

УДК:536.71

Термическое уравнение состояния реальных газов для широкой области параметров состояния, включая критическую область*

Каплун А.Б., Кидяров Б.И., Мешалкин А.Б., Шишкин А.В.

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

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

С использованием ранее полученных уравнений состояния реального газа и сформулированных авторами условий и ограничений на форму (структуру) уравнения состояния проведен расчет фактора сжимаемости в широкой области параметров, включая критическую область. Установлено, что максимальные отклонения рассчитанных значений фактора сжимаемости этими аналитическими уравнениями от экспериментальных (табличных) имеют место именно в критической области. В исходные уравнения введена соответствующая поправка и получено аналитическое уравнение, с высокой точностью описывающее экспериментальные данные в широкой области параметров состояния реального газа, включая критическую область. На примере анализа высокоточных экспериментальных данных по термическим свойствам гелия в критической области показано, что предложенное аналитическое уравнение описывает эти данные не хуже, чем уравнения флуктуационной теории (скейлинг). Показано, что предложенное уравнение удовлетворяет классическим условиям в критической точке.

Ключевые слова: Уравнение состояния, фактор сжимаемости, критическая область, теплоемкость, диоксид углерода, гелий-4.

ВВЕДЕНИЕ

Очевидно, что правильное уравнение состояния (УС) должно удовлетворять ряду физически обоснованных условий и ограничений, как в устойчивой, так и в метастабильной области состояний. Только в этом случае можно надеяться на то, что расчет термодинамических функций в широкой области параметров состояния и экстраполяция за пределы экспериментально изученного участка приведут к правильным результатам.

Кроме общеизвестных требований и ограничений, таких как возможность перехода к УС идеального газа и к УС разреженного газа со вторым вириальным коэффициентом, выполнение классических условий в критической точке, возможность расчета (хотя бы качественно) калорических характеристик по термическим данным, авторами настоящей работы были найдены некоторые дополнительные условия, которым должно удовлетворять уравнение состояния в устойчивой и метастабильной области состояний.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №07-08-00073а) и Фонда содействия отечественной науке.

ТЕОРИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. В работах [1,2] в рамках строгих дифференциальных уравнений термодинамики показано, что изохорная теплоемкость на всей термодинамической поверхности, включая область метастабильных и лабильных состояний (при гипотетическом непрерывном фазовом переходе), остается конечной и положительной величиной. Показано также, что ряд термодинамических характеристик, таких как фактор сжимаемости, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие, в области, ограниченной линией сосуществования, не имеют особенностей при гипотетическом непрерывном фазовом переходе жидкость–пар (в переменных T — температура, V — объем).

2. В работах [3–5] установлена предпочтительная структура уравнения состояния однокомпонентного вещества. Показано, что фактор сжимаемости однокомпонентного вещества в качестве одного из слагаемых должен содержать функцию только одной переменной, а именно функцию объема (или плотности). Путем анализа опытных (табличных) данных для этой функции предложены различные аппроксимации. Если следовать идеям Ван дер Ваальса, то его модифицированное уравнение будет иметь вид

$$Z = 1 + \frac{c}{V-b} - \frac{a}{VRT}, \quad (1)$$

где $Z = PV/RT$ — фактор сжимаемости, R — газовая постоянная, T — температура, V — объем, a , b и c — эмпирические константы. Это уравнение описывает опытные (табличные) термические данные большого числа нормальных веществ в широком интервале параметров состояния в 5–10 раз лучше, чем исходное уравнение состояния Ван дер Ваальса

$$Z = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{VRT}.$$

Как видно из уравнения (1), второе слагаемое представляет собой высокотемпературную асимптотику фактора сжимаемости $Z(T, V)$. Физический смысл константы c в этом слагаемом пока не установлен.

На рис. 1 показаны результаты расчета по уравнению (1) давления диоксида углерода в зависимости от температуры и плотности.

