УДК 536.71

Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов

Д-р техн. наук Рыков А.В., *канд. техн. наук* Кудрявцева И.В.
канд. техн. наук Рыков С.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В статье приведено новое уравнение состояния, удовлетворяющее гипотезе о псевдоспинодальной кривой. Уравнение апробировано на примере описания свойств аргона.
Ключевые слова: псевдоспинодаль, линия псевдокритических точек, уравнение состояния, аргон.

The nonparametric scale equation of state which is not containing differential binomials

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

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 new equation of state, satisfying to a hypothesis about pseudospinodal curve is given. The equation is approved on an example of the description of properties of argon.
Key words: pseudospinodal, line of pseudocritical points, equation of state, argon.

Гипотеза о псевдоспинодали, сформулированная Бенедеком [1] в 1968 г., оказалась плодотворной при построении скейлинговых уравнений состояния в физических переменных плотность-температура. Суть этой гипотезы заключается в том, что поведение ряда теплофизических свойств на критической и околокритических изохорах описывается одними и теми же степенными законами. То есть, если поведение изохорной теплоемкости C_v на критической изохоре вблизи критической точки описывается зависимостью

$$C_v(\rho,T)\big|_{\rho=\rho_c} \sim \left|\frac{T-T_c}{T_c}\right|^{-\alpha}, \tag{1}$$

то и поведение C_v на околокритических изохорах носит аналогичный характер:

$$C_v(\rho,T)\big|_{\rho\neq\rho_c} \sim \left|\frac{T-T_{c_v}(\rho)}{T_c}\right|^{-\alpha}. \tag{2}$$

Здесь T и ρ – абсолютная температура и плотность, соответственно; T_c и ρ – критическая температура и критическая плотность, соответственно; $T = \ _{v}\ \rho$ – уравнение «псевдоспинодальной» кривой.

Аналогичным образом, вблизи критической точки, ведут себя и другие равновесные и неравновесные свойства, такие как изобарная теплоемкость C_p, коэффициент изотермической сжимаемости K_T, коэффициент теплопроводности λ и т. п. Обратим внимание на то, что согласно гипотезе о псевдоспинодали в трактовке Бенедека линии сингулярности для различных теплофизических характеристик могут быть различны:

$$T_{K_T}(\rho) \neq T_{c_v}(\rho) \neq T_{c_p}(\rho). \tag{3}$$

Термин же «псевдоспинодаль» был введен авторами [2] (Chu B. и др., 1969 г.), в предположении о том, что линия точек $T_a(\rho$, вдоль которой , расходятся λ и C_p, а также C_v [3] может совпадать со спинодалью, т.е. линией расходимости K_T.

В работе [4] впервые доказано, что если геометрическое место точек на термодинамической поверхности удовлетворяет условию $\partial \quad \partial \quad _{v} = \ \Leftrightarrow \quad = \infty$, то на этом множестве выполняется равенство $\partial \quad \partial \quad = \ \Leftrightarrow \quad =$. Исключение составляет лишь одна точка на термодинамической поверхности – критическая точка, в которой выполняются соотношения:

$$(\partial T/\partial s)_v = 0 \text{ и } (\partial v/\partial p)_T = \infty. \tag{4}$$

Таким образом, термин «псевдоспинодаль», как определяющий линию расходимости C_v, является некорректным. Поэтому в представляется оправданным, что в настоящее время геометрическое место точек, удовлетворяющее равенствам

$$\left(\partial T/\partial s\right)_{v}=0 \Leftrightarrow \left(\partial v/\partial p\right)_{T}=0 \tag{5}$$

называют линией псевдокритических точек [5], т. к. и в критической точке выполняется первое равенство из (1): $\partial \quad \partial \quad _{v} = \quad$.

В силу того, что гипотеза о псевдоспинодали в трактовке (3) нашла экспериментальное подтверждение (см., например, [6–10]), уравнения состояния, которые удовлетворяют этой гипотезе, относят к физически обоснованным уравнениям состояния [11, 12], в отличие от тех скейлинговых уравнений, которые этой гипотезе не удовлетворяют.

