

УДК 536.71

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ШИРОКОЙ ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

© 2024 г. С. В. Рыков*, И. В. Кудрявцева, В. А. Рыков

*Университет информационных технологий, механики и оптики (ИТМО), Санкт-Петербург, Россия***E-mail: togg1@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Разработано единое фундаментальное уравнение состояния метана, передающее экспериментальные данные о плотности, изохорной и изобарной теплоемкости, скорости звука в пределах экспериментальной неопределенности этих данных в диапазоне параметров состояния по давлению до 500 МПа, плотности до 450 кг/м³, температуре от 90.641 до 620 К. Единое фундаментальное уравнение состояния разработано в рамках масштабной теории критических явлений. В соответствии со степенными законами масштабной теории данное уравнение передает поведение изотермической сжимаемости, изохорной и изобарной теплоемкости, скорости звука в асимптотической окрестности критической точки. Выражение для свободной энергии Гельмгольца, которое лежит в основе единого фундаментального уравнения состояния, состоит из трех слагаемых: идеально-газовой компоненты, регулярной и сингулярной компонент. В структуру сингулярной компоненты включена кроссоверная функция в виде экспоненциальной зависимости от плотности, которая в области малых плотностей и давлений обеспечивает переход единого фундаментального уравнения состояния в уравнение состояния вириального вида. Сингулярная компонента единого фундаментального уравнения состояния рассчитана на основе нового представления масштабной гипотезы, которое основано на линейной модели Скофилда—Литстера—Хо и гипотезе Бенедекка. К расчету параметров сингулярной компоненты единого фундаментального уравнения состояния привлекается также соотношение подобия, на основе которого устанавливается связь параметров сингулярной компоненты единого фундаментального уравнения состояния с параметрами модели Покровского для реальной жидкости. Показано, что использование соотношения подобия позволило уменьшить число индивидуальных параметров единого фундаментального уравнения состояния и исключить из расчетной схемы при определении его коэффициентов данные об изохорной теплоемкости C_p , относящиеся к асимптотической окрестности критической точки. Обсуждается соответствие результатов, полученных в настоящей работе и в расчетах, выполненных, во-первых, на основе кроссоверных моделей для широкой окрестности критической области, во-вторых, в рамках фундаментального уравнения состояния Setzmann и Wagner (1991) и комбинированного уравнения Безверного и Дутовой (2023).

DOI: 10.31857/S0040364424030036

ВВЕДЕНИЕ

При расчете равновесных свойств индивидуальных веществ в широкой области параметров состояния, включающей область разреженного газа, плотной жидкости при низких и высоких температурах, а также окрестность критической точки (КТ) все чаще используются уравнения состояния (УС) в переменных плотность ρ и

температура T , которые относят к единым фундаментальным УС (ЕФУС) [1–4] или комбинированным УС (КУС) [5]. Обусловлено это тем, что для описания регулярной части термодинамической поверхности фундаментальные уравнения состояния (ФУС) в переменных (ρ, T) показали свою эффективность, и именно на основе ФУС чаще всего в настоящее время рассчитываются таблицы стандартных справочных данных

(ССД) чистых веществ. Принципиальное отличие ЕФУС и КУС от ФУС заключается в том, что при построении ФУС не учитываются особенности термодинамической поверхности в окрестности критической точки. Поэтому закономерно, что с целью расширить рабочую область ФУС и на окрестность критической точки появились работы, в которых в структуру ФУС включены компоненты, отвечающие за особенности термодинамической поверхности в асимптотической окрестности КТ [1–4, 6, 7]. К этим особенностям, в частности, относятся степенные законы, подтвержденные экспериментально и описывающие поведение давления p на критической изотерме, изохорной теплоемкости C_v , изобарной теплоемкости C_p и коэффициента изотермической сжимаемости K_T [8]:

$$\Delta p|_{T=T_c} = \Lambda_0 \Delta \rho |\Delta \rho|^{\delta-1} + \Lambda_0^* \Delta \rho |\Delta \rho|^{\delta-1+\Delta/\beta},$$

$$C_v|_{\rho=\rho_c} = \Lambda_1 |\tau|^{-\alpha} + \Lambda_1^* |\tau|^{-\alpha+\Delta} + \dots, \quad (1)$$

$$C_p|_{\rho=\rho_c} = \Lambda_2 |\tau|^{-\gamma} + \Lambda_2^* |\tau|^{-\gamma+\Delta} + \dots,$$

$$K_T|_{\rho=\rho_c} = \Lambda_3 |\tau|^{-\gamma} + \Lambda_3^* |\tau|^{-\gamma+\Delta} + \dots \quad (2)$$

Здесь $\Delta p = (p - p_c)/p_c$, p_c – критическое давление; Λ_i и Λ_i^* ($i=0, \dots, 3$) – постоянные коэффициенты; α , γ , δ , β – критические индексы; Δ – неасимптотический критический индекс; $\Delta \rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, ρ_c – критическая плотность; $\tau = (T - T_c)/T_c$, T_c – критическая температура.

Зависимости (1), (2) получили свое объяснение в рамках современной физики критических явлений – масштабной теории (МТ) [8]. Поэтому когда утверждается, что УС удовлетворяет МТ, то имеется в виду, что это уравнение в асимптотической окрестности критической точки описывает поведение p , C_v , C_p и K_T в соответствии со степенными законами (1), (2). Критические показатели γ и β , входящие в (1), (2), в данной работе выбраны в соответствии с трехмерной моделью Изинга – $\gamma = 1.239$ и $\beta = 0.3255$, они использовались при построении КУС метана в [5]. Заметим, что после того, как заданы точные значения двух критических индексов, оставшиеся два индекса рассчитываются по уравнениям $2 - \alpha = \beta\delta + \beta$ и $\gamma = \beta\delta - \beta$ [9].

Уравнения состояния, которые относятся к ЕФУС, имеют разную структуру, подробно рассмотрены в ряде работ и нашли свое применение как в инженерных расчетах, так и при разработке таблиц ССД аргона [6], шестифтористой серы [10], холодильных агентов четвертого поколения R1234yf [11], R1233zd(E) [12], R1234ze(E) [13] и ряда других технически важных веществ. Что ка-

сается КУС, то эти уравнения получили свое развитие в многочисленных работах [5, 14, 15] при описании равновесных свойств диоксида углерода, шестифтористой серы и других технически важных веществ. В частности, в рамках данного подхода разработаны и аттестованы таблицы ССД SF_6 [14]. Схемы построения и использования ЕФУС и КУС принципиально различаются. Поскольку схема построения ЕФУС обсуждается в данной работе на примере описания равновесных свойств метана, то здесь только заметим, что эта схема подробно описана в [16] и во многом совпадает с методом построения УС вириального вида [17]. Например, давление в рамках предлагаемого подхода в общем виде имеет следующую структуру:

$$p(\rho, T) = p_{\text{reg}}(\rho, T) + \phi p_{\text{ner}}(\rho, T). \quad (3)$$

Здесь $p_{\text{reg}}(\rho, T)$ – регулярная функция ρ и T вириального вида; ϕ – кроссоверная функция, которая в области малых плотностей стремится к нулю, а в критической точке равна единице; $p_{\text{ner}}(\rho, T)$ – нерегулярная функция, которая и обеспечивает выполнение степенных законов МТ в окрестности критической точки.

Авторы [5, 15] для построения КУС метана используют комбинированное уравнение для давления $p(\rho, T)$, которое имеет следующую форму:

$$p(\rho, T) = [1 - Y(\rho, T)] p_r(\rho, T) + Y(\rho, T) p_{\text{scal}}(\rho, T), \quad (4)$$

где $p_r(\rho, T)$ – регулярная функция; $p_{\text{scal}}(\rho, T)$ – нерегулярная функция, обеспечивающая выполнение степенных законов (1), (2) в асимптотической окрестности критической точки; $Y(\rho, T)$ – кроссоверная функция

$$Y = \omega(1 - \frac{\omega}{\omega_t})^2 / (1 - \frac{1}{\omega_t})^2 \text{erfc}(\sqrt{\lambda} |\tau|) \exp(-\mu \Delta \rho^2).$$

Здесь $\omega = \rho/\rho_c$; $\omega_t = \rho_t/\rho_c$, ρ_t – плотность жидкости в тройной точке; $\Delta \rho = \omega - 1$.