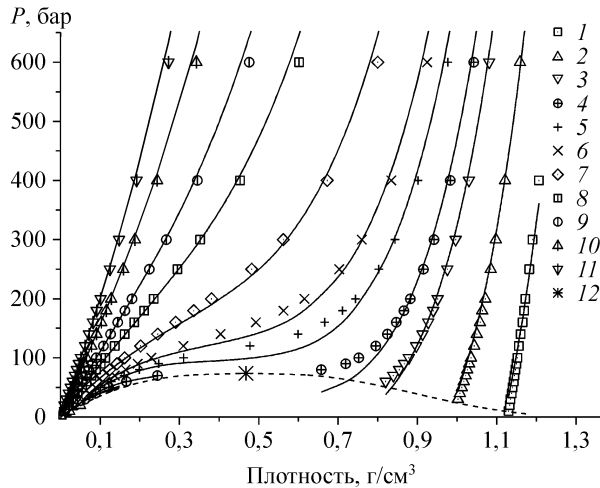


Рис. 1. Давление для диоксида углерода. Символы — табличные данные из работы [18], линии — расчет по уравнению (1).
Температура — 230 (1), 260 (2), 290 (3), 305 (4), 330 (5), 350 (6), 400 (7), 500 (8), 600 (9), 800 (10), 1000 (11) К, критическая точка (12).

3. В работах [6, 7] предложен модифицированный ступенчатый сферически симметричный потенциал межмолекулярного взаимодействия. Этот потенциал представляет собой суперпозицию потенциала твердых сфер, потенциального барьера, прямоугольной потенциальной ямы, потенциала Лондона, и для полярных молекул добавляется потенциал Кeesома. С помощью этого потенциала в [6–8] получены уравнения для второго вириального коэффициента $B(T)$ неполярных и полярных газов, которые описывают табличные данные по ВВК ряда веществ, включая гелий и воду, во всем изученном интервале температур в пределах погрешности исходных данных. Проведя соответствующие вычисления, получим (для неполярных газов)

$$B(T) = \frac{A}{T} - \left[c_2 \left(e^{-\beta/kT} - 1 \right) + c_1 \left(e^{\varepsilon/kT} - 1 \right) - b \right]. \quad (2)$$

Учитывая, что при температуре Бойля $B(T_B) = 0$, получим:
для неполярных газов

$$B(T) = \frac{T_B}{T} \left[c_2 \left(e^{-\beta/kT_B} - 1 \right) + c_1 \left(e^{\varepsilon/kT_B} - 1 \right) - b \right] - \left[c_2 \left(e^{-\beta/kT} - 1 \right) + c_1 \left(e^{\varepsilon/kT} - 1 \right) - b \right], \quad (3)$$

а для полярных —

$$B(T) = \frac{T_B^2}{T^2} \left[c_2 \left(e^{-\beta/kT_B} - 1 \right) + c_1 \left(e^{\varepsilon/kT_B} - 1 \right) - b \right] - \left[c_2 \left(e^{-\beta/kT} - 1 \right) + c_1 \left(e^{\varepsilon/kT} - 1 \right) - b \right]. \quad (4)$$

Здесь T_B — температура Бойля, k — константа Больцмана, c_1 , c_2 , β , ε , b — подгонные константы, отражающие ширину и высоту потенциального барьера и глубину потенциальной ямы.

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты расчета по уравнению (3) второго вириального коэффициента гелия, имеющего самый большой относительный температурный интервал исследования [9].

4. Для получения уравнения состояния реальных газов, описывающего термодинамические свойства веществ в широком интервале параметров состояния с точностью, близкой к точности эксперимента (за исключением, естественно,

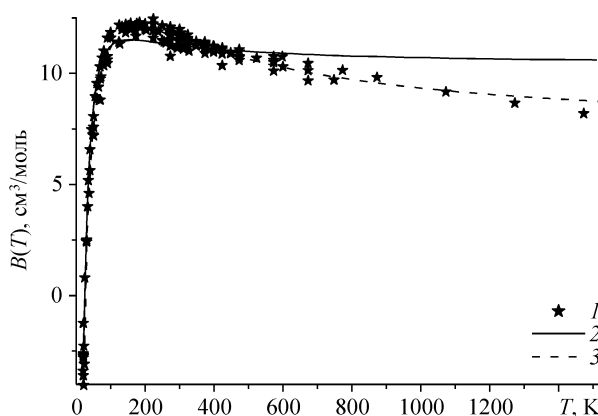


Рис. 2. Второй вириальный коэффициент для гелия.

