

УДК 536.44: 536.63: 536.71

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАНА ДО 30 МПА ПО НОВОМУ МАЛОКОНСТАНТНОМУ УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С РЕГУЛЯРНОЙ И МАСШТАБНОЙ ЧАСТЯМИ

© 2023 г. П. П. Безверхий¹, *, О. С. Дутова²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*E-mail: ppb@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Проведен расчет теплоемкостей C_v , C_p и скорости звука W метана на основе нового термического уравнения состояния с небольшим числом регулируемых констант. Уравнение включает в себя новую регулярную часть с 13 коэффициентами и масштабную часть с шестью коэффициентами с регулярной переходной функцией, содержащей два подгоночных параметра. Для определения констант уравнения состояния использованы только (p, ρ, T) -данные CH_4 , данные по C_v , C_p и W не привлекались, кроме данных по изохорной теплоемкости C_v в идеально-газовом состоянии и значения C_v при 100 К на ветви для жидкости на кривой равновесия жидкость–пар. Расчетные величины C_v , C_p и W близки к экспериментальным и табличным значениям в регулярной области. В критической области при расчете используются универсальные критические показатели α , β , γ в соответствии с трехмерной моделью Изинга. Расхождения с табличными данными в критической области связаны с применением масштабного уравнения состояния. Проведено сравнение с результатами расчетов по известным кроссоверным уравнениям состояния для CH_4 . Среднеквадратичная погрешность описания давления CH_4 составляет $\sigma_p = 0.5\%$, среднее абсолютное отклонение -0.3% , погрешность в C_v — не более 5%.

DOI: 10.31857/S0040364423020035

ВВЕДЕНИЕ

Изучение термодинамических свойств метана необходимо при создании новых технологий для добычи и обработки природного газа, поэтому такие исследования проводятся в настоящее время как в чистых веществах, так и в жидких и газообразных смесях [1–3]. Для получения справочных таблиц по термодинамическим свойствам однокомпонентных веществ обычно применяются уравнения состояния (УС) в виде ряда, содержащие большое число подгоночных коэффициентов при членах с целыми и дробными степенями плотности ρ и температуры T , включая также члены экспоненциального типа [4–7]. Число подгоночных констант в этих уравнениях достигает 54 и более. Известные справочные таблицы для CH_4 [5] (1988 г.) рассчитаны по регулярному УС Шмидта–Вагнера [6] (32 подгоночные константы и 22 целых и дробных степенных индекса). Для расчета справочных таблиц по свойствам CH_4 в работе [7] (1991 г.) применено регулярное УС в виде ряда с 40 коэффициентами и 23 различными степенными и экспоненциальными показателями. Члены этого ряда, кроме степеней ρ и T , содержат также

и экспоненциальные функции от ρ и T . Для кривой равновесия жидкость–пар (бинодали) в [5, 7] предложены отдельные формы зависимостей $\rho(T)$ с девятью подгоночными константами, переходящие в критической области в выражения по масштабной теории. Несмотря на регулярный вид, УС [7] воспроизводит особенности поведения теплоемкости C_v и скорости звука W в критической области. Для получения подгоночных констант в таких УС используются практически все экспериментальные данные по термическим и калорическим свойствам. Расчет свойств по многоконстантным УС возможен, если доступна проверенная программа расчета и константы УС без опечаток. Это не всегда доступно для пользователей, которым требуется расчет свойств в областях состояния, где справочные таблицы не дают подробных сведений. Поэтому позже в [8] предложено более простое регулярное УС Спана–Вагнера (12 подгоночных констант и 9 дробных степенных индексов) для “технических” расчетов свойств метана и веществ метанового ряда. Техническое УС Спана–Вагнера [8] имеет более узкую область применения по ρ и T по сравнению с [7], погрешность описания p в

области состояний жидкости при $T < 120$ К более 10%. В этих УС критические условия не выполняются точно в реальной критической точке. Новые таблицы от 2002 г. [9], в которых также применено УС [7], дополнены справочными данными по вязкости и теплопроводности метана. Справочные таблицы [4, 5, 7, 9] рассчитаны по регулярным УС и не содержат данных в критической области из-за особенностей термодинамических свойств в критической точке, которые учитываются с помощью масштабной теории (скейлинга). С другой стороны, известное кроссоверное масштабное УС для метана [10] является крайне неудобным из-за неявного трансцендентного уравнения для вычисления параметра кроссоверной функции, что затрудняет его практическое применение. Для облегчения расчетов в [10, 11] предложены две модели кроссоверного УС, основанные на применении “классического” кубического УС с добавлением масштабных членов неявного вида и с трансформацией “классических” значений p и T в реальные [11]. Эти модели имеют 13 подгоночных параметров и дают более высокую погрешность при расчете C_v . В работе [12] для ряда углеводородов, в том числе для метана, на основе кроссоверного УС [13] предложено кроссоверное УС, которое получено введением кроссоверной функции в шестичленное разложение Ландау для удельной свободной энергии Гельмгольца с учетом сингулярной части. Для получения 18 подгоночных коэффициентов УС метана использовались все имеющиеся данные в критической области. Преимущество УС [12] состоит в небольшом числе членов в регулярной и масштабной частях, недостатки – в сложном способе расчета кроссоверной функции по неявному уравнению с нецелыми показателями степени, а также в неширокой области применения: $0.3 < p/p_c < 1.7$, $0.95 < T/T_c < 1.3$.

Разработанные в [14–21] комбинированные уравнения состояния (КУС), содержащие регулярную и масштабную части давления (p_{reg} и p_{scal}), с числом регулируемых констант до 20 имеют явную (непараметрическую) форму зависимости от p и T и регулярную кроссоверную функцию в явном виде. Эти уравнения применены для описания свойств SF_6 и CO_2 как в критической области, так и в области регулярного поведения. В качестве p_{reg} в данных КУС использованы регулярные УС [16–21], которые содержат от 8 до 13 подгоночных коэффициентов. Феноменологический подход к конструированию таких полуэмпирических УС для расчета p_{reg} дан в [22, 23]. Теоретическое обоснование уравнения для p_{scal} в явной форме, содержащее шесть системно-зависимых констант, приведено в [14, 15]. Наличие p_{reg} в КУС позволяет избежать применения неасимптотических добавочных членов, которые возникают при расширении области применения скейлинга и заметно усложняют

расчеты теплоемкостей и других тепловых функций. Масштабные УС в явном виде [17–21] легче применять для получения подгоночных коэффициентов и описания (p, ρ, T)-данных в сравнении с УС, в которых переменные p, ρ, T выражены в параметрическом виде [10, 11, 24].

Известные в литературе комбинированные модели для $p(p, T)$ явного вида содержат p_{reg} в виде ряда с целыми и дробными степенями, в которых, как правило, критические условия не выполняются. Например, в [25, 26] p_{reg} представляет чисто эмпирическую форму в отличие от УС [16–20] для p_{reg} , в которых часть членов имеет определенное физическое обоснование. В масштабной части УС [25] применяются скейлингоподобные эмпирические члены и содержится от 30 до 40 подгоночных коэффициентов. В [26] предложено УС, содержащее 108 подгоночных коэффициентов в p_{reg} и 17 коэффициентов в p_{scal} , для их вычисления в УС [26] привлечены данные по всем термическим и калорическим свойствам. По сравнению с [25, 26] КУС явного вида [17–21], в том числе уравнение, предложенное в данной работе, содержат до 22 регулируемых коэффициентов, для нахождения которых использованы (p, ρ, T)-данные.

Различные модификации p_{reg} в составе КУС для CO_2 и SF_6 [17–21] позволили рассчитать C_v с погрешностью от 5 до 10% в различных областях состояния при давлениях до 30 МПа и при плотностях ρ , меньших плотности жидкости ρ_l в тройной точке. Для расчета подгоночных коэффициентов в этих КУС [17–21] никакие данные по другим термодинамическим свойствам не использовались. Исключение составляет расчет C_v в идеальном состоянии, где применялись известные зависимости $C_v(T)$ идеального газа. С помощью дифференциальных уравнений термодинамики C_v, C_p и W рассчитывались по КУС, полученному при описании (p, ρ, T)-данных. Среднеквадратичная погрешность расчета давления s_p по этим КУС не превышает $\sim 0.7\%$ при строгом выполнении в критической точке трех известных физических условий.