В работах [11, 12] рассмотрено скейлинговое уравнение состояния Гриффитса:

$$\Delta\mu=\Delta\rho\left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}h\left(x\right), \tag{6}$$

в котором масштабная функция химического потенциала $h \ x$ имеет следующий вид:

$$h\left(x\right)=A\left(\left(x+x_1\right)^{\gamma}+C\right), \tag{7}$$

здесь $\Delta\rho=\dfrac{\rho}{\rho_c}-1;$ $x=\tau/\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta};$ $\tau=\dfrac{T}{T_c}-1;$ $\beta \quad \delta$ – критические индексы.

Линия

$$\tau=-q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta} \tag{8}$$

получила название «s–спинодаль» и авторы [11, 12] отождествили её с линией псевдокритических точек. Рассмотрим, насколько обосновано это утверждение.

Термическое уравнение состояния, рассчитанное на основе уравнения (6), с учетом (7) имеет вид [11]:

$$\begin{aligned} p/p_c = {} & 1-k\left(q_p-q\right)^{\gamma}\Delta\rho\left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right)+ \\ & +k\left(\tau+q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\rho+\Delta\rho^2\right)-k\int_0^{\Delta\rho} y\left(\tau+q_p\left|y\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}dy+ \\ & +\left(M-a_p\right)\tau+C_s\tau^{2-\alpha}/\left(2-\alpha\right). \end{aligned} \tag{9}$$

Производная $\partial \quad \partial\rho_{\,T}$, рассчитанная на основе (9) на s –спинодали (8) имеет вид:

$$\left(\partial p/\partial\rho\right)_T = -p_c k\left(q_p - q\right)^{\gamma}\left[\delta\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\left(1+\frac{1}{\delta+1}\Delta\rho\right)+\frac{1}{\delta+1}\Delta\rho\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right]=$$

$$= -p_c k\left(q_p - q\right)^{\gamma}\left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}\left(1+\Delta\rho\right)\neq\infty \quad (10)$$

Следовательно на s –спинодали не выполняются условия (8) и её нельзя отождествлять с линией сингулярности изохорной теплоемкости.

Нельзя отождествлять s –спинодаль и с границей устойчивости однородного состояния вещества – спинодалью, в каждой точке которой должно выполняться равенство:

$$\left(\partial p/\partial\rho\right)_T = 0 \quad (11)$$

Действительно, из (10) непосредственно следует, что неравенство $\left(\partial p/\partial\rho\right)_T \neq 0$ выполняется во всех точках s –спинодали, кроме критической.

Таким образом, в отличие от линии псевдокритических точек (8), псевдоспинодали и термической спинодали (11), s –спинодаль не имеет, как и линия возврата [13], возникающая при описании критической области скейлинговыми уравнениями состояния в параметрической форме [14], ясной физической интерпретации.

Сама процедура поиска параметров уравнения состояния (9) на основе экспериментальной информации о термических данных и изохорной теплоемкости, из-за наличия в структуре уравнения (9) интеграла от дифференциального бинома, является сложной вычислительной задачей.

Вместе с тем, проблема построения непараметрического уравнения состояния в переменных плотность-температура, удовлетворяющего требованиям масштабной теории [15] и описывающую границу устойчивости однородного состояния вещества в соответствии с требованием (11), на основе гипотезы (1), (2), которую в [9, 10] пытались решить на основе масштабной функции (7), впервые решена в [16] на основе метода псевдокритических точек. При этом автор [16] ограничился описанием системы жидкость-газ на основе модели решеточного газа.

Покажем каким образом можно в рамках модели (7) учесть асимметрию кривой сосуществования относительно критической изохоры.

С этой целью рассчитаем на основе (7), используя известное термодинамическое равенств $\mu = \partial\rho \quad \partial\rho$, выражение для свободной энергии Гельмгольца $F \; \rho$. В результате придем к известному масштабному уравнению состояния, на основе которого и будем решать выше сформулированную задачу:

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = |\Delta\rho|^{\delta+1} a_0(x) + \frac{\rho}{p_c} F_0(T) + A_0(T) . \qquad (12)$$

где $a_0 \; x$ – масштабная функция свободной энергии; $F_0 \; T$ и $A_0 \; T$ – аналитические функции температуры:

$$A_0(T) = \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i \quad \text{и} \quad F_0(T) = \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau^i ,$$

где A_i и B_i – постоянные коэффициенты.