1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по вириальному уравнению [16], 3 — расчет по уравнению (3).

критической области), использовалась идея из работы [10] о возможности представления фактора сжимаемости в виде суммы, каждое слагаемое которой представляет собой произведение функции температуры на функцию плотности (объема). Как показали расчеты, в качестве температурной функции оказалось возможным (и достаточным) использовать второй вириальный коэффициент — формулы (2), (3) для неполярных газов и формулы (2), (4) для полярных газов. В этом случае уравнение состояния реального газа неполярных веществ будет иметь вид [11]

$$Z(\omega, \tau) = 1 - c_1(e^{-1/\tau} - 1)\omega - c_2(e^{-1/\tau} - 1)^2\omega^2 - c_3(e^{1/\tau} - 1)\omega\varphi(\omega) - \frac{c_4}{\tau}\omega + \frac{c_5}{\tau}\omega\varphi(\omega) + c_6\omega e^{c_7\omega}, \quad (5)$$

где, как показал анализ опытных данных по термическим свойствам широкого круга нормальных веществ, функция $\varphi(\omega)$ равна

$$\varphi(\omega) = 1 - 2\omega + 3\left(\frac{1}{2} - Z_c\right)\omega^2 + 4\left(Z_c - \frac{1}{6} - Z_c^2\right)\omega^3 - c_0\omega^5. \quad (6)$$

Здесь $c_0 \dots c_7$ — подгоночные коэффициенты, Z_c — фактор сжимаемости в критической точке, $\omega = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность, $\tau = T/T_c$ — приведенная температура.

При выводе уравнений (5) и (6) учтены соображения, изложенные выше в пп. 1 и 2.

Как показали наши расчеты, уравнение (5) совместно с (6) описывает экспериментальные (табличные) данные ряда веществ при температурах до 1000 К, давлениях до 100 МПа и плотностях до 1,5 ρ_c с погрешностью, близкой к экспериментальной, естественно, за исключением критической области. На рис. 3 в качестве примера приведены результаты расчета плотности диоксида углерода по уравнению (5).

С помощью дифференциальных уравнений термодинамики из (5) получены уравнения для описания калорических свойств веществ — энтальпии, энтропии и др. Как показали расчеты, полученные уравнения позволяют рассчитывать калорические свойства веществ, такие как энтальпия и энтропия, в пределах погрешности экспериментальных (табличных) данных без привлечения каких-либо калорических данных реального газа [5, 11]. Аналогичные результаты могут быть получены и для полярных газов, таких как вода и аммиак.

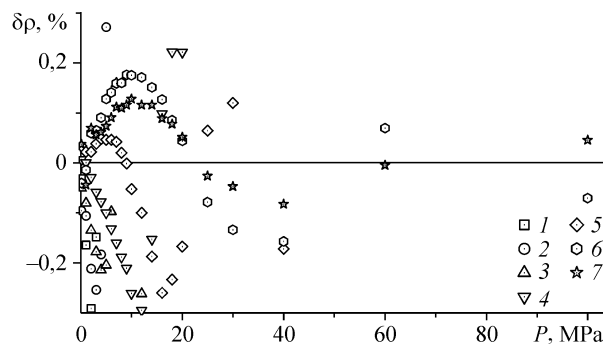


Рис. 3. Отклонения рассчитанных по уравнению (5) значений плотности от табличных данных для диоксида углерода [18].

Температура 280 (1), 300 (2), 320 (3), 350 (4), 400 (5), 600 (6), 1000 (7) К.