В данной работе для расчетов термодинамических свойств CH_4 при p до 30 МПа и T от 100 К и выше предлагается КУС, содержащее p_{reg} и p_{scal} в явном виде. Модифицированный вид p_{reg} с 13 подгоночными коэффициентами разработан на основе регулярного УС с 10 подгоночными константами для метана [27]. Три из 13 коэффициентов этого УС связаны тремя условиями в критической точке и вычисляются по соответствующим формулам, содержащим остальные 10 коэффициентов. Как правило, при соблюдении этих условий для p_{reg} заметно возрастает погрешность описания (p, ρ, T)-поверхности в регулярной области, поэтому удачный выбор формы членов для p_{reg} обеспечи-

вает минимальную погрешность расчета термодинамических свойств. Для масштабной части p_{scal} в КУС используется асимметричная скейлинговая форма с шестью подгоночными коэффициентами, примененная ранее в [17–21] совместно с переходной функцией Y регулярного вида, которая обращается в нуль при $p = 0$ и $p = p_c$.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И АППРОКСИМАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Аппроксимация экспериментальных (p, ρ, T) -данных для CH_4 новым комбинированным УС проведена в интервалах их измерений ($0 < p/p_c < 2.7$, $100 < T < 520$ К, $0 < p \leq 30$ МПа). Для этого использованы (p, ρ, T) -данные [28–31], полученные одно- и двухпоплавоочным методом измерения плотности в широкой области состояний CH_4 , которые считаются наиболее точными и согласованными (обзор экспериментальных (p, ρ, T) -данных приведен в [7]). К сожалению, (p, ρ, T) -данные малочисленны и разрежены в широкой окрестности критической точки (в этой области содержится всего три изотермы [30]). Многоконстантное УС [7] с высокой точностью представляет эти данные всюду (за исключением критической области CH_4), что позволяет использовать табличные данные [7] для сравнения с рассчитанными величинами по КУС настоящей работы в тех областях состояния, где нет экспериментальных данных. Аппроксимационный (p, ρ, T) -массив (677 точек) для CH_4 сформирован из данных работ [28–31] до 30 МПа. Параметры критической и тройной точек для CH_4 взяты из [7]: $T_c = 190.564$ К, $\rho_c = 162.66$ кг/м³, $p_c = 4.5992$ МПа (как близкие к экспериментальным результатам из [30, 31]), $z_c = p_c/(\rho_c R T_c) = 0.2862887$, $T_t = 90.6941$ К, $\rho_t = 451.48$ кг/м³, $\omega_t = \rho_t/\rho_c = 2.775706$ (здесь и далее нижний индекс c означает критическое значение, индекс t – значение в тройной точке). Комбинированное УС имеет форму явной функции p, T и записывается в виде

$$p/p_c = (1 - Y)p_{\text{reg}}/p_c + Yp_{\text{scal}}/p_c. \quad (1)$$

УС (1) включает новую регулярную часть p_{reg} для аппроксимации $((p, \rho, T)$ -данных в жидких и газовых состояниях вне критической области, сингулярную масштабную часть p_{scal} для критической области и переходную (кроссоверную) функцию

$$Y = \omega[(1 - \omega/\omega_t)^2/(1 - 1/\omega_t)^2] \times \times \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}|\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2), \quad (2)$$

где $t = T/T_c$, $\omega = \rho/\rho_c$, $\tau = t - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$ – относительные “расстояния” от критической точки; λ и μ – подгоночные константы, определяющие область влияния p_{scal} ; $\operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}|\tau|)$ – функция ошибок Лапласа, которая вычислялась с помощью ряда,

приведенного в [19]. Нуль функции Y , кроме $\omega = 0$, находится также и при $\omega = \omega_t$, что позволяет более эффективно гасить влияние p_{scal} при больших плотностях. Отметим, что Y не является функцией переключения между 0 и 1 в некоторой ограниченной области состояний между регулярной и масштабной областью, как в [32]. Существенное отличие Y от введенной в [32] функции переключения состоит в отсутствии границ кроссоверной области. Функция Y действует во всей области состояний, так же как и член p_{reg}/p_c в (1), который не исчезает в околоскритической области, а играет роль неасимптотической добавки. Асимптотическое представление p_{scal} также не имеет конкретной границы для области его применения. Отсутствие промежуточной области состояний с границами позволяет избежать проблемы возникновения “волн” в производных давления для расчета теплоемкости, характерных для [32]. Функция Y в данной форме успешно применялась ранее в [17–21].

В отличие от формы p_{reg} с 10 константами из [27], взятой здесь за основу, в данной работе предложен новый вид для p_{reg} с 13 подгоночными константами:

$$\begin{aligned} p_{\text{reg}}/p_c = & \frac{\omega t}{z_c} \{ 1 + A_1 (e^{1/t} - 1 - 1/t) \omega [1 - \omega/x^2] \times \\ & \times \varphi(\omega) - A_2 \omega/t - A_3 \omega (e^{-1/t} - 1) - A_6 \omega (e^{-2/t} - 1) + \\ & + A_4 (e^{2t} - 1 - 2/t) \omega [1 - 2\omega/x^2] \varphi^2(\omega) + \\ & + A_5 (e^{6/t} - 6/t) \omega^2 [2 - 5z_c \omega/x^2] \varphi^{5z_c}(\omega) + \\ & + A_7 \omega/x + A_8 \omega/x^2 + A_9 \omega^2/x^3 + A_{10} \omega^3/x^4 + \\ & + A_{11} t^{-14} \omega^3 (3 - 3\omega^3) e^{-\omega^3} + A_{12} t^{-3.5} \omega (1 - 2\omega^2) e^{-\omega^2} + \\ & + A_{13} t^{-6} \omega^5 [5 - 4\omega(p\gamma)^3] e^{-(p\gamma)^4} \}. \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3) $x = 1 - z_c \omega$, $\varphi(\omega) = \exp(-\omega/x)$, $p\gamma = \omega - 0.82(1/t + 2)$. Температурные функции при некоторых членах с A_i связаны с видом применяемого межмолекулярного потенциала [22, 33] и имеют некоторые отличия от функций из [27]. В (3) добавлены члены с A_{11} и A_{12} из регулярного “технического” УС [8], с которыми погрешность описания расчетного давления p_{reg} при малых и средних плотностях и на газовой ветви бинодали сводится к минимуму. Член с A_{13} позволяет с приемлемой погрешностью описать давление на изотермах жидкости и поведение теплоемкости C_v на ветви жидкости бинодали в области $100 < T < 140$ К. Константы A_5 , A_6 и A_{11} вычисляются по формулам, следующим из условий в критической точке:

$$\begin{aligned} p_{\text{reg}}^{\text{calc}}(\rho_c, T_c) = p_c^{\text{exp}} \left[\frac{\partial(p_{\text{reg}}/p_c)}{\partial \omega} \right]_{T_c, \rho_c}^{\text{calc}} &= 0, \\ \left[\frac{\partial^2(p_{\text{reg}}/p_c)}{\partial \omega^2} \right]_{T_c, \rho_c}^{\text{calc}} &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

и по значениям остальных A_i , получаемых при аппроксимации массива экспериментальных данных. Эти формулы громоздки и здесь не приводятся.

Сингулярная (масштабная) часть p_{scal} в (1) содержит величины p_c , ρ_c , T_c , подгоночные константы q , k , $M - a_p$, C_1 , b , a_p и выбрана с учетом асимметрии в форме [15]

$$\begin{aligned} p_{scal}/p_c = & 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} \times \\ & \times [1 + \delta\Delta\rho/(1 + \delta)] + k(\tau + q_p |\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma \times \\ & \times (\Delta\rho + \Delta\rho^2) - k \int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p |x|^{1/\beta})^\gamma dx + \\ & + C_s \tau^{2-\alpha}/(2 - \alpha) + (M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} \tau + \\ & + C_1 \tau^2/2 - b(M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} h_1, \\ h_1 = & -k(q_p - q)^\gamma \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1} + \\ & + k(\tau + q_p |\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma \Delta\rho. \end{aligned} \quad (5)$$