Такой выбор исходного уравнения состояния обусловлен тем, что свободная энергия Гельмгольца в переменных плотность-температура, в отличие от химического потенциала, является характеристической функцией. Следовательно, если масштабные функции свободной энергии не будут содержать интегралов, то и остальные термодинамические функции будут иметь простую структуру, удобную для численных расчетов.

Наличие же интеграла от дифференциального бинома в (9) приводит к необходимости вычислять интеграл путем разложения подынтегральной функции по малому параметру $q_p \tau \; \Delta\rho$, что и сделали авторы [11, 12]. В результате полученное таким образом уравнение состояния [11]:

$$p/p_c = 1 - k(q_p - q)^{\gamma} \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} \left(1 + \frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right) +$$

$$+ k\left(\tau + q_p |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} \left(\Delta\rho + \Delta\rho^2\right) - k\tau|\tau|^{\gamma-1} (\Delta\rho)^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta|\Delta\rho|^{1/\beta}}{(1+2\beta)\tau}\right) + \qquad (13)$$

$$+ (M - a_p)\tau ,$$

перестает удовлетворять требованиям масштабной теории. Более того, приводит к расходимости изохорной теплоемкости в каждой точке критической изотермы, что физически не верно.

В (12) масштабная функция свободной энергии задается выражением:

$$a_0(x) = A_{01}(x + x_1)^{2-\alpha} + A_{02}(x + x_2)^{2-\alpha} + B_{03}(x + x_3)^{\gamma} + C_0, \qquad (14)$$

где A_{01}, A_{02}, B_{03} и C_0 – постоянные коэффициенты.

Поскольку построение масштабного уравнения в физических переменных в конечном итоге позволяет построить простое по форме уравнение состояния скейлингового вида, то исследуем каким образом на основе уравнения состояния (12) и масштабной функции (14) можно учесть асимметрию кривой сосуществования и тем самым расширить границы применимости уравнения (12).

Покажем, что для решения поставленной задачи достаточно в формулах (12) и (14) перейти от масштабной переменной x к обобщенной переменной $\tilde{x}$ [17], которая определяется на основе равенства:

$$\tilde{x} \qquad , \qquad (15)$$

где переменная τ связана с уравнением кривой сосуществования равенством

$$T_н(\rho) = T_c(1 - x_0\tau_s). \qquad (16)$$

Здесь параметр x_0 – значение масштабной переменной x на кривой сосуществования в асимптотической окрестности критической точки.

В качестве рабочего вещества, на котором можно апробировать предлагаемую методику выберем аргон для которого имеются надежные экспериментальные данные о линии фазового равновесия, термодинамической поверхности и изохорной теплоемкости в широкой окрестности критической точки [18–21].

Термическое уравнение состояния, рассчитанное на основе (12) с учетом замены масштабной переменной x на $\tilde{x}$ (15) имеет вид:

$$\frac{p}{p_c} = \tau_s^{1-\alpha}\left(\tau_s^{'}h(\tilde{x}) - \tau_s a(\tilde{x})\right) - \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i. \qquad (17)$$

Структуру масштабной функции $a\,\tilde{x}$ (14) выберем в соответствии с рекомендациями [22]:

$$a_0(\tilde{x}) = A\left[a^*\left((\tilde{x}+x_1)^{2-\alpha} - \varepsilon(\tilde{x}+x_2)^{2-\alpha}\right) + b^*(\tilde{x}+x_3)^{\gamma} + c\right], \qquad (18)$$

где x_1 – параметр линии псевдокритических точек (5), положение которой на термодинамической поверхности в рамках предлагаемого подхода определяется уравнением $\tilde{}$; A – постоянная; $\varepsilon =$.

Значения постоянных a^* и b^* определим по методике [23]:

$$a^* = -\frac{k\gamma(\gamma-1)}{2\alpha b^2(2-\alpha)(1-\alpha)(1-\varepsilon)}, \quad b^* = \frac{1}{2k}$$

где

$$b^2 = \frac{\quad}{\delta - \quad - \beta}; \quad k = \left(\quad\right).$$

Постоянная c находится из условия равенства нулю масштабной функции химического потенциала на линии насыщения.