5. Как уже упоминалось выше, предложенные аналитические уравнения не описывают опытные данные по термическим свойствам веществ в критической области состояний. Эту область состояний описывают в литературе с помощью уравнений флуктуационной теории фазовых переходов (скейлинг, см., например, [12]). Обычно эту область состояний описывают в параметрических переменных, что, естественно, неудобно для практического использования. Одной из наиболее удачных работ, описывающих критическую область в физических переменных, на взгляд авторов статьи, является работа [13]. В частности, в ней с помощью полученных уравнений описываются прецизионные экспериментальные данные по термическим свойствам гелия [14] в критической области. Эти же экспериментальные PVT данные мы попытались описать с помощью уравнения (5). Установлено, что в критической области происходят систематические отклонения экспериментальных данных [14] от рассчитанных по уравнению (5) значений, полученных с использованием массива данных [15] в широкой области параметров состояния. Причем, как и следовало ожидать, максимальные расхождения имеют место именно в окрестности критической точки. Проведен поиск аппроксимаций для этих отклонений. Как показало сопоставление альтернативных соотношений для описания систематических отклонений опытных данных от полученных в помощью уравнения (5), наилучшая (из числа апробированных) аппроксимация опытных данных достигается при использовании для описания этих отклонений в критической области функции вида

$$\delta Z = \omega^n \exp(-\alpha\omega) \tau^m \exp(-\beta\tau). \quad (7)$$

В приведенных переменных критическая точка имеет координаты $\omega = 1$, $\tau = 1$, а функция (7) — экстремум в этой точке при $n = \alpha$ и $m = \beta$.

Как показали расчеты, наилучшее описание опытных данных по термическим свойствам гелия в критической области достигается при $n = \alpha = 3$ в плотностной функции и $m = \beta = 3$ — в температурной функции.

Таким образом, уравнение для расчета термических свойств реального газа в широкой области параметров состояния, включая критическую область (регулярная часть), имеет вид

$$Z(\omega, \tau) = 1 - c_1 \left(e^{-\frac{1}{\tau}} - 1 \right) \omega - c_2 \tau^3 \omega^3 e^{-3\omega} e^{-3\tau} - \\ - c_3 \left(e^{\frac{1}{\tau}} - 1 \right) \omega \varphi(\omega) - \frac{c_4}{\tau} \omega + \frac{c_5}{\tau} \omega \varphi(\omega) + c_6 \omega e^{c_7 \omega}, \quad (8)$$

где $\varphi(\omega)$ определено по уравнению (6).

Как показали расчеты (рис. 4), уравнение (8) хорошо описывает экспериментальные данные работы [14] во всем диапазоне, в котором проведен эксперимент по приведенным плотностям ρ/ρ_C от 0,377 до 1,5. Значения восьми коэффициентов уравнения (8) равны: $c_0 = -0,0701986$, $c_1 = 0,6075763$, $c_2 = 43,67959$, $c_3 = 0,3441321$, $c_4 = 1,359557$, $c_5 = 0,2620629$, $c_6 = 0,2256688$, $c_7 = 0,2414477$; $T_C = 5,1986$, $\rho_C = 69,56 \text{ кг/м}^3$. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных по (8) значений давления от экспериментальных данных [14] составляет 0,15 %, что даже несколько меньше 0,18 % в работе [13]. Как уже упоминалось, в этой работе описание экспериментальных данных проведено с помощью полученных авторами уравнений флуктуационной теории (скейлинг), записанных в непараметрических физических переменных.

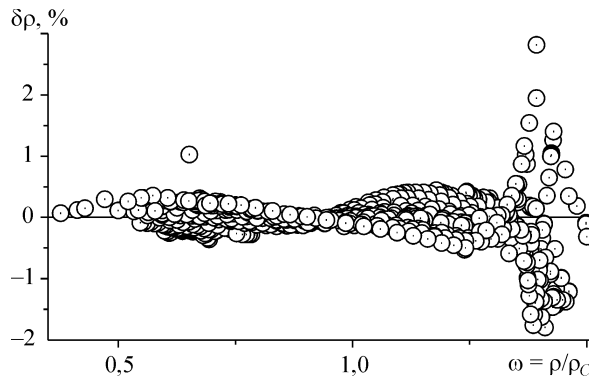


Рис. 4. Отклонения рассчитанных по (8) значений плотности от экспериментальных данных [14] для гелия.