Заметим, что в критической точке $1 - Y(\rho_c, T_c) = 0$ и, следовательно, $[1 - Y(\rho_c, T_c)] \times p_r(\rho_c, T_c) = 0$. Однако равенство $p(\rho_c, T_c) = p_c$ в рамках (4) выполняется, так как $Y(\rho_c, T_c) \times p_{\text{scal}}(\rho_c, T_c) = p_c$. При этом все масштабные члены, входящие в $p_{\text{scal}}(\rho, T)$, в критической точке, как это и следует из МТ, равны нулю. Равенство $p_{\text{scal}}(\rho_c, T_c) = p_c$ выполняется за счет компоненты p_c , входящей в p_{scal} и не относящейся к масштабным составляющим функции $p_{\text{scal}}(\rho, T)$.

Таким образом, вклад регулярной составляющей $p_r(\rho, T)$ в давление метана в асимптотической окрестности критической точки становится настолько малым, что поведение $p(\rho, T)$,

по мнению авторов [5], целиком определяется функцией $p_{\text{scal}}(\rho, T)$. Важным является и то, что при поиске коэффициентов и параметров КУС в [5] привлекались только термические данные и одно экспериментальное значение C_v [18] при $T = 100$ К.

Подчеркнем, в предлагаемом подходе к построению фундаментального уравнения состояния применяется другая концепция. Заключается она в том, что за равенство $p(\rho_c, T_c) = p_c$ в критической точке отвечает именно регулярная составляющая (3) $p_{\text{reg}}(\rho, T)$, т.е. $p_{\text{reg}}(\rho_c, T_c) = p_c$, а $p_{\text{per}}(\rho_c, T_c) = 0$.

Для того чтобы удовлетворить степенным законам (1) и (2), в случае (3) необходимо потребовать выполнения следующих условий [19]:

$$p(\rho, T) \Big|_{\rho=\rho_c, T=T_c} = p_c, \left(\frac{\partial p^n}{\partial \rho^n} \right) \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right) \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} \sim o(\tau),$$

где $n = \overline{1, \dots, 4}$, o – символ Ландау.

Если УС (3) удовлетворяет, например, только условиям $p(\rho, T) \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} = p_c$ и $\left(\frac{\partial p^n}{\partial \rho^n} \right) \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, n = 1, 2, 3$, как в случае ФУС [20] или уравнения Ван-дер-Ваальса, то в асимптотической окрестности критической точки выполняются степенные законы $\Delta p \Big|_{T=T_c} = \Lambda_0 \Delta \rho |\Delta \rho|$, $C_p \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} \sim |\tau|^{-1}$ и $K_T \Big|_{\rho=\rho_c, T \rightarrow T_c} \sim |\tau|^{-1}$, а не (1) и (2).

В случае (3) для выполнения степенных законов МТ (1) и (2) необходимо, чтобы регулярная функция $p_{\text{reg}}(\rho, T)$ удовлетворяла требованиям, аналогичным (5):

$$p_{\text{reg}}(\rho, T) \Big|_{\rho=\rho_c, T=T_c} = p_c, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial p_{\text{reg}}^n}{\partial \rho^n} \right) \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} = 0, \quad n = \overline{1, \dots, 4},$$

$$\left(\frac{\partial p_{\text{reg}}}{\partial \rho} \right) \Big|_{T=T_c, \rho=\rho_c} \sim o(\tau). \quad (7)$$

ФУС [20] имеет рабочую область по температуре от тройной точки и до 620 К, а по давлению – до 1000 МПа. Рабочая область КУС [5] существенно меньше. Однако и число коэффициентов и параметров КУС [5] и ФУС [20] отличается в разы. Так, в структуру ФУС [20] входит 40 коэффициентов и 155 нелинейных параметров (некоторые из этих параметров принимают одинаковые значения), а для расчетов по КУС [5, 15] требуется на основе экспериментальных p – ρ – T -данных установить 21 параметр и коэффициент.

Вместе с тем, в отличие от ФУС [20], КУС [5] позволяет в окрестности КТ описать C_v с точностью, соответствующей неопределенности экспериментальных данных.

Функция $p_{\text{scal}}(\rho, T)$ в (4) разработана на основе масштабной функции h_m химического потенциала [21]

$$h_m(x) = A \left[|x + x_p|^\gamma - |x_p - x_0^*|^\gamma \right], \quad (8)$$

где A и x_p – постоянные величины, $x = \tau / |\Delta \rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная, x_0^* – параметр уравнения линии насыщения в асимптотической окрестности критической точки $x = -x_0^*$.

В [22] в рамках феноменологической теории критической точки Мигдала [23] рассчитана масштабная функция $h(x)$ химического потенциала

$$h(x) = \left[A_1 |x + x_{ps}|^\gamma + B_1 |x + x_{ps}|^{\gamma-2n\beta} \right], \quad (9)$$

где x_{ps} – параметр уравнения линии псевдокритических точек $x = -x_{ps}$ [24], $n \in \{1, 2\}$.

Функция (8) – это частный случай (9) при $\gamma = 2n\beta$ и, как показано в [22], (8) и (9) имеют расчетные характеристики, отличающиеся от аналогичных характеристик параметрического масштабного уравнения Скофилда–Литстера–Хо [25] не более чем на 5%. В [26] показано, что ФУС, структурно включающее функцию (9), позволяет с высокой точностью описать равновесные свойства шестифтористой серы в широкой области параметров состояния, включая асимптотическую окрестность критической точки. Этот результат подтверждает перспективность использования масштабных функций в физических переменных при построении уравнений состояния, удовлетворяющих МТ. Вместе с тем включение функций (8) и (9) в УС приводит к появлению в структуре ряда выражений: свободной энергии Гельмгольца, скорости звука w , изохорной и изобарной теплоемкостей, интегралов от дифференциальных биномов [21], что усложняет расчеты равновесных свойств индивидуальных веществ в рамках [5, 14, 22, 26].

Цель данного исследования состоит, во-первых, в разработке метода построения ЕФУС в рамках феноменологической теории критической точки [4] с привлечением метода псевдокритических точек [24], гипотезы Бенедика [27] и теории подобия [28]; во-вторых, в апробации ЕФУС на примере описания равновесных свойств метана в широкой области параметров состояния, включая область разряженного газа и плотной жидкости, широкую окрестность критической точки и область метастабильного состояния вещества.

ВЫБОР СТРУКТУРЫ ЕФУС И МАСШТАБНОЙ ФУНКЦИИ

В рамках предлагаемого подхода используется следующее представление масштабной гипотезы:

$$\Delta S X_n^{\chi_n} = \sum_{i=0}^4 \left(\varphi_{0i} X_n^{\chi_n} + \varphi_{2i} m^2 X_n^{\chi_n} \right), \quad (10)$$

$$m = \Delta \rho X_n^{\frac{\beta}{\chi_n}}.$$

Здесь $\Delta S = (\rho T_c / p_c) [S(\rho, T) - S_0(\rho, T)] / \phi_0(\omega)$, S – энтропия, $S_0(\rho, T)$ и $\phi_0(\omega)$ – регулярные функции; $\Delta_0 = 0$, $\Delta_1 = \Delta$, $\Delta_2 = \gamma - \alpha$, $\Delta_3 = \Delta_4 = \beta\delta - 1$; χ_n – критический индекс; φ_{0i} и φ_{2i} – константы; X_n – термодинамическая функция, которая характеризуется критическим индексом χ_n (например, $X_1 = C_v$ и $\chi_1 = \alpha$, $X_2 = C_p$ и $\chi_2 = \gamma$, $X_3 = K_T$ и $\chi_3 = \gamma$):

$$X_n = D_n^* |\Delta \rho|^{-\chi_n/\beta} |x + x_n|^{-\chi_n}, \quad (11)$$

где D_n^* и x_n – постоянные величины.