Для удобства аппроксимации вместо точного вида членов $-k \int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p |x|^{1/\beta})^\gamma dx + C_s \tau^{2-\alpha}/(2 - \alpha)$ в (5) использовалось выражение $-k |\tau|^{1-\alpha} \Delta\rho^2 \times \times \Delta\rho^2 (\tau/2 + \gamma\beta(1 + 2\beta)^{-1} q_p |\Delta\rho|^{1/\beta})$, которое возникает при разложении подынтегральной скобки $(\tau + q_p |x|^{1/\beta})^\gamma$ с точностью до членов первого порядка ввиду $\gamma \approx 1$. Здесь учтено, что при последующем интегрировании на нижнем пределе этот интеграл сокращается с членом $C_s \tau^{2-\alpha}/(2 - \alpha)$ [15]. Необходимо заметить, что для расчета поведения термодинамических функций в скейлинговой области по температурным производным от p_{scal} следует пользоваться выражением (5), содержащим интеграл (а не его разложение). В уравнении (5) k – коэффициент сжимаемости в асимптотической зависимости $p_c K_T = \tau^{-\gamma}/k$ на критической изохоре. Величина q в (5) является коэффициентом в асимметричной форме пограничной кривой (бинодали) $\Delta\rho_{bin} = \pm(-\tau/q)^\beta + B_1(-\tau)^{1-\alpha}$, $B_1 = -bk \times 2.5314112\gamma\beta/q^{2\beta}$, $q_p = 4.0015q$ [15, 20]. Значения $q = 0.191519$, $B_1 = -0.60439$ получены аппроксимацией экспериментальной бинодали CH_4 [31]. Индексы γ , β , α и $\delta = (\gamma + \beta)/\beta$ являются критическими показателями, их значения $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\alpha = 0.11$ взяты в согласии с трехмерной моделью Изинга [34, 35]. $C_s = k\beta\gamma V(\alpha - 1, 2\beta)/q_p^{2\beta}$, $V(\alpha - 1, 2\beta)$ – бэта-функция Эйлера [36], равная 2.6396, α – индекс теплоемкости в температурной зависимости C_v на критической изохоре $\rho = \rho_c$, $M - a_p = s_c T_c/p_c - a_p$, s_c – значение критической эн-

тропии на единицу объема, a_p – константа преобразований Покровского [37]. Асимметричное УС (5) отличается от симметричного УС [17] наличием дополнительного члена, пропорционального скейлинговому полю h_1 , и коэффициента асимметрии b , а также модификацией подгоночного коэффициента $M - a_p$ при линейном члене по τ [15]. Очевидно, что коэффициент асимметрии b в УС (5) не может быть получен независимо из подгонки к (p, ρ, T) -данным CH_4 , так как он непосредственно связан с асимметричным членом в выражении для бинодали ($bk = -0.2018609$) и зависит от значения коэффициента сжимаемости k , получаемого при аппроксимации всего массива (p, ρ, T) -данных.

Методика, применяемая при минимизации квадратичного функционала относительных отклонений расчетных давлений p_{calc} от p_{exp} , подробно описана в [17]. Аппроксимационный (p, ρ, T) -массив включает 29 изотерм и данные на бинодали в интервалах $0.67 \text{ кг/м}^3 < \rho < 440 \text{ кг/м}^3$, $100 < T < 520 \text{ К}$, $0 < p \leq 30 \text{ МПа}$. Константы КУС (1) приведены в таблице. Следует отметить, что из-за малого количества изотерм в критической области параметр λ , отвечающий за температурный интервал влияния масштабных законов в кроссоверной функции Y и определенный по (p, ρ, T) -данным, оказался меньше, чем величина λ , необходимая для корректного описания околоскритической изохоры C_v (таблица). Константа $A_{13} = 0.0000050394$, определенная по (p, ρ, T) -данным, применялась для расчета p_{reg} и производных от p_{reg} , однако для корректного расчета C_v на ветви жидкости бинодали величина $A_{13} = -0.000008734$ была определена по экспериментальному значению C_v [38] на этой ветви при $T = 100 \text{ К}$ и применялась только для расчетов регулярной части C_v . Как показали расчеты, влияние члена с A_{13} регулярного УС (3) становится заметным при $\rho > 370 \text{ кг/м}^3$ и $T < 140 \text{ К}$, в других областях этот член и его производные малы и не влияют на расчетные величины. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации (p, ρ, T) -данных для CH_4 по давлению σ_p , определенная с помощью УС (1), составила 0.48%, среднее абсолютное отклонение расчетного давления – 0.29%, плотности – 0.40%.

На рис. 1 представлены относительные отклонения расчетных давлений $\delta p = 100(p_{exp} - p_{calc})/p_{exp}$ по УС (1) от массива аппроксимируемых (p, ρ, T) -данных [28–31]. Отклонения $\delta p = 100(p_{exp} - p_{calc})/p_{exp}$, которые оценивались по линейным отклонениям давления Δp согласно формуле $(p_{exp} - p_{calc})/p_{exp} = (\Delta p/p)/[(p/p)(\partial p/\partial p)_T]$, не превышают 0.1% в области $1.5 < \omega < 2.8$, в критической области при

$\omega \sim 1$ возрастают до 5% из-за малости производной $(\partial p / \partial p)_T$. Непосредственный расчет p_{calc} и отклонений δp по КУС (1), при котором значения T_{exp} , p_{exp} считались точными, дал такие же результаты.

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ C_v , C_p И СКОРОСТИ ЗВУКА W

Коэффициенты УС (1) применены для вычисления теплоемкости C_v по хорошо известному соотношению термодинамики, которое включает производную $[\partial^2(p/p_c)/\partial t^2]_\omega$:

$$C_v = C_{v,\text{reg}} - z_c R t \int_0^{\omega_1} Y [\partial^2(\Delta p_{sr}) / \partial t^2]_\omega \omega^{-2} d\omega - \\ - 2 z_c R t \int_0^{\omega_1} [\partial(\Delta p_{sr}) / \partial t]_\omega (\partial Y / \partial t)_\omega \omega^{-2} d\omega - \\ - z_c R t \int_0^{\omega_1} (\Delta p_{sr}) (\partial^2 Y / \partial t^2)_\omega \omega^{-2} d\omega, \quad (6)$$

где $\Delta p_{sr} = (p_{\text{scal}} - p_{\text{reg}}) / p_c$, ω_1 — значение ω на верхнем пределе при интегрировании по ω ,

$$\partial Y / \partial t = -2\sqrt{\lambda/\pi\omega} [(1 - \omega/\omega_t)^2 / (1 - 1/\omega_t)^2] \times \\ \times \exp(-\lambda\tau^2 - \mu\Delta p^2), \\ \partial^2 Y / \partial t^2 = 4\lambda\sqrt{\lambda/\pi} \tau\omega [(1 - \omega/\omega_t)^2 / (1 - 1/\omega_t)^2] \times \\ \times \exp(-\lambda\tau^2 - \mu\Delta p^2).$$

Интегралы в (6) не выражаются в элементарных функциях (за исключением регулярной части теплоемкости $C_{v,\text{reg}}$) и рассчитывались численно. В уравнении (6) $C_{v,\text{reg}}$ находилась по константам $A_1, A_3-A_6, A_{11}-A_{13}$ согласно выражению

$$C_{v,\text{reg}} = C_{v,\text{id}} - R t \{ A_1 e^{(1/t)} / t^3 \omega \varphi(\omega) - A_3 \omega e^{(-1/t)} / t^3 - \\ - 4 A_6 \omega e^{(-2/t)} / t^3 + 4 A_4 \omega \varphi^2(\omega) e^{(2/t)} / t^3 + \\ + 36 A_5 \omega^2 (\varphi(\omega))^{5z_c} e^{(6/t)} / t^3 + 14 \times 13 A_{11} t^{(-15)} \omega^3 \times \\ \times \exp(-\omega^3) + 3.5 \times 2.5 A_{12} t^{(-4.5)} \omega \exp(-\omega^2) + \\ + 2 A_{13} t^{-7} \omega^5 [15 + 24 \times 0.82 (p y)^3 / t - \\ - 6(0.82)^2 (p y)^2 / t^2 + \\ + 8(0.82)^2 (p y)^6 / t^2] \exp(-(p y)^4) \}, \quad (7)$$

где $C_{v,\text{id}}$ — вклад теплоемкости разреженного газа, который вычислялся для CH_4 по интерполяционной формуле, приведенной в [7].