Значения нелинейных параметров x_i в (18) могут быть рассчитаны по методике [24]. В этом случае необходимо иметь информацию только о критических индексах и x_0. Но если в окрестности критической точки есть надежная экспериментальная информация о C_v, то предпочтительнее устанавливать значения x_i в (18) в ходе обработки этой экспериментальной информации при поиске коэффициентов уравнения (14).

Для расчета масштабной переменной $\tilde{}$ воспользуемся системой уравнений [25]:

$$p_н = p_c e^{-\frac{a_0}{t\tau^2}}\left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_4\tau^2 + a_5\tau^3 + a_6\tau^5 + a_7\tau^7\right),$$

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T(dp_н(t)/dt)}, \qquad (19)$$

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c}\left(d_1 + d_2|\tau|^{\beta} + d_3|\tau|^{\beta+\Delta} + d_4|\tau|^{1-\alpha} + d_5\tau^2 + d_6\tau^3 + d_7\tau^4\right),$$

$$\frac{T_н(\rho)}{T_c} = 1 - x_0|\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1|\Delta\rho|^{\delta} + c_2|\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3|\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta}.$$

где a_i, c_i, d_i – постоянные коэффициенты; Δ – неасимптотический критический индекс; $t =$; ρ и ρ – плотность на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения, соответственно.

На основе обработке экспериментальной информации [18–21] найдем значения параметров (19) по методике, приведенной в [25]:

$x_0 = 0{,}3106619960157$; $c_1 = 1{,}431914529566$; $c_2 = -4{,}579497552851$; $c_3 = 3{,}318672067774$; $a_0 = 6{,}6$; $a_1 = \; = 6{,}084838347525$;

$a_2 = -15{,}08625255193$; $a_3 = -3{,}054965902264$; $a_4 = -3{,}740174488012$; $a_5 = 4{,}537955958279$; $a_6 = 30{,}71070895871$; $a_7 = -14{,}71922419157$; $d_2 = 8{,}897242001560$; $d_3 = 37{,}43106378610$; $d_4 = -27{,}71856440760$;

$d_5 = 6{,}770677859830$; $d_6 = 50{,}31433462340$; $d_7 = 65{,}79196250470$;

$T_c = 150{,}66$ K; $p_c = 4{,}8634$ МПа; $\rho = 535{,}1$ кг/м^3.

Критические индексы выбраны в соответствии с [26]: $\alpha = 0{,}11$; $\beta = 0{,}325$; $\gamma = 1{,}24$; $\delta = 4{,}815$. Заметим, что изначально задаются только два критических индекса, а остальные рассчитываются на основе равенств Гриффитса: $2 - \alpha = \beta\delta + \beta$ и $\gamma = \beta\delta - \beta$.

Изохорная теплоемкость в рамках предлагаемого подхода описывается зависимостью:

$$-\frac{\rho T_c^2}{p_c T} C_v(\rho, T) = \tau_s^{-\alpha} a''(\tilde{x}) + \sum_{i=2}^{n_1} i(i-1) A_i \tau^{i-2} + \sum_{i=2}^{n_2} i(i-1) B_i \tau^i , \qquad (20)$$

где

$$a''(\tilde{x}) = A\left[(2-\alpha)(1-\alpha)a\left((\tilde{x}+x_1)^{-\alpha} - \varepsilon(\tilde{x}+x_2)^{-\alpha}\right) - \gamma(\gamma-1)b(\tilde{x}+x_3)^{\gamma-2}\right].$$

Поиск коэффициентов уравнения состояния проводился на основе описания экспериментальных $p - \rho -$ –данных [18], давления на линии упругости аргона и опытных данных о C_v в широкой окрестности критической точки [19, 20] путем минимизации функционала:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_p} \left[Q_{pj} \left(p_j^{расч} - p_j^{эксп} \right) \right]^2 + \sum_{j=1}^{N_{pн}} \left[Q_{p_н j} \left(p_{нj}^{расч} - p_{нj}^{эксп} \right) \right]^2 + \qquad (21)$$

$$+\sum_{j=1}^{N_v}\left[Q_{vj}\left(C_{vj}^{расч}-C_{vj}^{эксп}\right)\right]^2,$$

где Q_{pj}, Q_{c_v}, $Q_{p_н j}$ – весовые функции j-ой точки из массива опытных данных $p-\rho-$, C_v и $p_н-\rho$ – .