Как известно, “правильное” аналитическое уравнение состояния жидкость–пар в критической точке должно удовлетворять трем условиям:

$$P(V_C, T_C)^{\text{calc}} = P(V_C, T_C)^{\text{exp}}, \quad (9)$$

$$(\partial P / \partial V)_C = 0, \quad (10)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_C = 0. \quad (11)$$

В литературе имеются немногочисленные работы, в которых делается попытка получения аналитических уравнений состояния (см., напр., [15]), удовлетворяющих условиям (9)–(11). Даже уравнения состояния, предназначенные для расчета табличных справочных данных по теплофизическим свойствам веществ (см., например, серию монографий “Издательства стандартов”, подготовленную коллективом авторов под руководством В.В. Сычева, а также [16]) условиям (9)–(11) не удовлетворяют.

Нами проведена проверка, выполняются ли эти условия в уравнении (8). При этом, во-первых, необходимо установить, совместимы ли эти три условия в критической точке, и, во-вторых, не приводит ли наложение этих условий на уравнение (8) к резкому ухудшению описания экспериментальных (табличных) данных. На критической изотерме уравнение (8) имеет вид

$$Z(\omega, 1) = 1 - c_1(e^{-1} - 1)\omega - c_2\omega^3 e^{-3\omega} e^{-3} - \\ - c_3(e^1 - 1)\omega\varphi(\omega) - c_4\omega + c_5\omega\varphi(\omega) + c_6\omega e^{c_7\omega}.$$

При наложении всех трех условий (9)–(11) на уравнение (8) из него исключаются 3 эмпирических подгоночных коэффициента, которые выражаются через оставшиеся 5 коэффициентов:

$$c_4 = \left(\varphi(1) + \frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} \right) \left[c_5 - c_3(e-1) \right] - c_1(e^{-1} - 1) + \\ + \left[10Z_C - 3 - \left(\frac{\partial^2 \varphi(1)}{\partial \omega^2} - \frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} \right) \left[c_5 - c_3(e-1) \right] \right] \frac{1 + c_7}{c_7^2 - c_7} + Z_C,$$

$$c_2 = \left\{ \frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} [c_5 - c_3(e-1)] - 1 + \left[10Z_c - 3 - \left(\frac{\partial^2 \varphi(1)}{\partial \omega^2} - \frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} \right) [c_5 - c_3(e-1)] \right] \frac{1}{c_7 - 1} + 2Z_c \right\} e^6, \quad (12)$$

$$c_6 = \left\{ 10Z_c - 3 - \left(\frac{\partial^2 \varphi(1)}{\partial \omega^2} - \frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} \right) [c_5 - c_3(e-1)] \right\} \frac{e^{-c_7}}{c_7^2 - c_7},$$

где

$$\varphi(1) = Z_c - \frac{1}{6} - 4Z_c^2 - c_0,$$

$$\frac{\partial \varphi(1)}{\partial \omega} = 6Z_c - 1 - 12Z_c^2 - 5c_0,$$

$$\frac{\partial^2 \varphi(1)}{\partial \omega^2} = 18Z_c - 1 - 24Z_c^2 - 20c_0.$$

Уравнение (8) с учетом (12) содержит пять индивидуальных для каждого вещества эмпирических коэффициентов. Обработка экспериментальных данных [14] по гелию уравнением (8) с учетом (12) (с пятью подгоночными параметрами) методом наименьших квадратов дает следующие результаты: $c_0 = -0,1374121$, $c_1 = 2,128425$, $c_3 = 1,337069 \cdot 10^{-2}$, $c_5 = -0,4177586$, $c_7 = 2,620278$. При этом расхождения между экспериментальными [14] и рассчитанными по уравнениям (8) и (12) данными заметно возросли по сравнению с расчетом по 8-параметрическому уравнению (8) и достигли по давлению $\sigma = 0,33$ %. Однако расхождения между рассчитанными по 5-параметрическому уравнению (8) с учетом (12) и экспериментальными [14] данными незначительно превышают погрешность эксперимента в [14], и поэтому можно считать, что в уравнении (8) выполняются классические критические условия (9)–(11).