Чтобы вычислить C_v (6) вблизи и вдали от критической точки, применялись следующие выражения для температурных производных от p_{scal} :

Системно зависимые константы комбинированного уравнения состояния (1)

Коэффициент	Значение
Регулярное УС (3)	
A_1	0.053384214
A_2	1.78806772
A_3	-0.074364572
A_4	-0.011325276
A_5 (расчет по условиям (4))	-0.0003954283
A_6 (расчет по условиям (4))	0.51090301
A_7	0.38496324
A_8	0.042439395
A_9	0.0019902140
A_{10}	-0.0001654904
A_{11} (расчет по условиям (4))	-0.0050750180
A_{12}	-0.095702032
A_{13}	0.0000050394 ^a
A_{13}	-0.0000087340 ^b

Масштабное УС (5)

$M - a_p$	5.95075551
q	0.191519
k	7.578
C_1	-11.50
a_p	0.26
b	-0.2018609/ k

Кроссоверная функция Y (2)

λ	230.528 ^a
λ	650.530 ^b
μ	28.57
ω_t	2.775606

^a Значения A_{13} и λ для расчета давления и производных от давления.

^b Значения A_{13} для расчета теплоемкости $C_{v,\text{reg}}$, λ — для расчета C_v , C_p и W .

$$(\partial p_{\text{scal}} / \partial t)_\omega / p_c = k \gamma (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-1} (\Delta \rho + \Delta p^2) - \\ - k \gamma \int \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-1} d\Delta \rho + C_1 \tau + \\ + [(M - a_p) / (1 - a_p b)] \times \\ \times [1 - b k \gamma \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-1}], \\ \left(\frac{\partial^2 (p_{\text{scal}} / p_c)}{\partial t^2} \right)_\omega = k \gamma (\gamma - 1) (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-2} \times \\ \times (\Delta \rho + \Delta p^2) - k \gamma (\gamma - 1) \int \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-2} \times \\ \times d\Delta \rho + C_1 - (M - a_p) (1 - a_p b)^{-1} \times \\ \times b k \gamma (\gamma - 1) \Delta \rho (\tau + q_p |\Delta \rho|^{1/\beta})^{\gamma-2}. \quad (8)$$

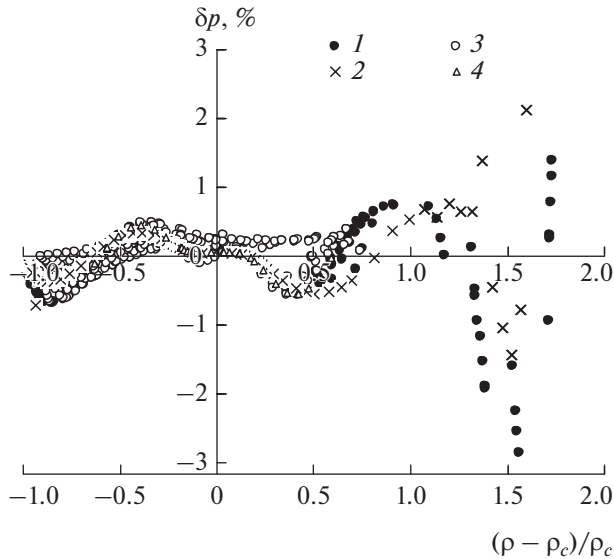


Рис. 1. Отклонения $\delta p = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}})/p_{\text{exp}}$ давлений p_{calc} , рассчитанных по КУС (1), от p_{exp} на 29 изотермах и бинодали [28–31]: 1 – $T < T_c$, 2 – бинодаль, 3 – $T > T_c$, 4 – $T \sim T_c$.

При вычислении в выражениях (8) интегралы заменялись быстросходящимися рядами, которые имеют разную форму при $\tau < 0$ и $\tau > 0$ [17, 20].

При расчете C_v по (6) вдоль изотерм в области жидкого состояния ($\omega > 1$) обнаружено при возрастании ω ($\Delta p > 0.5$) недостаточно быстрое убывание вкладов в C_v от интегралов в (6), содержащих Δp_{sr} , $\partial(\Delta p_{\text{sr}})/\partial t$, которые дают некоторый остаток при прохождении критической области при численном интегрировании по ω от нуля до заданного значения ω_1 . Поэтому при расчете C_v в области жидкости применялась специальная процедура замены значения T_c в кроссоверной функции $Y(\tau, \Delta p)$ и ее температурных производных в (6) на значения температуры T_s ветви жидкости спинодали, соответствующей плотности, при которой рассчитывается C_v . T_s вычислялась по значению ω_1 на верхнем пределе интегралов в (6) согласно формуле

$$\omega_1 - 1 = \pm(-\tau_s/q_s)^\beta + B_2(-\tau_s)^{1-\alpha},$$

где $\tau_s = T_s/T_c - 1$, $q_s = 2.4196q$, $B_2 = -bk\gamma\beta[(q_p - q_s)^{\gamma-1} \times q_s^{\alpha-1}(1-\alpha)^{-1} + 2.6396q_p^{-2\beta}] = -1.9413189 bk$ [15].

В критической области эта замена не оказывает влияния, поскольку величины T_s близки к T_c , а при $\omega > 1$ и $T > T_c$ температурный множитель в $Y(\tau, \Delta p)$ с новым $\tau = (T - T_s)/T_s$ быстро гасит влияние вклада критической области в C_v . Для области $\omega > 1$ и $T < T_c$ применялись значения T_s , получаемые при

“зеркальном” отражении ветви жидкости $\tau_s(\Delta p)$ спинодали относительно линии $T = T_c$ ($\tau = 0$). Для расчетов C_v вдоль изохор при заданном ω_1 в области жидкого состояния при $T < T_c$ ($\tau < 0$) и $\omega_1 > 1.15$ применялась дополнительная процедура исключения сингулярного вклада в интегралы (6) при численном интегрировании по плотности за исключением интервала $-0.15 < \Delta p < 0.15$ в критической области (соответствует интервалу $-0.01 < \tau < 0$), если при этом значения $|\Delta p|_{\text{bin}}$ на бинодали при заданной температуре находились внутри данного интервала. Это позволяет произвести “обрезание” сингулярного вклада в C_v , если изохора находится в области состояний жидкости.

Вычисление C_p проводилось в согласии с общей формулой термодинамики

$$C_p = C_v + z_c R t \omega^{-2} \left[\frac{\partial(p/p_c)}{\partial t} \right]_{\omega} / \left[\frac{\partial(p/p_c)}{\partial \omega} \right]_t, \\ \left[\frac{\partial(p/p_c)}{\partial t} \right]_{\omega} = \frac{\partial(p_{\text{reg}}/p_c)}{\partial t} + \Delta p_{\text{sr}} \frac{\partial Y}{\partial t} + Y \frac{\partial(\Delta p_{\text{sr}})}{\partial t}, \quad (9) \\ \left[\frac{\partial(p/p_c)}{\partial \omega} \right]_t = \frac{\partial(p_{\text{reg}}/p_c)}{\partial \omega} + \Delta p_{\text{sr}} \frac{\partial Y}{\partial \omega} + Y \frac{\partial(\Delta p_{\text{sr}})}{\partial \omega}.$$

Формула (9) при подстановке выражений для производных принимает вид:

$$C_p = C_v + R z_c t \omega^{-2} \frac{(Cp3 + Cp2 + Cp1)^2}{Cp6 + Cp5 + Cp4},$$

где

$$Cp1 = \text{erfc}(\sqrt{\lambda}|\tau|)\omega(1 - \omega/\omega_1)^2 \times \\ \times (1 - 1/\omega_1)^{-2} e^{-\mu(\Delta p)^2} \left[\frac{\partial(\Delta p_{\text{sr}})}{\partial t} \right]_{\omega}, \\ Cp2 = -2\sqrt{\lambda/\pi e}^{-\lambda\tau^2} \omega[(1 - \omega/\omega_1)/(1 - 1/\omega_1)]^2 \times \\ \times e^{-\mu(\Delta p)^2} (\Delta p_{\text{sr}}), \\ Cp3 = \omega z_c^{-1} \{ 1 + A_1 [e^{1/t}(1 - t^{-1}) - 1] \omega(1 - \omega/x^2) \varphi - \\ - A_3 \omega [e^{-1/t}(1 + t^{-1}) - 1] - A_6 \omega [e^{-2/t}(1 + 2t^{-1}) - 1] + \\ + A_4 \omega [e^{2/t}(1 - 2t^{-1}) - 1] (1 - 2\omega/x^2) \varphi^2 + \\ + A_5 e^{6/t} (1 - 6t^{-1}) \omega^2 (2 - 5z_c \omega x^{-2}) \varphi^{5z_c} + \\ + A_7 \omega/x + A_8 \omega/x^2 + A_9 \omega^2/x^3 + A_{10} \omega^3/x^4 - \\ - 13A_{11} t^{-14} \omega^3 (3 - 3\omega^3) e^{-\omega^3} - 2.5A_{12} t^{-3.5} \omega \times \\ \times (1 - 2\omega^2) e^{-\omega^2} - A_{13} t^{-6} \omega^5 [25 - 20\omega(py)^3 + \\ + 12 \times 0.82\omega(py)^2/t + 20 \times 0.82(py)^3/t - \\ - 16 \times 0.82\omega(py)^6/t] \exp(-(py)^4) \},$$