В результате получены следующие значения параметров (12):

$A_2=9{,}5150545208853$; $B_2=-3{,}8863128838786$; $B_2=7{,}7010916413610$;

$B_2=-35{,}450852545335$; $B_2=81{,}138887885931$; $A=14{,}067951279124$;

$x_1=0{,}5460$; $x_2=1{,}067$; $x_3=0{,}6580$.

Рабочая область уравнения (1) с обобщенной масштабной переменной при описании давления и плотности насыщенной жидкости, как видно из рис. 1–3 составила $- \quad \le\tau\le$.

Предложенное в работе масштабное уравнение можно эффективно использовать для построения фундаментальных уравнений состояния чистых веществ. Этот вывод основан на том, что уравнение состояния (12), построенное на основе модели решеточного газа, т.е. не учитывающее асимметрию жидкости относительно критической изохоры, нашло широкое применение при разработке единых уравнений состояния и расчете таблиц термодинамических свойств технически важных веществ в широкой области состояний, включая критическую и метастабильную области [27–29]. Дальнейшее совершенствование предлагаемого метода описания широкой окрестности критической точки связаны с включением в структуру свободной энергии (12) неасиптотических членов [30–37] и выбором опорных кривых в соответствии с рекомендациями [38–42]. Результаты работы могут быть использованы при подготовке курсов дистанционного обучения [43, 44].

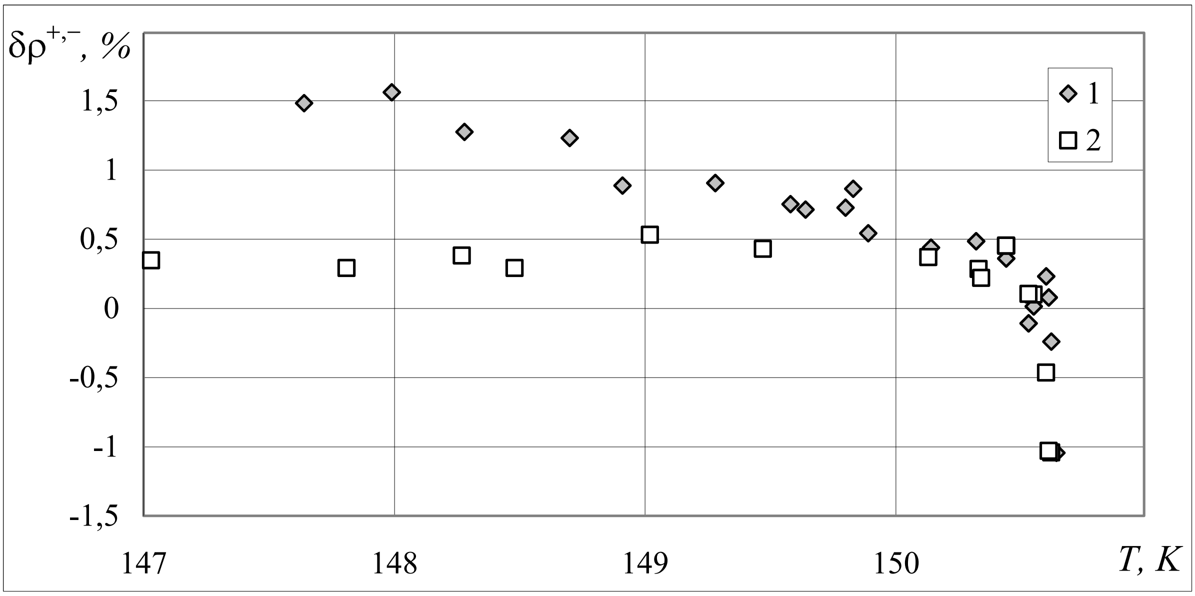


Рис. 1. Отклонения значений плотности ρ и ρ, рассчитанных по уравнению (17), от данных [19, 20]: 1 – ρ < ρ; 2 – ρ > ρ.