Хотя в имеющихся к настоящему времени в таблицах термодинамических свойств гелия [16] привязка интерполяционных уравнений к критической точке отсутствует, мы попытались обработать с помощью 8-параметрического уравнения (8) данные по термическим свойствам гелия в широком интервале параметров состояния: по температуре — до 500 К, по давлению — до 50 МПа и по плотности до $1,5 \rho_c$. В расчетах использованы критические параметры, приведенные в [16], которые несколько отличаются от данных [13, 14]. В этом случае расхождение между рассчитанными и табличными [16] данными во всем указанном выше диапазоне параметров составило по давлению $\sigma = 1,1$ %. Если произвести интерполяцию с помощью полученного уравнения на интервал параметров [14], то расхождение между рассчитанными по этому уравнению (с коэффициентами, найденными по массиву данных [16]) и экспериментальными данными [14] составило $\sigma = 0,19$ % по давлению.

Если же включить в массив данных [16] для расчета по уравнению (8) экспериментальные данные [14], то среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений давления от исходных значений работы [14] составляет $\sigma = 0,18$ % и достигает $\sigma = 1,2$ % для данных [16]. Коэффициенты уравнения (8) для гелия при совместной

обработке данных работ [14] и [16] равны: $c_0 = -0,06666946$, $c_1 = 0,3448634$, $c_2 = 33,00785$, $c_3 = 0,282241$, $c_4 = 1,216381$, $c_5 = 0,1875328$, $c_6 = 0,1963072$, $c_7 = 0,4055076$. Как показал анализ, некоторое возрастание среднеквадратичного отклонения в этом случае обусловлено несогласованностью данных в [14] и [16].

Была произведена проверка экстраполяционных возможностей 8-параметрического уравнения (8). С использованием 8 констант, полученных при обработке данных [14] (их значения приведены выше), проводилась экстраполяция за пределы анализируемого участка: по температурам — до 500 К, по давлениям — до 50 МПа и по плотностям — до $1,5 \rho_c$, и рассчитанные значения сопоставлялись с данными [16] (рис. 5). В этом случае средне квадратичное отклонение экстраполированных значений давления от табличных [16] составило $\sigma = 1,3 \%$, что, в основном, незначительно превышает погрешности эксперимента различных авторов, приведенные в [16]. Отметим, что в работе [14], данные которой взяты в качестве опорных, весь изученный диапазон составляет по температуре 5,06 ... 5,38 К, а давление изменяется от 0,19 до 0,27 МПа (см. рис. 5).

Если же для описания данных работы [14] использовать 5-параметрическое уравнение (8) с учетом (12), в котором строго выполняются “классические” критические условия, то расхождения между рассчитанными по (8), (12) и табличными значениями давления из работы [16] резко возрастают и достигают значения $\sigma = 8 \%$. Это вполне понятно, т. к. очень жесткая привязка к критической точке делает уравнение менее гибким, поэтому становится невозможным правильно описать опытные данные в широком диапазоне параметров состояния. Этот факт свидетельствует также о том, что слагаемое (7) в уравнении (8) хотя и дает существенное улучшение описание термических данных в критической области состояний, тем не менее является всего лишь более или менее удачной эмпирической аппроксимацией.

Таким образом, 8-параметрическое уравнение состояний (8) (которое при наложении условия (9) содержит 7 подгоночных параметров) позволяет описывать с приемлемой точностью термические свойства вещества в широкой области параметров состояния, включая критическую область. При выполнении “класси-

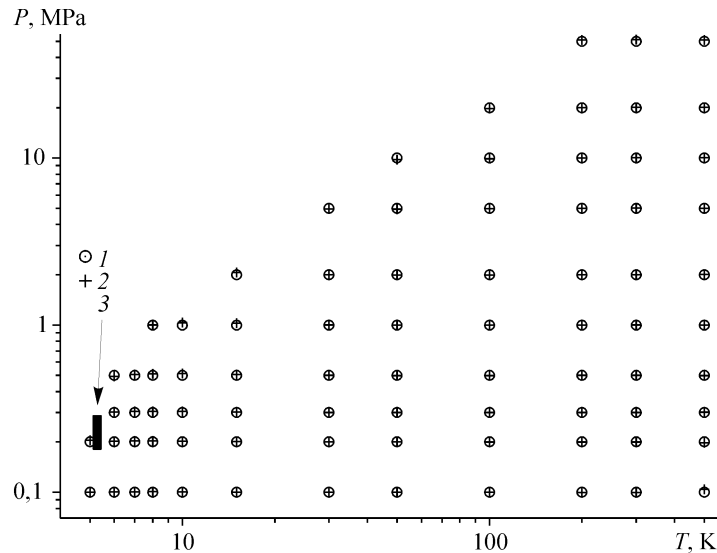


Рис. 5. Сопоставление экстраполированных значений давления с табличными данными.