$$\begin{aligned}
Cp4 &= \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}|\tau|) \left[\frac{(1 - \omega/\omega_t)^2}{(1 - 1/\omega_t)} \right] \times \\
&\times \left[1 - \frac{2(\omega/\omega_t)}{(1 - \omega/\omega_t)} - 2\mu\omega(\Delta\rho) \right] e^{-\mu(\Delta\rho)^2} (\Delta p_{\text{sr}}), \\
Cp5 &= \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}|\tau|) \omega(1 - \omega/\omega_t)^2 \times \\
&\times (1 - 1/\omega_t)^{-2} e^{-\mu(\Delta\rho)^2} \left[\frac{\partial(\Delta p_{\text{sr}})}{\partial\omega} \right]_t, \\
Cp6 &= \left[\frac{\partial(p_{\text{рег}}/p_c)}{\partial\omega} \right]_t = tz_c^{-1} \{ 1 + A_1 a_2 \omega x^{-2} \times \\
&\times (2x^2 - 4\omega - 2z_c \omega^2/x + \omega^2 x^{-2}) \varphi - A_2 2\omega/t - \\
&- 2(A_3 a_1 + A_6 a_3) \omega + A_4 a_4 2\omega x^{-2} (x^2 - 4\omega - \\
&- 2z_c \omega^2/x + 2\omega^2 x^{-2}) \varphi^2 + A_5 a_5 \omega^2 x^{-2} [6x^2 - \\
&- 20z_c \omega - 10z_c \omega/x + 25z_c^2 \omega^2 x^{-2}] \varphi^{5z_c} + \\
&+ A_7 \omega(1 + x)x^{-2} + 2A_8 \omega/x^3 + 3A_9 \omega^2/x^4 + \\
&+ 4A_{10} \omega^3/x^5 + 3A_{11} t^{-14} \omega^3 (4 - 10\omega^3 + 3\omega^6) e^{-\omega^3} + \\
&+ 2A_{12} t^{-3.5} \omega(1 - 5\omega^2 + 2\omega^4) e^{-\omega^2} + 2A_{13} t^{-6} \omega^5 \times \\
&\times [15 - 24\omega(py)^3 - 6\omega^2(py)^2 + 8\omega^2(py)^6] e^{-(py)^4} \}, \\
a_1 &= (e^{-1/t} - 1), \quad a_2 = (e^{1/t} - 1 - 1/t), \\
a_3 &= (e^{-2/t} - 1), \quad a_4 = (e^{2/t} - 1 - 2/t), \\
a_5 &= (e^{6/t} - 6/t).
\end{aligned}$$

Равновесная адиабатическая скорость звука W рассчитана по стандартной формуле, которая при подстановке выражений для производных записывается в размерном виде

$$W = (p_c/R)^{0.5} [Cp4 + Cp5 + Cp6 + (Cp3 + Cp2 + Cp1)^2 z_c t / (\omega^2 C_v)]^{0.5}. \quad (10)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СКОРОСТИ ЗВУКА

Отметим, что экспериментальные и табличные данные по C_p , C_v [1–4, 7, 38–42] и скорости звука W [3, 43–47] для CH_4 на изохорах и изобарах (за исключением аппроксимационной формулы для расчета $C_{v,\text{id}}$ [7] и одного значения $C_{v,\text{liq}}$ (100 К) [38] на ветви жидкости бинодали) привлекались только для сравнения со значениями C_v , получаемыми расчетом по формулам (6)–(10) с использованием констант КУС (1).

На рис. 2 видно хорошее совпадение расчетных кривых C_v по (6) (сплошные линии) вдоль изохор $\rho > \rho_c$ с экспериментальными данными [38, 40, 41] в области $\omega > 1$ ($\Delta\rho > 0$), пунктирными линиями показаны расчетные изохоры C_v по УС [8]. На околкритической изохоре $162.9 \text{ кг/м}^3 \sim \rho_c$ значения C_v из [38] при $\tau < 0.05$ (область приме-

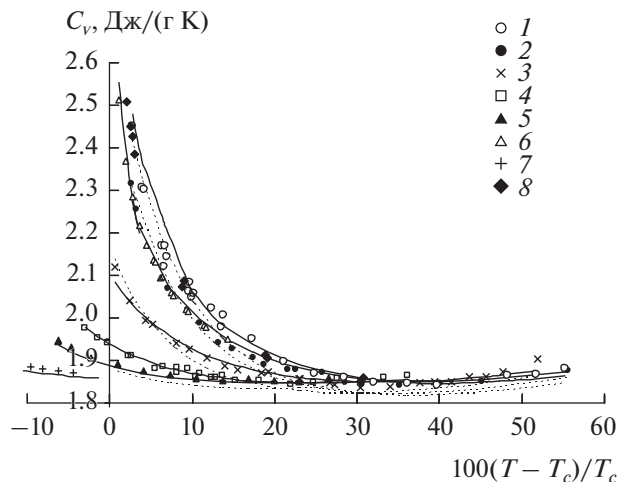


Рис. 2. Теплоемкость C_v на изохорах при $\rho > \rho_c$: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по (6), пунктирные линии – расчет по УС [8]; 1 – 162.9 кг/м^3 ($\sim \rho_c$), 2 – 189.5 , 3 – 229.9 , 4 – 267.5 , 5 – 289.2 [38]; 6 – 189.3 , 7 – 328.7 [40]; 8 – 160.7 ($\sim \rho_c$) [41].

ния скейлинга) ниже расчетной кривой до $\sim 2\%$, возможно, из-за осреднения на большом интервале температуры в $5\text{--}7 \text{ К}$ ($\Delta\tau \sim 0.03$), характерном для измерений в [38].

Для $\rho < \rho_c$ расчетная кривая теплоемкости C_v по (6) в пределах экспериментальной погрешности совпадает с имеющейся одной экспериментальной кривой C_v на изохоре $\rho = 128.0 \text{ кг/м}^3$ [38]. Кривая C_v , рассчитанная по регулярному УС [8] вдоль данной изохоры, проходит до 3% ниже данных [38] при $0.1 < \tau < 0.4$ в регулярной области аналогично штриховым кривым на рис. 2 при $\rho > \rho_c$.

Сравнение расчетных кривых C_v на изохорах, близких к ρ_c , с экспериментальными данными [38, 41] в критической области представлено на рис. 3 в зависимости от принятых значений T_c данной работы и T_c [41], где получены подробные данные C_v вблизи T_c . Расчетные кривые (6) хорошо согласуются с данными [38, 41] во всей области значений $\log \tau > -2.5$. При $\log \tau < -2.5$ наблюдаются расхождения расчетных значений (линия 4) и эксперимента (точки 1) при T_c , принятой для КУС (1). Штриховая линия 5, рассчитанная по (6) при $T_c = 190.663 \text{ К}$ [41], лучше согласуется с экспериментальными точками 2 [41], отнесенными к той же T_c .

Сравнение результатов расчета C_p (9) с экспериментальными данными [39, 42] на изобарах в критической области, а также с кривой по УС [7], приведено на рис. 4. Очевидно хорошее совпадение расчетных кривых C_p (9) с данными [39, 42], которые не использовались при нахождении коэффициентов КУС (1), и с табличными данными

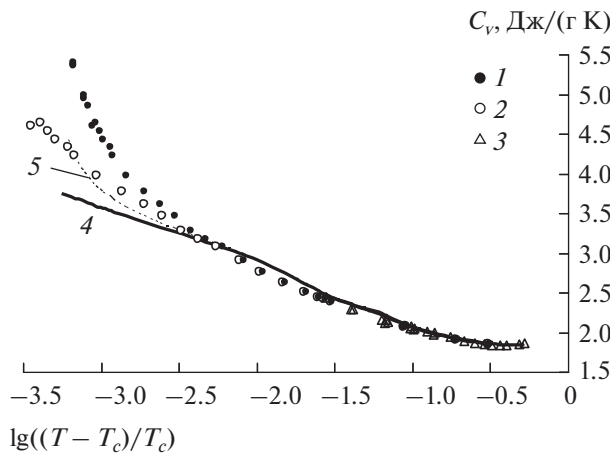


Рис. 3. Теплоемкость C_v на околокритических изохомах $\rho \sim \rho_c$: 1–3 – эксперимент; 1 – $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$ [41], 3 – 163.2 кг/м^3 [38], $T_c = 190.564 \text{ К}$ из данной работы; 2 – $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$, $T_c = 190.663 \text{ К}$ [41]; расчет: 4 – $\rho = 163.2 \text{ кг/м}^3$, T_c данной работы; 5 – 160.7 кг/м^3 , T_c из [41].