В работе [29] показано, что на основе (10), (11) с помощью известного термодинамического соотношения $F = -\int S dT$ и принципа суперпозиции можно построить фундаментальное уравнение состояния

$$F(\rho, T) = F_{\text{reg}}(\rho, T) + F_{\text{nreg}}(\rho, T), \quad (12)$$

где $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ – регулярная функция; $F_{\text{nreg}}(\rho, T)$ – нерегулярная функция [30]:

$$F_{\text{nreg}}(\rho, T) = RT_c \phi(\omega) \sum_{m=0}^4 |\Delta \rho|^{\delta+1+\frac{\Delta_m}{\beta}} a_m(x), \quad (13)$$

$\phi(\omega)$ – кроссоверная функция; R – газовая постоянная; $a_m(x)$ – масштабные функции свободной энергии [13]:

$$a_0(x) = A_0 \left((x+x_1)^{2-\alpha} - \varepsilon_1 (x+x_2)^{2-\alpha} \right) + \quad (14)$$

$$+ B_0 (x+x_3)^{\gamma} + u_0 C_0, \\ a_1(x) = A_1 \left((x+x_1)^{2-\alpha+\Delta} - \varepsilon_1 (x+x_2)^{2-\alpha+\Delta} \right) + \quad (15)$$

$$+ B_1 (x+x_3)^{\gamma+\Delta} + u_1 C_1,$$

$$a_2(x) = u_2 \left[(x+x_1)^{2-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_1}{x_3} (x+x_3)^{2-\alpha+\Delta_1} + C_2 \right], \quad (16)$$

$$a_3(x) = u_3 \left[(x+x_3)^{\gamma+\Delta_2} + C_3 \right], \quad (17)$$

$$a_4(x) = u_4 \left[(x+x_1)^{\gamma+\Delta_2} - (x+x_3)^{\gamma+\Delta_2} + C_4 \right].$$

В формулах (14)–(17)

$$A_0 = \frac{-u_0 k \gamma_1}{[2\alpha b^2 \alpha_1 (1-\varepsilon_1)]}, B_0 = u_0 (2k)^{-1},$$

$$\alpha_1 = (2-\alpha)(1-\alpha), \gamma_1 = \gamma(\gamma-1), \varepsilon_1 = x_1/x_2,$$

$$b^2 = (\gamma-2\beta)[\gamma(1-2\beta)]^{-1}, k = [(b^2-1)/x_0]^\beta,$$

$$A_1 = -u_1 \frac{k(\gamma+\Delta_1)}{[2b^2 \alpha_2 (1-\varepsilon_2)]}, B_1 = u_1 (2k)^{-1},$$

$$\alpha_2 = (2-\alpha+\Delta_1)(1-\alpha+\Delta_1),$$

x_0 – значение масштабной переменной x на линии насыщения $x = -x_0$ (данное уравнение описывает линию насыщения в асимптотической окрестности критической точки).

В (14)–(17) C_m – постоянные, которые находят из равенств

$$a_m(x = -x_0) + \frac{x_0 a_m'(x = -x_0)}{(2-\alpha+\Delta_m)} = 0, \quad m \in \{0, 1, \dots, 4\},$$

где $\Delta_0 = 0$, $\Delta_1 = \Delta$, $\Delta_2 = \gamma - \alpha$, $\Delta_3 = \Delta_4 = \beta\delta - 1$.

Функция $F_{\text{reg}}(\rho, T)$ выбирается в (12) таким образом, чтобы, во-первых, в области малых плотностей и давлений был обеспечен переход к уравнению вириального вида, во-вторых, выполнялись требования $p(\rho_c, T_c) = p_c$ и условий (6), (7). В результате для функции F_{reg} запишем, используя рекомендации [13], следующее выражение:

$$F_{\text{reg}}(\rho, T) = F^0(\rho, T) + RT\omega y_2 + \\ + RT\omega(Z_c - 0.2)y_6 + RT\omega\tau_1 \times \\ \times [D_1(\omega-3) + D_2(\omega^2-2\omega)] + \quad (18)$$

$$+ RT\omega D_3(y_4 - y_6) + RT\omega \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^8 (C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^i),$$

где $\tau_1 = T_c/T - 1$; $Z_c = \frac{p_c}{(R\rho_c T_c)} \times 10^3$ – фактор сжимаемости в критической точке; $F^0(\rho, T)$ – идеально-газовая составляющая свободной энергии Гельмгольца;

$$y_2 = (-15.4 + 5.8\Delta\rho - 2.2\Delta\rho^2 + 0.6\Delta\rho^3)/12;$$

$$y_4 = 5 - 4\Delta\rho + 3\Delta\rho^2 - 2\Delta\rho^3 + \Delta\rho^4;$$

$$y_6 = 4 - 3\Delta\rho + 2\Delta\rho^2 - \Delta\rho^3 + \Delta\rho^5.$$

Коэффициенты D_1 , D_2 , D_3 , C_{ij} в (18) и u_i в (14)–(17) устанавливаются на основе экспериментальных p – ρ – T , C_v – ρ – T -данных и инфор-

мации о втором B и третьем C вириальных коэффициентах путем поиска минимума функционала

$$\Phi = \sum_i Q_{Li} (L_i^{\text{exp}} - L_i^{\text{calc}})^2 + \sum_i Q_{\mu i} (\mu_i^+ - \mu_i^-)^2. \quad (19)$$

Здесь Q_{Li} — вес i -й экспериментальной точки свойства L (например, $L = p$, $L = C_v$ и т.д.); L_i^{calc} — значение свойства L , рассчитанное по ЕФУС (12) при тех же значениях параметров состояния, что и экспериментальное значение L_i^{exp} ; $Q_{\mu i}$ — вес i -й точки из массива данных $\mu^\pm - \rho^\pm - T$, рассчитанных на основе уравнения (12), где μ^- , ρ^- и μ^+ , ρ^+ — соответственно значения химического потенциала μ и плотности на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения.

Для поиска минимума (19) разработана компьютерная программа на языке Фортран-90 с использованием алгоритма SVD [31]. Объем данных, используемых при поиске значений D_1 , D_2 , D_3 и $C_{i,j}$, для каждого вещества обрабатывается индивидуально. Например, для метана имеется обширная, но не согласованная между собой, информация о C_v в окрестности критической точки из разных источников. Поэтому для определения значений D_1 , D_2 , D_3 и $C_{i,j}$ экспериментальные данные о C_v , полученные в этой области параметров состояния, не привлекались. Более подробно этот вопрос обсуждается ниже.

Параметры A_0 и B_0 функции $a_0(x)$ (14) получены с привлечением линейной модели (ЛМ) Скофилда—Литстера—Хо [25]. ЛМ связывает ρ и T с полярными координатами r , θ :

$$\Delta\mu = u_0 r^{\beta\delta} \theta(1 - \theta^2), \quad \tau = r(1 - b^2\theta^2), \quad \Delta\rho = kr^{\beta}\theta,$$

где u_0 — индивидуальная постоянная вещества.

Анализ показал, что наибольшее влияние на характер поведения C_v в асимптотической окрестности критической точки оказывает компонента ФУС с масштабной функцией $a_0(x)$ (14) [32]:

$$a_0(x) = -\frac{u_0 k \gamma_1 x_0^{2-\alpha}}{2\alpha b^2 \alpha_1 (1 - \varepsilon_1)} \times \\ \times \left((\varphi + \varphi_1)^{2-\alpha} - \varepsilon_1 (\varphi + \varphi_2)^{2-\alpha} \right) + \\ + \frac{u_0 x_0^\gamma}{2k} (\varphi + \varphi_3)^\gamma + u_0 C_0, \quad (20)$$

где $\varphi = x/x_0$; $\varphi_i = x_i/x_0$, $i \in \{1, 2, 3\}$.

Выражение (14) приведено к виду (20), так как в [33] разработана методика расчета параметров $\varphi_i = x_i/x_0$ с привлечением только критических индексов. Значения φ_1 , φ_2 , φ_3 рассчитаны по методике [33] при $\gamma = 1.239$ и $\beta = 0.3255$. В результате получены $\varphi_1 = 2.80724764$,

$\varphi_2 = 14.47173023$, $\varphi_3 = 5.73246814$. Еще раз подчеркнем, что данные значения φ_1 , φ_2 и φ_3 универсальны с точностью до универсальности критических индексов [33].