1 — данные таблицы из работы [16], 2 — экстраполированные данные, расчет по уравнению (8),
3 — область расчета коэффициентов в (8) по экспериментальным данным [14].

ческих” критических условий (9)–(11) уравнение (8) с учетом (12) преобразуется в 5-параметрическое уравнение, которое пригодно для описания термических характеристик реального газа в сравнительно узком диапазоне параметров состояния вблизи критической области с вполне приемлемой точностью.

Очевидно, однако, что, несмотря на хорошее описание термических данных, в критической области уравнение (8) в принципе не может описать сингулярность изохорной теплоемкости в критической точке, и это уравнение надо считать предназначенным только для описания регулярной части уравнения состояния. Известно, что при вычислении калорических свойств вещества по термическим данным с помощью дифференциальных уравнений термодинамики далеко не всякое уравнение, хорошо описывающее термические свойства вещества, будет качественно правильно описывать калорические данные. На рис. 6 приведены результаты расчетов изохорной теплоемкости вблизи критической точки по уравнению для теплоемкости, полученному из уравнения (8) с помощью известного дифференциального уравнения термодинамики [см., например, 18],

$$C_V = C_{\text{ideal}} - R \int_0^{\rho} \left[2T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} + T^2 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_{\rho} \right] \frac{d\rho}{\rho} \quad (13)$$

с параметрами, вычисленными по термическим данным [14] по 8-параметрическому уравнению (8). На рисунке видно, что рассчитанные из термических данных значения регулярной части изохорной теплоемкости гелия хорошо согласуются с экспериментальными данными [17] и с расчетными значениями, полученными в [13]. Подчеркнем, что никаких калорических данных реального газа при вычислении изохорной теплоемкости в этих расчетах не использовалось.

К числу серьезных недостатков уравнений флуктуационной теории относится, как известно, невозможность перехода к описанию этими уравнениями термодинамических свойств разреженного и далее — идеального газа. Уравнение (8) с уменьшением плотности переходит в УС со вторым вириальным коэффициентом и далее — в уравнение состояния идеального газа.

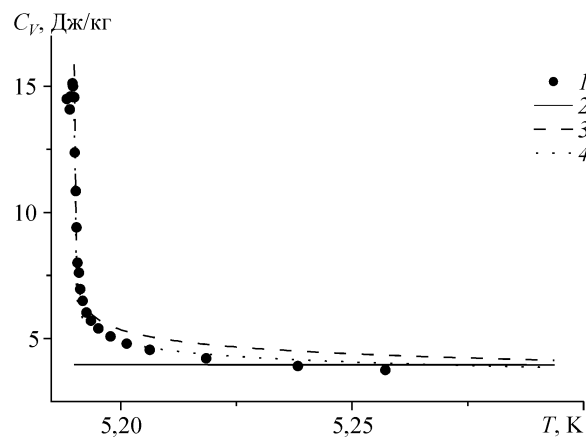


Рис. 6. Изохорная теплоемкость гелия на изохоре $\rho = 69,4 \text{ кг/м}^3$. Критическая плотность $\rho_C = 69,58 \text{ кг/м}^3$ [17].