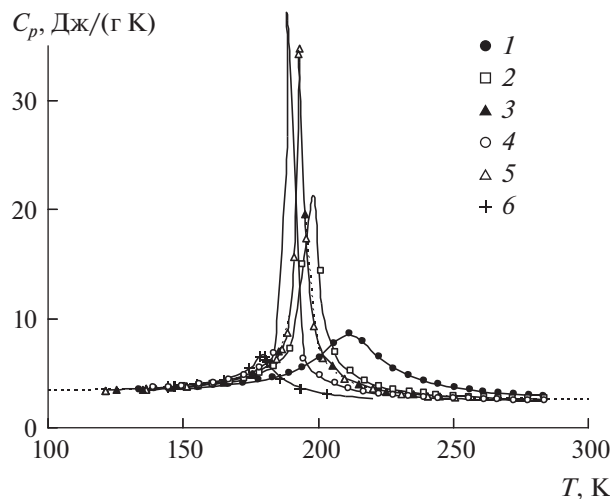


Рис. 4. Теплоемкость C_p на изообах в критической области: точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по (9), пунктир – расчет по УС [7] при $p = 5 \text{ МПа}$; 1 – 8.274 МПа , 2 – 5.516 , 3 – 5.00 , 4 – 4.30 [39]; 5 – 5.00 , 6 – 3.20 [42].

[7], рассчитанными по УС [7], константы которого определены с привлечением данных по тепловым свойствам.

На рис. 5 экспериментальные данные C_p [3] на изотермах $T \geq 250 \text{ К}$ в регулярной области при p до 30 МПа совпадают с расчетными кривыми C_p (9).

Расчет $C_p(T)$ на изообах по уравнению (9) показал хорошее совпадение с данными [1–3, 39, 42] в области температур от 100 до 400 К и давлений

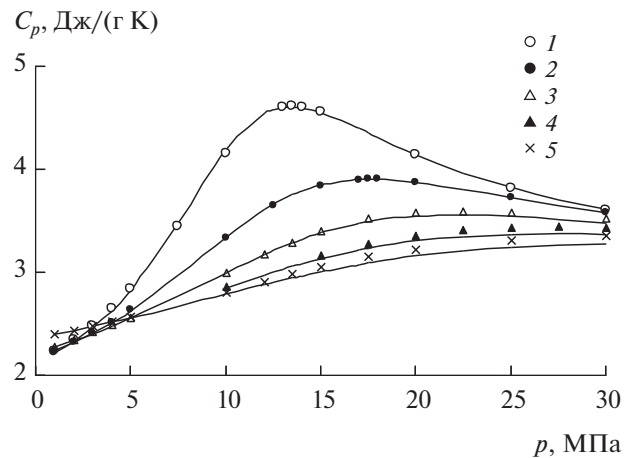


Рис. 5. Теплоемкость C_p на изотермах при $T > T_c$ в зависимости от давления в регулярной области: точки – экспериментальные данные [3], сплошные линии – расчет по (9); 1 – $T = 250 \text{ К}$, 2 – 275 , 3 – 300 , 4 – 325 , 5 – 350 .

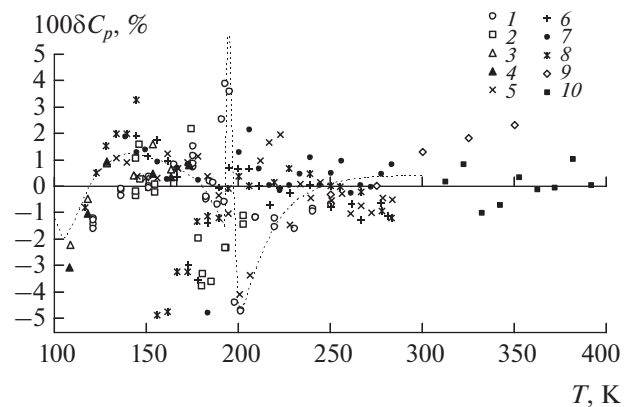


Рис. 6. Отклонения $\delta C_p = (C_{p,\text{exp}} - C_{p,\text{calc}}) / C_{p,\text{exp}}$ на изообах от расчетных значений $C_{p,\text{calc}}$ по (9); эксперимент: 1 – 5.0 МПа , 2 – 3.2 [42]; 3 – 4.33 , 4 – 6.40 [1]; 5 – 8.274 , 6 – 2.413 , 7 – 4.30 , 8 – 1.034 [39]; 9 – 30.0 [3]; 10 – 20.68 [2]; штриховая линия – отклонения табличных данных C_p [7] при 5 МПа от расчетных C_p (9).

до 30 МПа (рис. 6). Отклонения большинства экспериментальных точек от расчетных кривых находятся в интервале от -4 до $+3\%$, что соответствует погрешности измерений. Максимальные отклонения от табличных данных при 5 МПа [7] (штриховая линия) находятся в области вблизи T_c , что, видимо, является следствием учета масштабной части p_{scal} (5) в УС (1) по сравнению с УС [7].

На рис. 7 приведены кривые C_v , рассчитанные по формуле (6) в данной работе (линии 2)

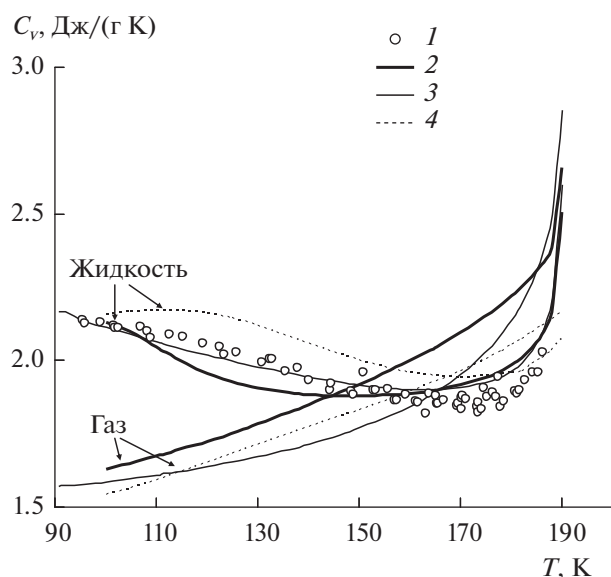


Рис. 7. Поведение C_v на ветвях бинодали: 1 – эксперимент [38]; 2 – (6), данная работа; 3 – УС [7]; 4 – табличные данные [4].

на бинодали вдоль ветви газа и жидкости, в сравнении с табличными данными [7] (линии 3) и [4] (линии 4). Экспериментальные данные C_v на бинодали имеются только для ветви жидкости 1 [38]. При расчете $C_{v, \text{рег}}$ (7) применен коэффициент $A_{13} = -0.0000087340$ из регулярного УС (3), определенный по экспериментальному значению C_v при 100 К [38]. Максимальное отклонение значений C_v (6) на ветви жидкости в интервале

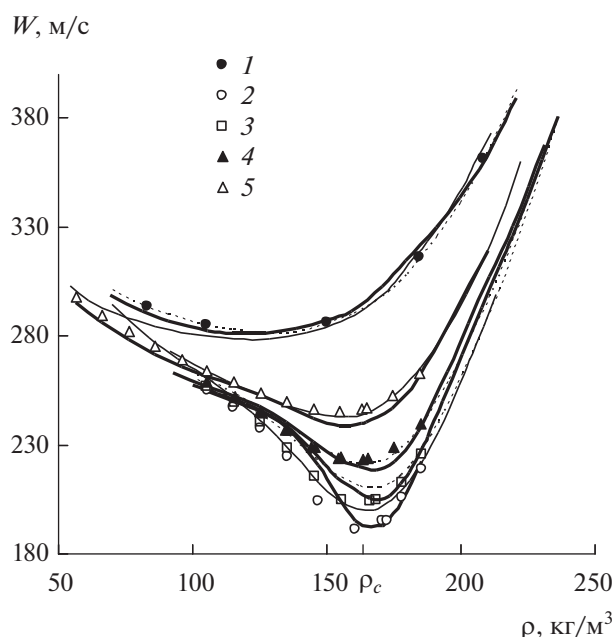


Рис. 9. Скорость звука W на изотермах вблизи T_c : жирные линии – данная работа, (10); тонкие (200.16, 193.05, 190.86 К) – расчет по кроссоверному УС [48]; штриховые (200.16, 191.46, 190.86 К) – УС [7]; эксперимент: 1 – 200.16 К [43], 2 – 190.63, 3 – 190.86, 4 – 191.46, 5 – 193.05 [46].