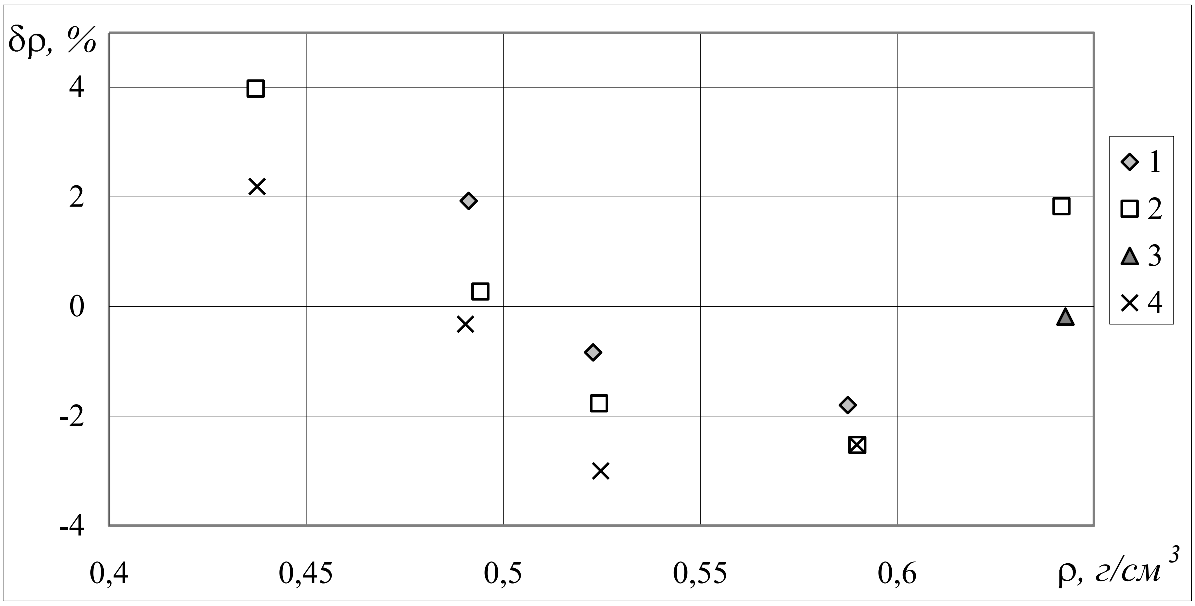
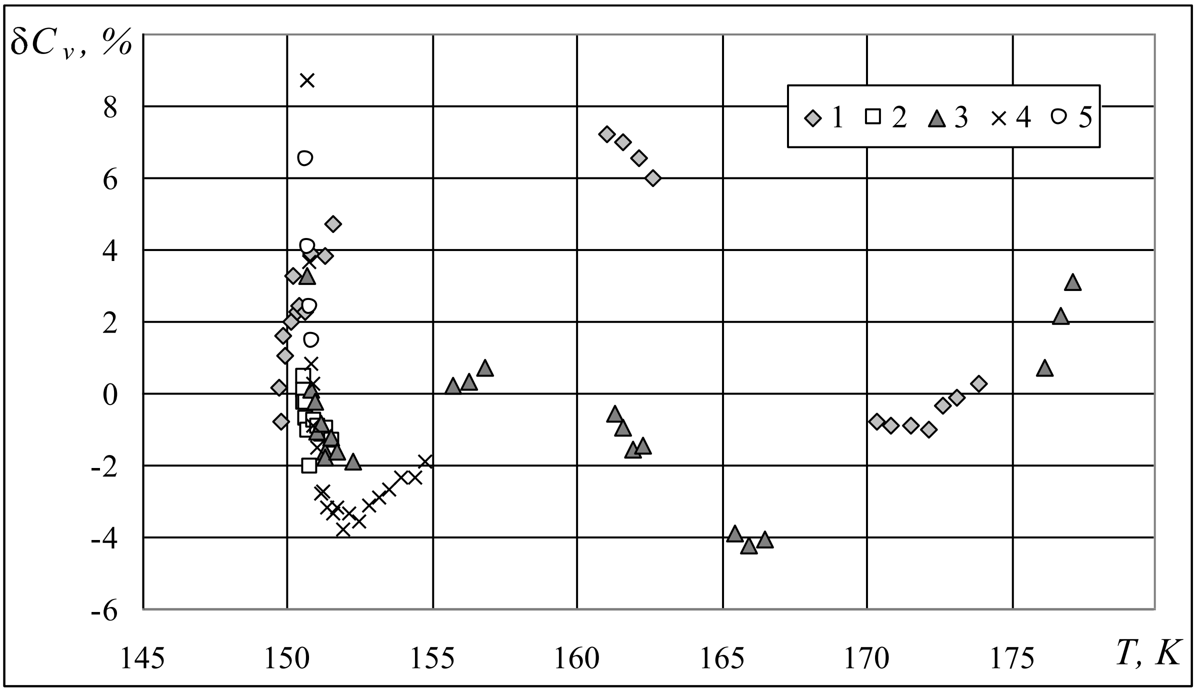