Таким образом, функция (14) определена с точностью до параметров u_0 и x_0 . Для расчета u_0 использовалась следующая обобщенная зависимость [28]:

$$u_0 = \left[\frac{k}{A + BZ_c} \right]^\delta. \quad (21)$$

Параметры A и B найдены на основе значений k и u_0 , приведенных в [34–37] для ряда веществ: $A = 1.26874703$ и $B = -2.29885011$, $Z_c = 0.286463$. Формула (21) справедлива в случае $\gamma \approx 1.24$ и $\delta \approx 4.8$ [28]. Для метана получено следующее значение: $u_0 = 3.1150757763$.

Согласно полученным значениям φ_i , параметры x_i удовлетворяют неравенствам $x_1 < x_2 < x_3$, и в этом случае [24] уравнение (12) описывает метастабильную область до границы устойчивости однородного состояния вещества — спинодали, положение которой на термодинамической поверхности определяется на основе равенства $(\partial\rho/\partial p)_T = 0$.

Линия псевдокритических точек (на которой $C_v = +\infty$), согласно [38], определяется равенствами $(\partial\rho/\partial p)_T = 0$ и $(\partial T/\partial s)_p = 0$. В рамках метода построения ЕФУС (12) положение псевдокритических точек на термодинамической поверхности задается уравнением $x = -x_1$. Линия $x = -x_1$, как и линии $x = -x_2$ и $x = -x_3$, лежит в области лабильных состояний вещества [39].

Кроссоверная функция $\phi(\omega)$ в (12) выбрана в виде [19]

$$\phi(\omega) = \exp\left(-\frac{a(\Delta\rho)^2}{\omega^b}\right),$$

где $a = 2$, $b = 0.5$.

Апробация предложенной методики построения ФУС (12) проведена на примере описания равновесных свойств метана — вещества, для которого имеется обширная экспериментальная информация в широкой области параметров состояния [18, 40–83].

ЕДИНОЕ ФУС МЕТАНА

Идеально-газовая составляющая для метана $F^0(T, \rho)$ выбрана в соответствии с рекомендациями [20]:

$$F^0(T, \rho) = RT \left(\ln \rho + a_1^0 + a_2^0 t^{-1} + 3.0016 \ln t^{-1} + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^5 V_i \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{U_i}{T}\right) \right) \right),$$

где $t = T/T_c$, $a_1^0 = 4.81788039$, $a_2^0 = -6.32267028$, $V_1 = 0.008449$, $V_2 = 4.6942$, $V_3 = 3.4865$, $V_4 = 1.6572$, $V_5 = 1.4115$, $U_1 = 648$, $U_2 = 1957$, $U_3 = 3895$, $U_4 = 5705$, $U_5 = 15080$. Значения a_1^0 и a_2^0 определены в данной работе, исходя из $H_0 = 0$ кДж/кг и $S_0 = 0$ кДж/(кг К) при $T = 298.15$ К и $p = 1$ атм в состоянии идеального газа [20].

Выражение для давления $p(\rho, T)$ выведено на основе ФУС (12) по известной термодинамической формуле $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$:

$$\begin{aligned} p(\rho, T) = & \rho RT \left[1 + y_1 \omega^2 + y_2 \omega + \right. \\ & + D_3 (y_3 \omega^2 + y_4 \omega - y_5 \omega^2 - y_6 \omega) + \\ & + (y_3 \omega^2 + y_6 \omega) (Z_c - 0.2) + \\ & + \omega \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^8 C_{i,j} \tau_1^j \Delta \rho^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \\ & + D_1 \omega \tau_1 (2\omega - 3) + D_2 \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) \left. \right] + \\ & + \rho RT_c \omega \sum_{m=0}^4 \left[\frac{d\phi(\omega)}{d\omega} |\Delta \rho|^{\delta+1+\frac{\Delta_m}{\beta}} a_m(x) + \right. \\ & + \left. \left(\delta+1+\frac{\Delta_m}{\beta} \right) \text{sign}(\Delta \rho) \phi(\omega) |\Delta \rho|^{\delta+\frac{\Delta_m}{\beta}} a_m(x) + \right. \\ & \left. \left. \phi(\omega) |\Delta \rho|^{\delta+1+\frac{\Delta_m}{\beta}} \frac{\partial x}{\partial \omega} \frac{da_m(x)}{dx} \right] \right], \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} y_i(\omega) &= y'_{i+1}(\omega) \quad (i \in \{1, 2, 3\}); \\ y_1 &= (5.8 - 4.4\Delta\rho + 1.8\Delta\rho^2) / 12, \\ y_3 &= -4 + 6\Delta\rho - 6\Delta\rho^2 + 4\Delta\rho^3, \\ y_5 &= -3 + 4\Delta\rho - 3\Delta\rho^2 + 5\Delta\rho^4; \\ d\phi(\omega) / d\omega &= a\Delta\rho\phi(\omega)(b\Delta\rho - 2\omega) / \omega^{b+1}. \end{aligned}$$

Формулы для расчета в рамках предложенного подхода имеют простую структуру. Например, расчетная формула для теплоемкости $C_v = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$, полученная на основе (12), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} C_v(\rho, T) = & C_v^0(T) - \\ & - R\omega t^{-2} \sum_{i=0}^{22} \sum_{j=0}^8 C_{i,j} j(j-1) \tau_1^{j-2} \Delta \rho^i - \\ & - RT_c T \phi(\omega) \sum_{m=0}^4 |\Delta \rho|^{\delta+1+\frac{\Delta_m}{\beta}} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{d^2 a_m(x)}{dx^2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $(\partial x / \partial T)_\rho = \left(T_c |\Delta \rho|^{\frac{1}{\beta}} \right)^{-1}$; $C_v^0(T) = -T \times$
 $\times (\partial^2 F^0(\rho, T) / \partial T^2)_\rho$ — идеально-газовая изохорная теплоемкость, или

$$C_v^0(T) = R \left\{ 3.0016 + \sum_{i=1}^5 \left[\frac{V_i (U_i / T)^2 \exp(-U_i / T)}{(1 - \exp(-U_i / T))^2} \right] \right\}.$$

Коэффициенты ФУС (12) определены с помощью экспериментальной информации [18, 40–57]. В результате для коэффициентов и параметров уравнений (12)–(18) получены следующие значения:

$$\begin{aligned} T_c &= 190.564 \text{ К}; p_c = 4.5992 \text{ МПа}; \\ \rho_c &= 162.562 \text{ кг/м}^3; \\ R &= R_{id} / m; R_{id} = 8.3144598 \text{ Дж/(моль К)}; \\ m &= 16.0428 \text{ г/моль}; \\ D_1 &= 0.5568187048, D_2 = 0.8753156852, \\ D_3 &= -5.3733711776 \times 10^{-3}; \\ u_0 &= 3.1150757763, u_1 = -5.7448187409, \\ u_2 &= -0.4507219756, u_3 = 3.1699500982, \\ u_4 &= -2.795493472; \\ \beta &= 0.3255, \gamma = 1.239; \delta = 1 + \gamma / \beta; \\ \alpha &= 2 - (\beta\delta + \beta); \Delta = 0.61; \\ x_0 &= 0.35701, x_1 = 1.00221548, \\ x_2 &= 5.16655241, x_3 = 2.04654845; \\ C_0 &= -3.5590926909, C_1 = -3.7874855823, \\ C_2 &= 2.4757610693, C_3 = -2.9748169701, \\ C_4 &= 2.3366243009. \end{aligned}$$

Значения коэффициентов $C_{i,j}$ представлены в табл. 1–3.