$110 < T < 140$ К от кривой [7] (линия 3) не превышает 4%, что находится в пределах погрешности данных [38]. Кривые C_v на газовой ветви бинодали, рассчитанные по регулярным УС [7] и [4], лежат ниже кривой 2, при расчете которой учтены регулярные и масштабные вклады в C_v (6) и которая лучше отражает реальное поведение C_v .

Скорости звука W_{calc} , рассчитанные по (10) вдоль газовой ветви и ветви жидкости пограничной кривой (рис. 8, линии 1), показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными [44, 46]. В области $110 < T < 140$ К на ветви жидкости имеется небольшое отличие от справочных данных [7] (линии 2), связанное с меньшими значениями расчетных C_v (6). Отметим, что данные по скорости звука не привлекались для получения коэффициентов КУС (1).

В критической области поведение кривых W_{calc} (10) по настоящей модели в зависимости от плотности на изотермах, близких к T_c , показано на рис. 9 (жирные линии). Видно хорошее соответствие экспериментальным данным [43, 46] и кривым УС [7] (штриховые линии). Здесь заметно более крутое падение кривых W_{calc} (10) к минимальным значениям при ρ_c по сравнению с экспериментальными кривыми в газовой области $120 \text{ кг/м}^3 < \rho < \rho_c$ при $T \sim T_c$. Этот недостаток модели, вероятно, связан с малочисленно-

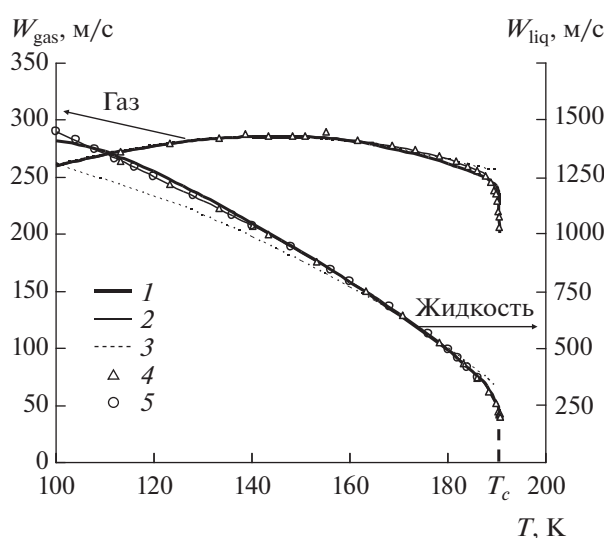


Рис. 8. Скорость звука W вдоль бинодали: 1 – расчет по (10), данная работа; 2 – УС [7]; 3 – табличные данные [4]; эксперимент: 4 – [46], 5 – [44].

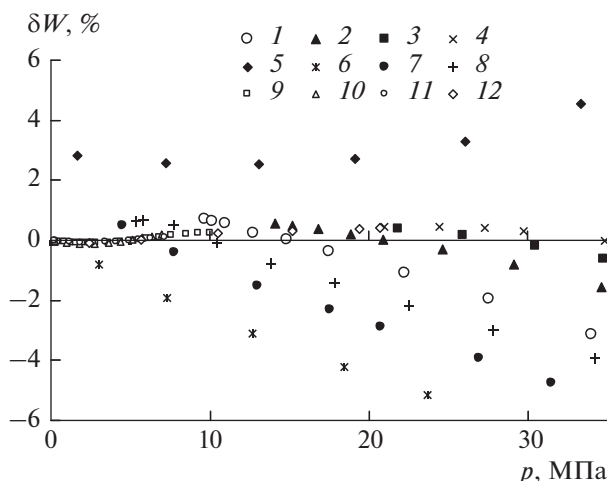


Рис. 10. Отклонения ΔW на изотермах от расчетных значений (10); эксперимент: 1 – 210 К, 2 – 240, 3 – 270, 4 – 300, 5 – 100, 6 – 150, 7 – 170, 8 – 184 [44]; 9 – 275 [47]; 10 – 255, 11 – 300 [45]; 12 – 298 [46].

стью (p, ρ, T)-данных в этой области, вследствие чего температурная область перехода к масштабным законам для производных давления, регулируемая коэффициентом λ^a (см. таблицу) в Y (2), меньше, чем для экспериментальных кривых. Тонкими линиями на рис. 9 для изотерм 200.16, 193.05, 190.86 К показано поведение кривых W_{calc} по кроссоверной модели УС (восемь регулярных и четыре масштабных подгоночных коэффициента) [48] в критической области при $90 < p < 230 \text{ кг/м}^3$. Вне данного интервала заметны растущие отклонения расчетных кривых [48] от значений W_{exp} .

Отклонения значений W_{exp} разных авторов от расчетных W_{calc} (10) в интервале от 100 до 300 К и давлений до 35 МПа (рис. 10) находятся в пределах $\pm 4\%$. В области давлений до 10 МПа W_{calc} наблюдается хорошее согласие с величинами W_{exp} из работ [45–47], в которых авторы оценивают погрешность измерений не более $\pm 0.03\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью термического комбинированного уравнения состояния в явной форме, включающего новое 13-константное УС для регулярной области и масштабное 6-константное УС для критической области состояний, предложено описание термических и калорических свойств CH_4 . Описание (p, ρ, T)-данных получено в однофазной области газового и жидкого состояний до 30 МПа от 100 до 520 К с $\sigma_p \sim 0.5\%$. По коэффициентам комбинированного уравнения, найденным при аппроксимации (p, ρ, T)-данных, вычислены теплоемкость C_v и скорость звука в широком диапазоне параметров однофазного состояния, включая кри-

тическую область. Кривые для C_v , рассчитанные на тех же изохорах и изотермах, на которых имеются экспериментальные данные по C_v у разных авторов, показывают хорошее согласие с экспериментом с отклонениями в пределах до 4% в регулярной области состояния и до 8–10% в критической области. Сингулярное поведение C_v в критической области рассчитано с применением критических индексов, полученных для трехмерной модели Изинга. Регулярное поведение расчетных свойств C_v, C_p и W по данной модели хорошо соответствует табличным величинам, найденным по многоконстантному регулярному УС [7] и экспериментальным данным с точностью 2–4% в разных областях состояний.

Сравнение расчетного поведения W по комбинированному УС (1) с расчетами по кроссоверной модели УС для CH_4 [48] показывает расхождение расчетных кривых по обеим моделям и с экспериментом в критической области не более 5%. Кроссоверные УС [12, 48] дают описание C_v, W с меньшей погрешностью в критической области, поскольку их подгоночные константы получены с применением термических и калорических данных, но они пригодны в ограниченной области вокруг критической точки и неудобны для практических расчетов из-за неявной формы производных от давления и кроссоверной функции [48].

Предлагаемое комбинированное УС, включающее кроссоверную функцию, регулярную и масштабную части в явных формах с относительно малым числом подгоночных констант, позволяет проще рассчитывать термодинамические свойства CH_4 в разных областях состояния на уровне экспериментальной погрешности. Отметим, что данные по C_v, C_p и W не привлекались для получения подгоночных коэффициентов для настоящей модели. Поэтому практическое применение рассмотренной модели для расчетов теплофизических свойств других жидкостей требует меньше данных и является более удобным. Ранее аналогичный метод расчета термических и калорических свойств был применен для CO_2 и SF_6 , включая критическую область [18–21].