Рис. 2. Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (17), от опытных данных [18]. Изотермы: 1 – 158,15 К; 2 – 153,15 К; 3 – 150,65 К; 4 – 151,65 К.



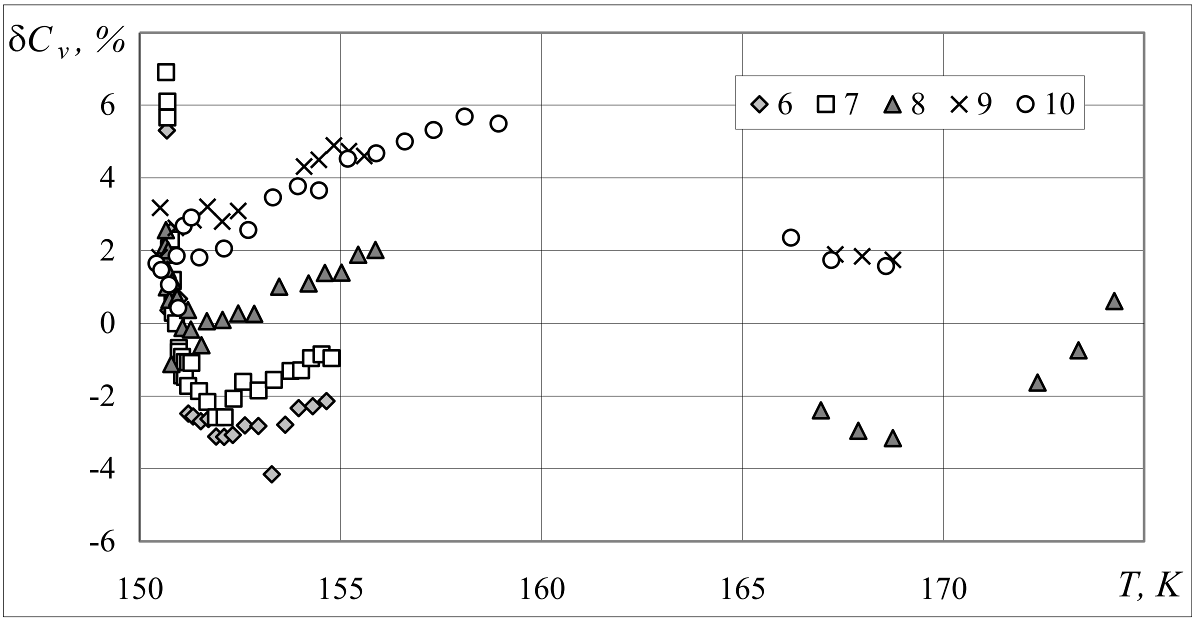


Рис. 3. Отклонения значений изохорной теплоемкости, рассчитанных соответственно по уравнению состояния (20) от опытных данных [19, 20]: 1 – 374,3 кг/м^3; 2 – 457,6 кг/м^3; 3 – 473,6 кг/м^3; 4 – 497,3 кг/м^3; 5 – 534,4 кг/м^3; 6 – 541,9 кг/м^3; 7 – 565,5 кг/м^3; 8 – 604,4 кг/м^3; 9 – 632,2 кг/м^3; 10 – 647,7 кг/м^3.