Для проверки компьютерного кода рекомендуется использовать рассчитанные на основе ЕФУС (12) значения p , T , ρ , C_v , изобарной теплоемкости, скорости звука, энтальпии и энтропии (табл. 4)

$$\begin{aligned} C_p(\rho, T) &= C_v(\rho, T) + \\ & + T \left(\frac{\partial p(\rho, T)}{\partial T} \right)_\rho^2 \left[\rho^2 \left(\frac{\partial p(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T \right]^{-1}, \\ w(\rho, T) &= \sqrt{\frac{C_p(\rho, T)}{C_v(\rho, T)} \left(\frac{\partial p(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T} \times 10^3, \\ H(\rho, T) &= F(\rho, T) + \frac{p(T, \rho)}{\rho} + TS(\rho, T), \end{aligned}$$

Таблица 1. Коэффициенты C_{ij} ФУС (12)

i	j		
	0	1	2
0	0	0	1.157700416509
1	0	0	−0.907889475502
2	0	0	−3.561876470786
3	0	−1.587492517419	4.410453096178
4	0	1.542543985468	1.265903633827
5	0	0.998532971549	−4.382224493711
6	−0.290454251825	−4.683827964398	1.688822389788
7	0.031207358634	1.351491645008	0.928782528663
8	0.244856341234	5.074639876172	−0.951396094971
9	0.234043705779	−1.13060602631	0.288097530879
10	−0.358025752248	−7.899146506706	−0.030801595644
11	−0.794875291058	5.631092526569	0
12	1.437837101256	4.762104458802	0
13	−0.253063599062	−8.213727958309	0
14	−1.110978477092	3.098327721711	0
15	1.054399535335	1.716282187128	0
16	−0.212516148078	−2.342480147499	0
17	−0.269659726201	1.110654305577	0
18	0.250146401559	−0.255870129127	0
19	−0.103507958281	0.01362469431	0
20	0.024315711433	0.007365628422773	0
21	−0.00315319033071	−0.001762078690064	0
22	0.0001766341716117	0.0001283051058186	0

Таблица 2. Коэффициенты C_{ij} ФУС (12)

i	j		
	3	4	5
0	−0.710878825381	−0.078910270094	0.068446551044
1	0.883636244048	0	0
2	0.393245951217	0	0
3	−0.959822727327	0.00489104631266	0
4	0.554676613883	−0.001855445365121	0
5	0	0	0
6	−0.30498602504	0	0
7	0.25081866919	0	0
8	−0.084641101985	0	0
9	0.01050840548	0	0

Таблица 3. Коэффициенты C_{0j} ФУС (12)

j	6	7	8
C_{0j}	−0.089352289611	0.065759564573	−0.018214248831

Таблица 4. Данные для проверки компьютерного кода

p , кПа	T , К	ρ , кг/м ³	H , кДж/кг	S , кДж/(кг К)	C_v , кДж/(кг К)	C_p , кДж/(кг К)	w , м/с
1000	100	439.61878	−948.67253	−7.0609785	2.1187681	3.4043722	1459.3571
1000	400	4.8484243	236.42267	−0.50321252	2.0172886	2.5598104	510.14644
5000	100	442.55688	−942.37127	−7.0886485	2.1268498	3.3770852	1489.6118
5000	400	24.570451	214.09264	−1.3839376	2.0281915	2.6779114	514.02766
10 ⁵	120	471.8468	−721.72252	−6.9678118	2.2182836	3.1864235	1869.4278
10 ⁵	400	286.50299	133.56434	−3.2877656	2.2127102	3.1690829	1120.4286

$$S(\rho, T) = - \left(\frac{\partial F(\rho, T)}{\partial T} \right)_\rho.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки точности описания ЕФУС (12) равновесных свойств метана использованы среднее квадратическое отклонение (СКО), абсолютное среднее отклонение свойства Y_{AAD} , систематическое отклонение $BIAS$, стандартное отклонение SDV [13]:

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i)^2}{N(N-1)}}, \quad AAD = \frac{1}{N} \sum |\delta Y_i|, \quad (24)$$

$$BIAS = \frac{1}{N} \sum \delta Y_i,$$

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum (\delta Y_i - BIAS)^2}{N-1}}.$$

Здесь N — количество точек; $\delta Y_i = 100 \Delta Y_i / Y_{\text{exp}}^{(i)}$, $\Delta Y_i = Y_{\text{exp}}^{(i)} - Y_{\text{calc}}^{(i)}$, $Y_{\text{exp}}^{(i)}$ — экспериментальное значение свойства Y из базы данных [18, 40–70]; $Y_{\text{calc}}^{(i)}$ — значение Y , рассчитанное на основе (12) при тех же параметрах состояния, что и $Y_{\text{exp}}^{(i)}$. Результаты представлены в табл. 5–8.

Экспериментальные p – ρ – T -данные [42, 47, 50, 52, 54] описываются ЕФУС (12) в пределах неопределенности этих данных (рис. 1, 2).

ЕФУС (12) с не меньшей точностью, чем кроссовое уравнение [84], описывает давление в диапазоне $0.992 \leq T/T_c \leq 1.013$, $0.37 \leq \rho/\rho_c \leq 1.58$ (данные диапазоны приведены в [84]). Об этом свидетельствуют значения AAD (24), рассчитанные по массиву экспериментальных данных [50] из этого диапазона параметров состояния: $AAD = 0.0337\%$, ЕФУС (12); $AAD = 0.051\%$ [84] (в случае ЕФУС значение AAD рассчитывалось на основе всех экспериментальных точек $N = 168$ [50] из указанного диапазона параметров состояния).

Изохорная теплоемкость в регулярной части термодинамической поверхности описывается

Таблица 5. Статистические оценки расчета p по ЕФУС (12)

Источник	N	СКО	AAD	$BIAS$	SDV
[40]	159	0.022	0.21	−0.032	0.28
[41]	53	0.022	0.14	−0.087	0.14
[42]	654	0.0089	0.16	−0.042	0.22
[43]	264	0.16	0.31	−0.17	2.7
[44]	175	0.011	0.12	−0.059	0.14
[45]	18	1.3	3.2	−3	4.7
[46]	20	0.04	0.14	0.018	0.18
[47]	169	0.0077	0.078	0.043	0.09
[48]	35	0.029	0.13	−0.038	0.17
[49]	83	3.8	5.5	3.2	35
[50] ¹	147	0.0018	0.014	0.0055	0.022
[50] ²	86	0.011	0.065	0.043	0.092
[51]	19	1.3	3.3	−3.3	4.8
[52]	51	0.017	0.09	0.017	0.12
[53]	47	0.014	0.067	0.04	0.089
[54] ³	127	0.011	0.096	−0.055	0.11
[54] ⁴	41	0.018	0.092	−0.087	0.076
[54] ⁵	28	8.8	18	−18	43
[54] ²	60	0.0071	0.042	−0.026	0.048
[55]	29	0.15	0.69	0.3	0.72
[18] ⁶	66	26	89	−89	190
[18] ³	283	0.2	1.2	−0.65	3.3
[56]	32	0.027	0.13	−0.039	0.15
[57]	374	0.011	0.17	0.0082	0.22
[58]	118	0.025	0.25	0.23	0.15
[59]	119	0.22	0.57	0.27	2.3
[60]	56	0.038	0.25	0.21	0.19
[61]	40	0.095	0.43	−0.4	0.44

¹ Данные вблизи линии насыщения.

² Данные в окрестности критической точки.

³ Данные в регулярной области.

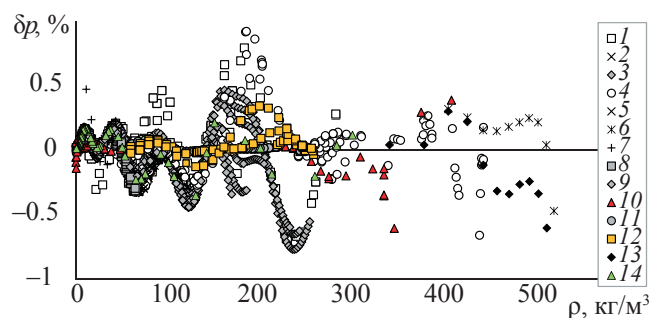
⁴ Данные вблизи паровой линии насыщения.

⁵ Данные вблизи жидкостной линии насыщения.

⁶ Данные на жидкостной линии насыщения.