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (проекты №№ 121031700314-5, 121031800219-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Syed T.H., Hughes T.J., Marsh K.N., May E.F. Isobaric Heat Capacity Measurements of Liquid Methane, Ethane, and Propane by Differential Scanning Calorimetry at High Pressures and Low Temperatures // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 12. P. 3573.
2. Xiong Xiao, Al Ghafri Saif Z.S., Rowland D., Hughes T.J., Hnedkovsky L., Hefter G., May E.F. Isobaric Heat Capacity Measurements of Natural Gas Model Mixtures

- (Methane + *n*-heptane) and (Propane + *n*-heptane) by Differential Scanning Calorimetry at Temperatures from 313 K to 422 K and Pressures up to 31 MPa // *Fuel*. 2021. V. 296. 120668.
3. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. Flow-calorimetric Results for the Massic Heat Capacity c_p and the Joule–Thomson Coefficient of CH₄, of (0.85 CH₄ + 0.15 C₂H₆), and of a Mixture Similar to Natural Gas // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 601.
 4. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
 5. Friend D.G., Ely J.F., Ingham H. Thermophysical Properties of Methane // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 18. № 2. P. 583.
 6. Schmidt R., Wagner W. A New Form of the Equation of State for Pure Substances and Its Application to Oxygen // *Fluid Phase Equilib.* 1985. V. 19. № 3. P. 175.
 7. Setzmann U., Wagner W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991. V. 20. № 6. P. 1061.
 8. Span R., Wagner W. Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids // *Int. J. Thermophys.* 2003. V. 24. № 1. P. 41.
 9. Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д., Рыбаков С.И., Степанов С.А., Сычев В.В., Дрегуляс Э.К., Ставцев А.Ф. ГСССД 195-01. Таблицы стандартных справочных данных. Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91–700 К и давлениях 0.1–100 МПа. МТК-180 “ГСССД”, 2002.
 10. Kiselev S.B., Ely J.F. Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids // *Fluid Phase Equilib.* 2004. V. 222–223. P. 149.
 11. Kiselev S.B., Ely J.F. Generalized Crossover Description of the Thermodynamic and Transport Properties in Pure Fluids. II. Revision and Modifications // *Fluid Phase Equilib.* 2007. V. 252. P. 57.
 12. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б. Фундаментальные уравнения состояния углеводородов в критической области // *Химия и химическая промышленность*. 2010. № 3. С. 52.
 13. Chen Z.Y., Abbaci A., Tang S., Sengers J.V. Global Thermodynamic Behavior of Fluids in the Critical Region // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 42. P. 4470.
 14. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Не-параметрическое масштабное уравнение состояния для жидкостей // *ЖФХ*. 2007. Т. 81. № 6. С. 978.
 15. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Не-параметрическое масштабное уравнение состояния для флюидов с учетом асимметрии // *ЖЭТФ*. 2009. Т. 136. Вып. 2 (8). С. 311.
 16. Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Matizen E.V. Equation of Fluid and Gas State, Including Classical and Scaling Parts // *J. Mol. Liq.* 2009. V. 147. № 3. P. 162.
 17. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Станкус С.В. Описание теплоемкости C_v простых жидкостей с помощью термического уравнения состояния, включающего регулярную и масштабную части // *ТВТ*. 2015. Т. 53. № 3. С. 356.
 18. Bezverkhy P.P., Martynets V.G. Calculation of Thermodynamic Properties of CO₂ Using the Combined Thermal Equation of State with a Small Number of Adjustable Parameters // *High Temp.–High Press.* 2016. V. 45. P. 145.
 19. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Расчет термодинамических свойств SF₆, включая критическую область. Комбинированное термическое уравнение состояния с малым числом параметров // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 5. С. 706.
 20. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Расчет термодинамических свойств SF₆, включая критическую область. Тепловые функции и скорость звука // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 5. С. 716.
 21. Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Kaplun A.B., Meshalkin A.B. The Thermodynamic Properties of CO₂ up to 200 MPa Including the Critical Region, Calculated by a New Combined Equation of State with Few Parameters // *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41 № 2. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2576-3>
 22. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Phenomenological Method for Construction of the Liquid and Gas Equation of State // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 4285.
 23. Kaplun A., Meshalkin A. Simple Self-empirical Equation of State of Liquid and Gas for Engineering Calculation // *Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 1463.
 24. Lee Y., Shin M.S., Yeo J.K., Kim H. A Crossover Cubic Equation of State Near to and Far from the Critical Region // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. № 9. P. 1257.
 25. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов // *Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. Холодильная техника и кондиционирование*. 2013. № 2.
 26. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // *Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. “Процессы и аппараты пищевых производств”*. 2013. № 3. С. 29.
 27. Meshalkin A.B., Dutova O.S. Equation of Liquid, Gas, and Fluid State for Methane // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1677. 012171.
 28. Haendel G., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in the Homogeneous Gas and Liquid Regions in the Temperature Range from 100 K to 260 K and at Pressures up to 8 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. P. 685.
 29. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the (p ; ρ ; T) Relation of Methane and Carbon Dioxide in the Temperature Range 240 K to 520 K at Pressures up to 30 MPa Using a New Accurate Single-sinker Densimeter // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 251.
 30. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. (Pressure, Density, Temperature) Measurements in the Critical Region of Methane // *J. Chem. Thermodyn.* 1986. V. 18. P. 1103.
 31. Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and Correlation of the Equilibrium Liquid and Vapour Densities and the Vapour Pressure Along the Coexistence Curve of Methane // *J. Chem. Thermodyn.* 1986. V. 18. P. 739.

32. Woolley H.W. A Switch Function Applied to the Thermodynamic Properties of Steam near and not near the Critical Point // *Int. J. Thermophys.* 1983. V. 4. № 1. P. 51.
33. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для аргона, азота и диоксида углерода // *Теплофизика и аэромеханика*. 2017. Т. 24. № 4. С. 529.
34. Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. Crossover Parametric Equation of State for Ising-like Systems // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. 026125.
35. Sengers J.V., Shanks J.G. Experimental Critical Exponent Values for Fluids // *J. Stat. Phys.* 2009. V. 137. P. 857.
36. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962. 1097 с.
37. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
38. Younglove B.A. The Specific Heats C_σ and C_v of Compressed and Liquified Methane // *J. Res. NBS (Phys. Chem.)*. 1974. V. 78A. № 3. P. 401.
39. Jones M.L., Mage D.T., Faulkner R.C., Katz D.L. Measurement of the Thermodynamic Properties of Gases at Low Temperature and High Pressure – Methane // *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1963. V. 59. № 44. P. 52.
40. Roder H.M. Measurements of the Specific Heats, C_σ and C_v of Dense Gaseous and Liquid Ethane // *J. Res. NBS (Phys. Chem.)*. 1976. V. 80A. № 5–6. P. 739.
41. Анисимов М.А., Бекетов В.Г., Воронов В.П., Нагаев В.Б., Смирнов В.А. Экспериментальное исследование T , ρ -зависимости вдоль кривой сосуществования и изохорной теплоемкости метана // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. М: Изд-во стандартов, 1982. Вып. 16. С. 124.
42. Kasteren H.G., Zeldenrust H. A Flow Calorimeter for Condensable Gases at Low Temperatures and High Pressures. 2. Compilation of Experimental Results and Comparison with Predictions Based on a Modified Redlich–Kwong Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979. V. 18. № 4. P. 339.
43. Sivaraman A., Gammon B.E. Speed-of-sound Measurements in Natural Gas Fluids. Gas Research Institute Report. 1986. № 86-0043.
44. Straty G.C. Velocity of Sound in Dense Fluid Methane // *Cryogenics*. 1974. V. 14. P. 367.
45. Ewing M.B., Goodwin A.R.H. Speed of Sound, Perfect-gas Heat Capacities, and Acoustic Virial Coefficients for Methane Determined Using Spherical Resonator at Temperatures between 255 K and 300 K and Pressures in the Range 171 kPa to 7.1 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. P. 1257.
46. Gammon B.E., Douslin D.R. The Velocity of Sound and Heat Capacity in Methane from Near-critical to Subcritical Conditions and Equation-of-state Implications // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 203.
47. Trusler J.P.M., Zarari M. The Speed of Sound and Derived Thermodynamic Properties of Methane at Temperatures between 275 K and 375 K and Pressures up to 10 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. № 9. P. 973.
48. Kurumov D.S., Olchoway G.A., Sengers J.V. Thermodynamic Properties of Methane in the Critical Region // *Int. J. Thermophys.* 1988. V. 9. № 1. P. 73.