. **Исследование** границы фазового перехода для C_6F_6 и SF_6 в условиях микрогравитации / В.С. Воробьев, Е.Е. Устюжанин, В.Ф. Очков, В.В. Шишаков, А. Ту Ра Тун, В.А. Рыков, С.В. Рыков // *ТВТ*. 2020. Т. 58. С. 355–364.
3. **Extrapolation** of IAPWS-IF97 data: The saturation pressure of H_2O in the critical region / E.E. Ustyuzhanin, V.F. Ochkov, V.V. Shishakov, A.V. Rykov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 653. No. 1. P. 012109. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/653/1/012109>
4. **Investigation** of gas and liquid densities on the saturation line: some scaling models and numerical data on H_2O example / E.E. Ustyuzhanin, V.F. Ochkov, V.V. Shishakov, V.E. Znamensky, S.V. Rykov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. No. 1. P. 012346. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012346>
5. **Extrapolation** of IAPWS-IF 97 data: The liquid and gas densities on the saturation line near the critical point of H_2O / V.F. Ochkov, V.A. Rykov, S.V. Rykov, E.E. Ustyuzhanin, B.E. Znamensky // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. No. 1. P. 012119. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012119>
6. **Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z.** Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 63. Is. 5. P. 051507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.051507>
7. **Cerdeira C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.** The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid–liquid phase equilibria // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424. No. 4–6. P. 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.044>
8. **Principle** of isomorphism and complete scaling for binary-fluid criticality / J. Wang, C.A. Cerdeirina, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Phys. Rev. E*. 2008. V. 77. P. 031127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031127>
9. **Zhou Z., Cai J., Hu Y.** A self-consistent renormalisation group theory for critical asymmetry of one-component fluids // *Molecular Phys.* 2021. V. 120. P. 1987541. <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1987541>
10. **Improved** renormalization group theory for critical asymmetry of fluids / L. Wang, W. Zhao, L. Wu, L. Li, J. Cai // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. Is. 12. P. 124103. <https://doi.org/10.1063/1.4821599>
11. **Линия** фазового равновесия этана / С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков, М. Нурышева, Б.Х. Курбанов // *Вестник Международ. академии холода*. 2021. № 2. С. 98–104.
12. **Wagner W., Kretzschmar H.-J.** International steam tables. Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97. Springer, 2007.
13. **Александров А.А., Григорьев Б.А.** Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: справ. М: Изд-во МЭИ, 1999.
14. **Comparative** study of scaling models connected with thermodynamic properties of H_2O in the critical region / E.E. Ustyuzhanin, V.F. Ochkov, S.V. Rykov, V.A. Rykov, B.E. Znamensky, A.T. Ya Tun // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. No. 1. P. 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012006>
15. **Городецкий Е.Е., Поднек В.Э.** Новая модель фазовых переходов в жидких кристаллах // *Кристаллография*. 1984. Т. 29. № 6. С. 1054–1065.
16. **Особенности** термодинамического поведения многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость – пар / М.Ю. Беляков, В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов // *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика*. 2010. № 2 (2). С. 22.
17. **Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б.** Фундаментальные уравнения состояния углеводородов в критической области // *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России*. 2010. № 3. С. 52–60.
18. **Скачки** различных термодинамических производных на границе двухфазной области / В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов, Б.А. Григорьев // *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.* 2012. № 3 (11). С. 6–19.
19. **Douslin D.R.** Vapor pressure of water from -2.5 to $20^\circ C$ // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. No. 2. P. 187–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80101-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80101-5)
20. **Volumetric** properties of water in the critical region / H. Hanafusa, T. Tsuchida, M. Araki, H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe // *High Temp.-High Pres.* 1983. V. 15. No. 3. P. 311–320.
21. **PVT** properties and vapor–pressures of ordinary water substance in the critical region / T. Morita, H. Sato, M. Uematsu, K. Watanabe // *Phys. A*. 1989. V. 156. No. 1. P. 436–453. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90133-7](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90133-7)
22. **Osborne N.S., Stimson H.F., Ginnings D.C.** Thermal properties of saturated water and steam // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1939. V. 23. P. 261–270.
23. **Calculation** method of R1234yf phase equilibrium curve within temperature range from 122.6 K to 367.85 K / S.V. Rykov, I.V. Kudryavtseva, A.V. Sverdlov, V.A. Rykov // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2285. P. 030070. <https://doi.org/10.1063/5.0029671>
24. **Метод** моделирования линии фазового равновесия R-245fa / С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, П.В. Попов, М. Нурышева // *Вестник Международ. академии холода*. 2021. № 3. С. 65–74.
25. **Analysis** of the saturation line on the basis of Clapeyron – Clausius and Gibbs – Duhem equations / S.V. Rykov, I.V. Kudryavtseva, V.A. Rykov, E.E. Ustyuzhanin, V.F. Ochkov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. No. 1. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1147/1/012017>
26. **Экспериментальное** определение теплоты парообразования и теплоемкости на линии насыщения фреона-23 / Г.В. Соловьев, Г.И. Суханин, Н.Н. Столяров, Ю.Р. Чашкин // *Холодильная техника*. 1978. № 6. С. 30–33.
27. **Давление** насыщенного пара ряда гидрофторолефинов / С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков, Д.В. Коняев // *Вестник Международ. академии холода*. 2022. № 4. С. 76–83.
28. **Ма III.** Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.

29. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. О значениях критических индексов системы жидкость — газ // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1708–1714.
30. Kell G.S., McLaurin G.E., Whalley E. The PVT properties of water V. The fluid to 1 kbar at 350–500°C and along the saturation line from 150 to 350°C // Philos. Trans. R. Soc., Ser. A. 1985. V. 315. P. 235–246. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0039>
31. The pressure of saturated water vapor in the range 100 degrees to 374 degrees C / N.S. Osborne, H.F. Stimson, E.F. Fiock, D.C. Ginnings // Bur. Stand. J. Res. 1933. V. 10. No. 2. P. 155–188.
32. Osborne N.S., Stimson H.F., Ginnings D.C. Calorimetric determination of the thermodynamic properties of saturated water in both the liquid and gaseous states from 100 to 374°C // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1937. V. 18. No. 4. P. 389–447.
33. Ривкин С.Л., Трояновская Г.В., Ахундов Т.С. Экспериментальное исследование удельных объемов воды по изохорам, близким к критической // ТВТ. 1964. Т. 2. С. 219–229.
34. Stimson H.F. Some precise measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100°C // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1969. V. 73 A. No. 5. P. 493–496.
35. Kell G.S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. No. 1. P. 97–105. <https://doi.org/10.1021/je60064a005>
36. Smith L.B., Keyes F.G. The volume of unit mass of liquid water and their correlation as a function of pressure and temperature. Part III. Stem Research Program // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1934. V. 69. P. 285–314.
37. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
38. Термодинамические свойства хладагента R1233zd(E): методика построения фундаментального уравнения состояния и табулированные данные / В.А. Колобаев, С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, Е.Е. Устюжанин, П.В. Попов, В.А. Рыков, А.Д. Козлов // Измерительная техника. 2022. № 5. С. 22–28.

The Vapor–Liquid Phase Equilibrium Line for Water within the Framework of the Renormalization Group Theory

S. V. Rykov^{a,*}, I. V. Kudryavtseva^a, V. A. Rykov^a, V. F. Ochkov^b, and E. E. Ustyuzhanin^b

^a ITMO University, St. Petersburg, 197101 Russia

^b National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, 111250 Russia

*e-mail: togg1@yandex.ru

Abstract—The article proposes an equation system that includes functions describing the properties at the saturation line (pressure and density of vapor and liquid, saturated vapor pressure derivative, heat of vaporization, etc.). This system satisfies the requirements of the renormalization group theory. The saturation line model included in the equation system is in consistency with the Yang–Yang hypothesis in the critical point neighborhood. For describing the saturated vapor density, the Clausius–Clapeyron equation is involved. In writing the equation system, complexes characterizing the saturation line mean diameter behavior were used. The values of the complexes were selected in accordance with the recommendations suggested by Wang et al. for asymmetrical systems. Within the framework of the proposed water phase equilibrium line model, the critical indices were used, which were calculated on the basis of the critical point scale theory methods. Using the equation system, numerical values of the water property indicators are obtained in the range from the triple point temperature to the critical temperature. The uncertainty of the above-mentioned values is in satisfactory agreement with the uncertainty of the corresponding data on the properties calculated by Wagner and Pruss in the range from the triple point temperature to the critical temperature and the known experimental data. Various models of the saturation line and elasticity curve are compared with each other. It is shown that the proposed equation system conveys the available experimental information on the equilibrium water properties with a smaller uncertainty than the known models do. The information on the diameter calculated on the basis of the equation system in a wide interval of relative temperatures, including the critical point neighborhood, is of interest. The behavior of the mean diameter calculated near the triple point within the framework of different models is discussed.

Keywords: water, saturated vapor pressure, saturation line, mean diameter, Clausius–Clapeyron equation, critical indices, triple point, critical parameters, density, IAPWS-IF97