Таблица 6. Статистические оценки расчета ρ по ЕФУС (12)

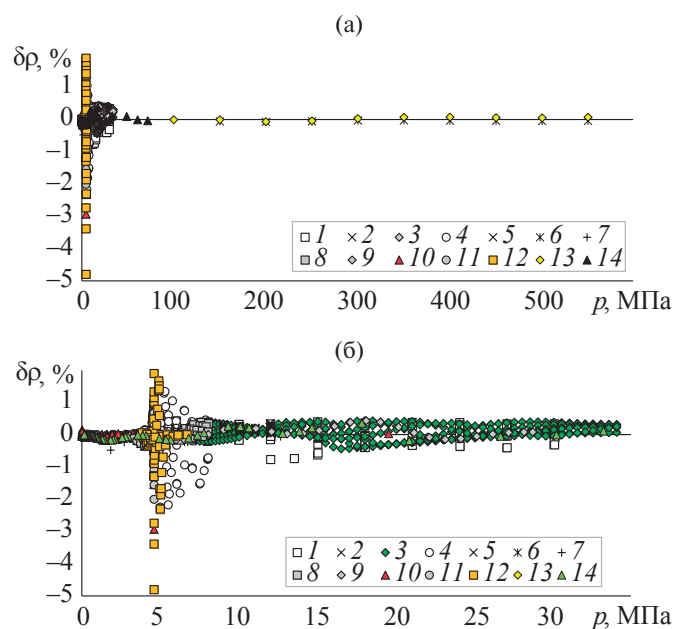
Источник	<i>N</i>	СКО	<i>AAD</i>	<i>BIAS</i>	<i>SDV</i>
[40]	159	0.018	0.18	0.018	0.23
[41]	53	0.025	0.15	0.1	0.15
[42]	654	0.0071	0.14	0.024	0.18
[43]	264	0.21	0.41	0.14	3.4
[44]	175	0.013	0.13	0.07	0.15
[45]	18	0.2	0.49	0.44	0.74
[46]	20	0.043	0.15	−0.018	0.19
[47]	169	0.0084	0.084	−0.045	0.1
[48]	35	0.029	0.13	0.035	0.17
[49]	83	0.047	0.17	−0.05	0.42
[50] ¹	147	0.042	0.37	0.02	0.51
[50] ²	86	0.16	0.73	−0.34	1.5
[51]	19	0.2	0.51	0.5	0.73
[52]	51	0.017	0.087	−0.019	0.12
[53]	47	0.015	0.07	−0.041	0.096
[54] ³	127	0.14	0.9	0.014	1.6
[54] ⁴	41	0.1	0.46	0.45	0.45
[54] ⁵	28	0.27	0.79	−0.65	1.3
[54] ²	60	0.34	1.9	−0.14	2.6
[55]	29	0.26	1	−1	0.97
[56] ⁶	66	0.014	0.1	0.1	0.044
[18] ³	283	0.18	0.49	−0.24	2.9
[56]	32	0.03	0.14	0.044	0.16
[57]	374	0.01	0.16	−0.0058	0.2
[58]	118	0.026	0.26	−0.24	0.15
[59]	119	0.28	0.66	−0.34	3.1
[60]	56	0.04	0.26	−0.22	0.2
[61]	40	0.086	0.41	0.37	0.39

¹ Данные вблизи линии насыщения.² Данные в окрестности критической точки.³ Данные в регулярной области.⁴ Данные вблизи паровой линии насыщения.⁵ Данные вблизи жидкостной линии насыщения.⁶ Данные на жидкостной линии насыщения.**Рис. 1.** Относительные отклонения давления $\delta\rho = 100 \times (p_{\text{exp}} - p_{\text{calc}}) / p_{\text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (12), (22), от экспериментальных данных: 1 – [40]; 2 – [41]; 3 – [42]; 4 – [43]; 5 – [44]; 6 – [45]; 7 – [46]; 8 – [47]; 9 – [48]; 10 – [49]; 11 – вблизи линии насыщения, [50]; 12 – в окрестности критической точки, [50]; 13 – [51]; 14 – [52].**Таблица 7.** Статистические оценки расчета C_p по ЕФУС (12)

Источник	<i>N</i>	СКО	<i>AAD</i>	<i>BIAS</i>	<i>SDV</i>
[62]	136	1.2	10	9.4	11
[54] ¹	124	0.44	2.8	−0.15	4.9
[54] ²	41	0.74	3.9	2.5	4
[54] ³	28	1.3	4	−3.1	6.2
[55]	29	0.54	1.7	−0.75	2.8
[18] ³	65	0.4	2.4	−1.6	2.8
[18] ¹	283	0.088	1.2	0.92	1.2

¹ Данные в регулярной области.² Данные вблизи паровой линии насыщения.³ Данные вблизи жидкостной линии насыщения.**Таблица 8.** Статистические оценки расчета C_p по ЕФУС (12)

Источник	<i>N</i>	СКО	<i>AAD</i>	<i>BIAS</i>	<i>SDV</i>
[63]	13	0.19	0.58	−0.27	0.62
[64]	63	0.15	0.85	0.36	1.1
[65]	54	0.47	1.6	0.51	3.4
[66]	21	0.23	0.9	−0.48	0.95
[67]	400	0.085	0.89	−0.22	1.7
[68]	42	0.16	0.55	−0.12	1
[69]	3	6.4	5.8	−5.8	8.5
[70]	13	2.5	6.5	−6.5	6.1

**Рис. 2.** Относительные отклонения плотности $\delta\rho = 100 \times (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}}) / \rho_{\text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (12), (22), от экспериментальных данных (а): 1 – [40]; 2 – [41]; 3 – [42]; 4 – [43]; 5 – [44]; 6 – [45]; 7 – [46]; 8 – [47]; 9 – [48]; 10 – [49]; 11 – вблизи линии насыщения, [50]; 12 – в окрестности критической точки, [50]; 13 – [51]; 14 – [52]; (б) – увеличенная начальная часть графика.

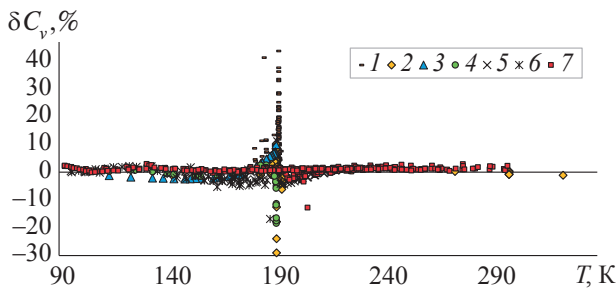


Рис. 3. Относительные отклонения изохорной теплоемкости $100 \times (C_{v, \text{exp}} - C_{v, \text{calc}}) / C_{v, \text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (12), (23), от экспериментальных данных: 1 – [62]; 2 – [54], регулярная область; 3 – [54], данные вблизи паровой линии насыщения; 4 – [54], данные вблизи жидкостной линии насыщения; 5 – [55]; 6 – [18], данные на жидкостной линии насыщения; 7 – [18], регулярная область.

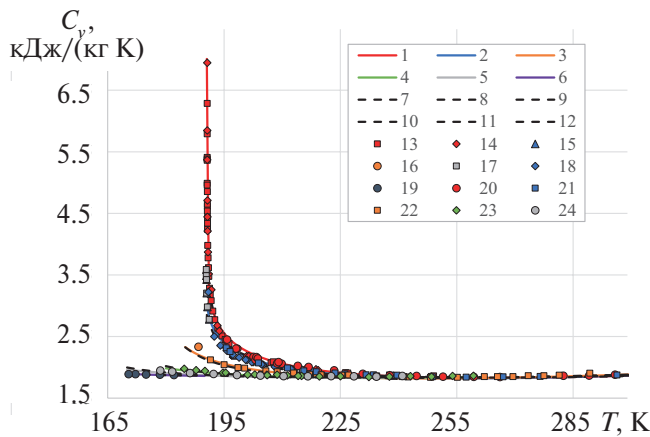


Рис. 4. Поведение изохорной теплоемкости C_v метана в околокритической области: 1–6 – расчет по ЕФУС (12), (23); 7–12 – УС [20]; 13–17 – экспериментальные данные [62]; 18, 19 – [55]; 20–24 – [18]; 1, 7, 13 – изохора 160.7 кг/м³; 2, 8, 21 – 189.38; 3, 9, 22 – 229.91; 4, 10, 23 – 267.44; 5, 11, 24 – 289.16; 6, 12, 19 – 328.69; 14 – 164.2; 15 – 190; 16 – 226.8; 17 – 280.1; 18 – 189.31; 20 – 162.89 кг/м³.