Список литературы:

1. 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.

2. Chu B., Schoenes F.J., Fisher M.E. Light scattering and pseudospinodal curves: the isobutyric-asid-water system in the critical region // Phys. Rev. 1969. V. 185. № 1. P. 219–226.

3. Schofield P, Litster I.D., Ho I.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23, № 19. P. 1098–1102.

4. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $(\partial T/\partial S)_v = 0$ и $(\partial V/\partial p)_T = 0$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905–2906.

5. Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a // Дис. на соискание уч.ст. докт. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2000. – 456 с.

6. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Особенности поведения изохорной теплоемкости чистых веществ вблизи критической точки жидкость-пар и «псевдоспинодальная» гипотеза // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов. 1985. Вып. 22.

7. Байдаков В.Г. Теплофизические свойства перегретых жидкостей // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд-во ИВТАН. 1987. № 3 (65). – 94 с.

8. Izumi Y., Miyake Y. Pseudospinodal curves and scaling of the shearviscosity of binary mixtures in critical region // Phys. Rev. A. 1977. V. 16. № 5. P. 2120–2125.

9. Saito Y. Pseudocritical phenomena near the spinodal point // Progr. Theor. Phys. 1978. V. 59. № 2. P. 375–385.

10. Sorensen C.M., Semon M.D. Scaling equation of state derived from the pseudospinodal // Phys. Rev. (A) 1980. V. 21. № 1. P. 340–346.

11. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Описание поведения SF в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. Вып. 6. С. 781–791.

12. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания термодинамических свойств He4 в критической области // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. Вып. 1 (7). С. 162–165.

13. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд-во ИВТАН. 1992. № 1 (93). – 78 с.

14. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состояния // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 5. С. 1034.

15. Ма Ш. Современная теория критических явлений. – М.: Мир. 1980. – 298 с.

16. Рыков В.А. Уравнение спинодальной кривой для асимптотической окрестности критической точки // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2603–2605.

17. Рыков В.А. Метод расчета ρ-Т параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50. № 4. С. 675–676.

18. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compassibility isotherms of argon at temperature between –25°C and –155 °C, and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // Physica. 1958. V. 24, № 8. P. 659–671.

19. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Результаты эксперементального исследования теплоемкости C_v аргона водноafазной и двухфазной областях // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов. 1978. Вып. 12. – С. 86–106.

20. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости аргона в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую точку // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов. 1975. Вып. 8. – С. 237–245.

21. 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.

22. 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.

23. Рыков В. А., Рыкова В. И. Единое уравнение состояния хладагента R23 в диапазоне от 170 до 470 К и до 20 МПа // Известия СПбГУНиПТ. 2002. № 1. С. 16–21.

24. 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.

25. 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, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.processes.ihbt.ifmo.ru/

26. Лысенков В.Ф., Яковлева М.В. Асимптотические критические индексы. Обзор экспериментальных данных // Инженерно-физический журнал. 1990. Т. 59, № 64. С. 1029.

27. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R-218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160…470 К и давлений 0,001…70 МПа // ГСССД 211-05. Деп. в ФГУП “Стандартинформ” 08.12.2005 г., № 813-05 кк.

28. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R23. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 235…460 К и давлений 0,01…25 МПа // ГСССД 214-06. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.06.2006 г., № 816-06 кк.

29. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Аммиак. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 196–606 К и давлений 0,001–100 МПа // ГСССД 227-2008. Деп. в ФГУП Стандартинформ 15.05.2008 г., № 837-2008 кк.

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, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/

31. 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.

32. 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, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/

33. 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.

34. 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.

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

36. 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 ВИНИТИ 23.06.06. № 833-В2006.

37. Кудрявцева И.В. и др. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.processes.ihbt.ifmo.ru/

38. 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.

39. 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.

40. 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.

41. Кудрявцева И.В. и др. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/

42. Рыков А.В. и др. Уравнение линии насыщения, удовлетворяющее модифицированному правилу криволинейного диаметра / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/

43. 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, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://www.processes.ihbt.ifmo.ru/

44. 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.