1 — экспериментальные данные [17], 2 — расчет по уравнениям (8), (13), 3 — расчет по уравнению из работы [17], 4 — расчет по уравнению из работы [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникает вопрос: почему аналитическое уравнение состояния описывает термические свойства вещества в критической области не хуже, чем уравнения флуктуационной теории? По нашему мнению, дело в том, что сингулярность термических свойств, которая имеет место в критической точке жидкость–пар, очень слабая. Действительно, критическая изотерма имеет сингулярность только в пятой производной от давления по температуре (критический индекс $\delta \cong 4,5$), а первые 4 производные от давления по температуре, согласно [19], равны нулю. Более сложно обстоят дела с аналитичностью критической изохоры. Как известно, производная $(\partial P/\partial T)_V^c$ в критической точке является конечной и положительной. Что касается поведения второй производной от давления по температуре при постоянном объеме на критической изохоре, то по этому вопросу единого мнения до сих пор в литературе нет: расходится ли эта производная в критической точке, равна ли нулю или остается конечной.

Все это позволяет получить формальное описание экспериментальных *PVT* данных в критической области аналитическими уравнениями состояния с удовлетворительной точностью, не уступающей точности описания с помощью уравнений флуктуационной теории.

Таким образом, изложенные подходы и предложенные аналитические уравнения состояния позволяют описывать экспериментальные (табличные) данные по термическим свойствам реального газа в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую область, с погрешностью, близкой к погрешности исходных данных.

Авторы благодарят сотрудников Института неорганической химии СО РАН профессора Э.В. Матизена и доктора физ.-мат. наук В.Г. Мартынца за предоставленные таблицы экспериментальных данных по *PVT* свойствам гелия и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О значении теплоемкости C_V в критической точке жидкость–пар и в двухфазной области термодинамической системы // ДАН. — 2005. — Т. 404, № 3. — С. 329–332.
2. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Поведение изохорной теплоемкости C_V в двухфазной области термодинамической системы // Метастабильные состояния и фазовые переходы, Сб. научн. трудов. УрО РАН, ИТФ, Екатеринбург. — 2006. — Вып. 8. — С. 125–136.
3. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О структуре единого уравнения состояния // ДАН. — 2001. — Т. 376, № 5. — С. 624–628.
4. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О термодинамическом обосновании формы единого уравнения состояния жидкости и газа // ТВТ. — 2003. — Т. 41, № 3. — С. 373–380.
5. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Приближенные и высокоточные уравнения состояния однокомпонентных нормальных веществ // Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80, № 11. — С. 2097–2102.
6. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. A two-parametric equation of state for real fluids// Russian J. of Engng. Thermophysics. — 2000. — Vol. 10, No. 3. — P. 227–233.
7. Abdulagatov A.I., Kaplun A.B., Meshalkin A.B., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V. Second Caloric Virial Coefficients for Real Gases and Combined Spherical Symmetric Potential for Simple Molecular Interactions // J. of Chemical Thermodynamics. — 2002. — Vol. 34, No. 12. — P. 2049–2072.
8. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Equation for the second virial coefficient of gases // High Temperature and High Pressure. — 1999. — Vol. 31. — P. 253–258.
9. Dymond J.H., Smith E.B. The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation. — Clarendon Press, Oxford, 1969. — 207 p.

10. **Вассерман А.А., Казавчинский Я.З., Рабинович В.А.** Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. — М.: Наука, 1966. — 375 с.
11. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Уравнение состояния плотных газов однокомпонентных веществ // ДАН. — 2003. — Т. 392, № 1. — С. 48–53.
12. **Анисимов М.А.** Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. — М.: Наука, 1987. — 272 с.
13. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания критического поведения жидкостей // ТВТ. — 2007. — Т. 45, № 4. — С. 510–515.
14. **Кукарин В.Ф., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Сартаков А.Г.** Экспериментальное изучение P - ρ - T -зависимостей He^4 вблизи критической точки парообразования // ФНТ. — 1980. — Т. 6, № 5. — С. 549–556.
15. **Soave G.S.** An effective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — Vol. 164. — P. 157–172.
16. **Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.** Термодинамические свойства гелия. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 320 с.
17. **Moldover M.R.** Scaling of the Specific-Heat Singularity of He^4 near Its Critical Point // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 182, No. 1. — P. 342–352.
18. **Алтунин В.В.** Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Изд-во стандартов, 1975. — 546 с.
19. **Новиков И.И.** Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. — М.: Наука, 2000. — 165 с.

Статья поступила в редакцию 6 февраля 2008 г.