ЕФУС (12), (23) с неопределенностью в пределах экспериментальной неопределенности этих данных, но в окрестности критической точки неопределенности существенно выше (табл. 7, рис. 3, 4). Однако данные [62] систематически завышены (рис. 3, маркеры 1) до 42%, а данные [54, 55] занижены соответственно до 18% и 30%. Об этом свидетельствует и информация, представленная на рис. 5 (линии 1 и 8, маркеры 3 и 6). Поэтому ориентироваться только на одну из групп этих данных, по-видимому, не очень корректно. Именно этим и обусловлено то обстоятельство, что параметры сингулярного члена с масштабной функцией $a_0(x)$, который и воспроизводит степенные законы (1) и (2) МТ, рассчитаны на

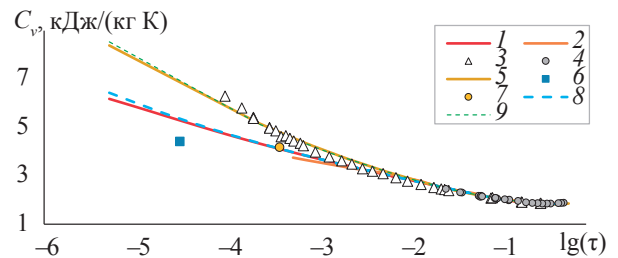


Рис. 5. Зависимости изохорной теплоемкости C_v от температуры: 1 – расчет по (12), (23), $\rho = 160.7$ кг/м³; 2 – CREOS97 [87], 160.7; 5 – KYC [5], 163.2; 8 – (12), (23), 163.2; 9 – CREOS97 [87], 163.2; 3 – эксперимент [62], $\rho = 160.7$ кг/м³; 4 – [18]; 6 – [54], 163.075, $T = 190.57$ К; 7 – [54], 160.752, 190.64; 1–3, 5–9 – $T_c = 190.564$ К.

основе значений критических индексов, параметра линии насыщения x_0 и соотношения подобия (21) без привлечения данных [54, 55, 62] об изохорной теплоемкости, относящихся к асимптотической окрестности критической точки.

Следует отметить, что кроссоверные уравнения [84–87] ориентированы на данные о C_v [62]. По этой причине данные [62] уравнения [84–87] воспроизводят с существенно меньшей неопределенностью, чем данные о C_v [54, 18] (на жидкостной линии насыщения). Об этом свидетельствуют и результаты расчета по программе CREOS97 [87] (рис. 5, линии 2 и 9). Судя по результатам, приведенным в [88, 5] (в [5] выполнен расчет скорости звука на основе кроссоверного уравнения [88]), рабочая область уравнения [88] меньше рабочей области уравнения Киселева [87] (реализованного в программе CREOS97), которое используется, наряду с [84], при оценке расчетных характеристик ЕФУС. Расчетные значения C_v [5, 15] хорошо согласуются с экспериментальными данными [18, 54] (рис. 5, маркеры 4, 6, 7) и значительно занижены относительно данных [62]. ЕФУС (12) передает данные о C_v в широкой окрестности критической точки $0.959 \leq T/T_c \leq 1.25$ и $0.78 \leq \rho/\rho_c \leq 1.68$ с меньшей неопределенностью ($AAD = 1.2\%$), чем кроссоверное уравнение [84] ($AAD = 1.75\%$).

Наиболее надежные экспериментальные данные о C_p [63–67] описываются с высокой точностью (табл. 8) в пределах неопределенности $\delta C_p = \pm 4\%$ (рис. 6). Исключение составляют только данные [65, 67], относящиеся к окрестности критической точки, где $|\delta C_p|$ достигает 14–15%. При этом экспериментальные данные о C_p и скорости звука для нахождения коэффициентов и параметров ЕФУС (12) не привлекались.

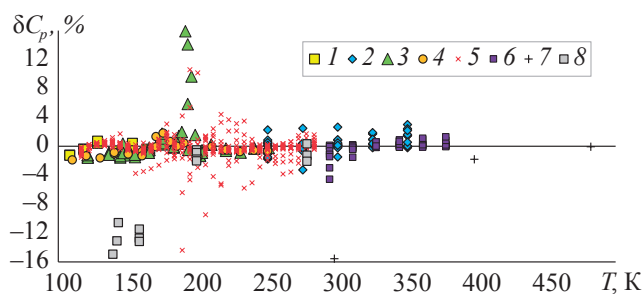


Рис. 6. Относительные отклонения изобарной теплоемкости $100 \times (C_{p,\text{exp}} - C_{p,\text{calc}}) / C_{p,\text{exp}}, \%$, рассчитанные по ЕФУС (12), от экспериментальных данных: 1 – [63], 2 – [64], 3 – [65], 4 – [66], 5 – [67], 6 – [68], 7 – [69], 8 – [70].

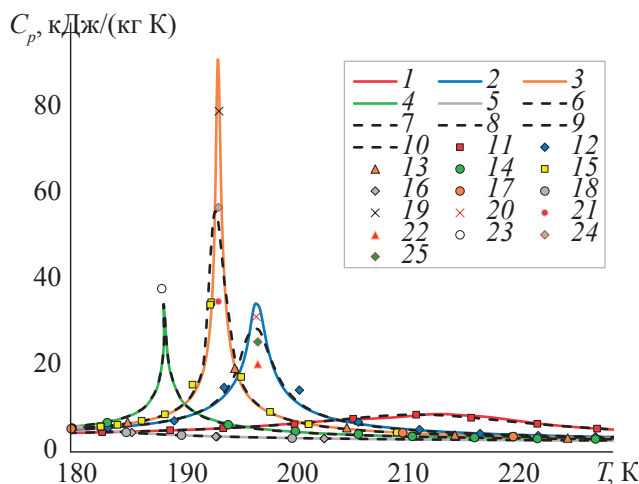


Рис. 7. Поведение изобарной теплоемкости C_p метана в широкой окрестности критической точки: 1–5 – результаты расчета по ЕФУС (12); 6–10 – УС [20]; 11–14 – экспериментальные данные [67]; 15, 16 – [65]; 17, 18 – [66]; 1, 6, 11 – изобара 8.274 МПа; 2, 7, 12 – 5.516; 3, 8, 13, 15, 17 – 5; 4, 9, 14 – 4.3; 5, 10, 16, 18 – 3.2; 19 – максимум C_p на изобаре 5 МПа, расчет по CREOS97 [87]; 21 – [5]; 24 – [86]; 20 – 5.516 МПа, CREOS97 [87]; 22 – [5]; 25 – [86]; 23 – 4.3 МПа, [5].

По всей видимости, для окрестности критической точки такие расхождения между расчетными значениями C_p и экспериментальными данными допустимы. Об этом свидетельствует информация, представленная на рис. 6. Максимумы C_p^{max} , рассчитанные по ЕФУС (12), ФУС [20], CREOS97 [87], УС [86] и КУС [5, 15] на околокритических изобарах 5.516 и 5 МПа, имеют существенно разные значения (рис. 7, маркеры 19–25). Например, на изобаре 5 МПа имеем следующие значения C_p^{max} : 91.2 кДж/(кг К), ЕФУС (12); 79.3, CREOS97 [87]; 56.9, [86]; 56.7, ФУС [20]; 35, КУС [5, 15]. На околокритической

изобаре 4.3 МПа значение $C_p^{\text{max}} = 38$ кДж/(кг К), рассчитанное по КУС [5, 15], больше, чем в случае ЕФУС (12) и ФУС [20] (рис. 7, маркер 23). Вместе с тем, как показывает анализ в настоящей работе, вне асимптотической окрестности критической точки уравнения состояния вида (12) [5, 15, 20, 85–87] практически с одинаковой точностью описывают экспериментальные данные о C_p [65–67].

Чтобы ЕФУС, удовлетворяющее требованиям МТ, с высокой точностью передавало равновесные свойства в широкой области параметров состояния, включающей область газа, оно должно в области малых плотностей и давлений переходить в уравнение состояния вириального вида [17]

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots$$

Результаты расчетов показывают, что ЕФУС (12) с высокой точностью передает второй и третий вириальные коэффициенты и в этом отношении не уступает ФУС [20] (рис. 8, 9).

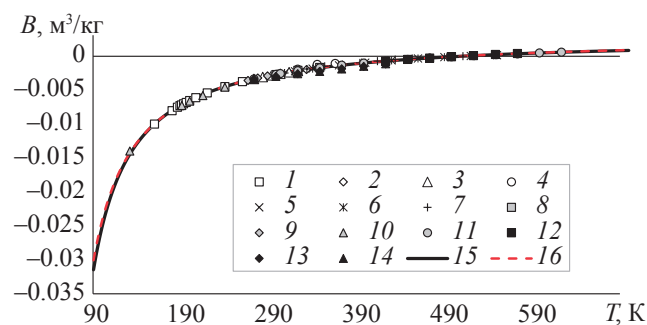


Рис. 8. Зависимости второго вириального коэффициента B от температуры: 1 – экспериментальные данные [43], 2 – [46], 3 – [47], 4 – [77], 5 – [53], 6 – [78], 7 – [79], 8 – [80], 9 – [56], 10 – [81], 11 – [57], 12 – [82], 13 – [59], 14 – [60], 15 – результаты расчета по ЕФУС (12), 16 – УС [20].

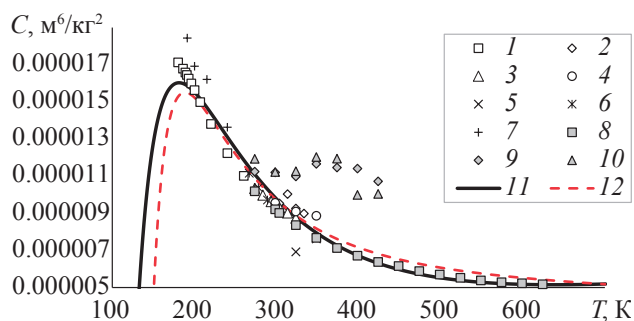


Рис. 9. Поведение третьего вириального коэффициента C в зависимости от температуры: 1 – экспериментальные данные [43], 2 – [46], 3 – [47], 4 – [53], 5 – [80], 6 – [56], 7 – [81], 8 – [57], 9 – [59], 10 – [60], 11 – результаты расчета по ЕФУС (12), 12 – ФУС [20].

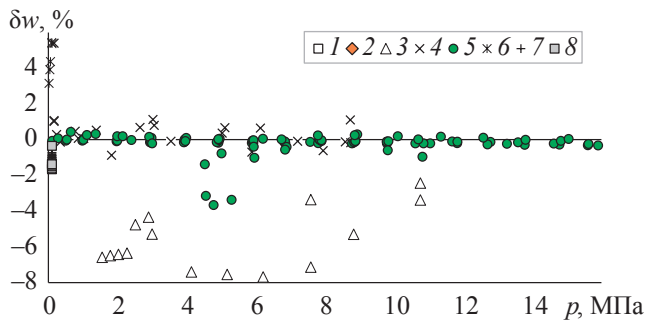


Рис. 10. Относительные отклонения скорости звука $100 \times (w_{\text{exp}} - w_{\text{calc}}) / w_{\text{exp}}$, %, рассчитанные по ЕФУС (12), от экспериментальных данных: 1 – [45], 2 – [51], 3 – [71], 4 – [72], 5 – [73], 6 – [74], 7 – [75], 8 – [76].

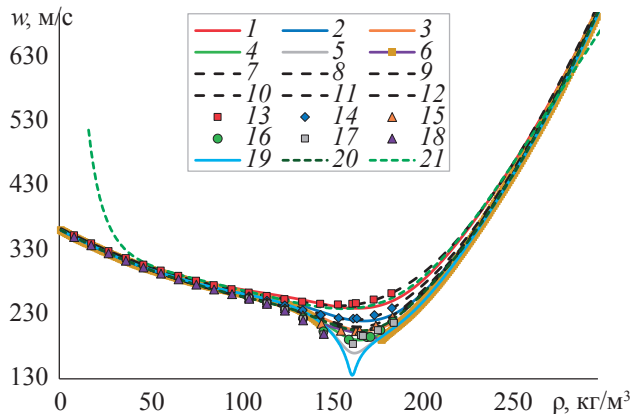


Рис. 11. Поведение скорости звука w метана в околокритической области: 1–6, 19 – результаты расчета по ЕФУС (12); 7–12, 20 – ФУС [20]; 13–18 – экспериментальные данные [54]; 21 – расчет по CREOS97 [87]; 1, 7, 13, 21 – изотерма 193.062 К; 2, 8, 14 – 191.462; 3, 9, 15 – 190.862; 4, 10, 16 – 190.642; 5, 11, 17 – 190.572; 6, 12, 18 – 190.512; 19, 20 – 190.5641.

Скорость звука, рассчитанная по ЕФУС (12), согласуется, во-первых, с экспериментальными данными о w (рис. 10) и информацией, полученной в окрестности критической точки на основе кроссоверного уравнения состояния [85, 87], учитывающего асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры (рис. 11, линии 1 и 21). Во-вторых, с табличными данными о w [20] (рис. 11). При этом, если кроссоверное уравнение CREOS97 [87] имеет рабочую область по плотности 50–250 кг/м³, то ЕФУС (12) согласуется с табличными данными [20] в диапазоне плотностей от идеально-газового состояния и до 535 кг/м³. При температуре $T = 190.5641$ К (рис. 11, линия 19) в рамках предложенного ЕФУС (12) наблюдается, в отличие от ФУС [20] (рис. 11, линия 20), явно выраженный минимум w .

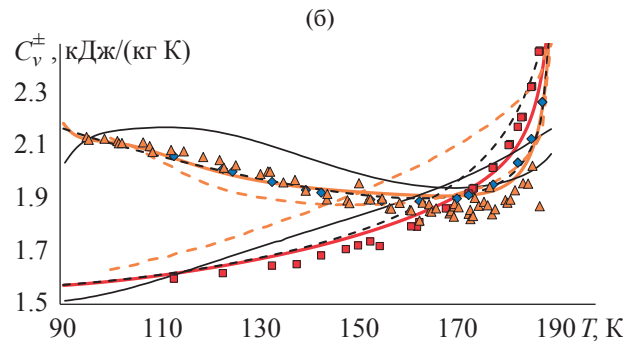
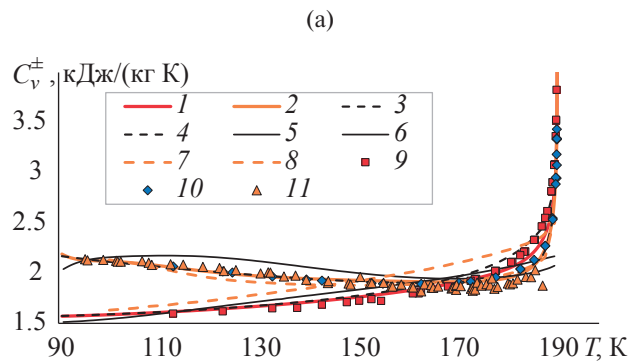


Рис. 12. Поведение изохорной теплоемкости C_v метана на линии насыщения: 1, 2 – результаты расчета по ЕФУС (12); 3, 4 – ФУС [20]; 5, 6 – [89]; 7, 8 – [5]; 9, 10 – экспериментальные данные [54]; 11 – [18]; 1, 3, 5, 7, 9 – насыщенный пар; 2, 4, 6, 8, 10, 11 – насыщенная жидкость.

На линии насыщения ЕФУС (12) передает экспериментальные данные [18, 54] об изохорной теплоемкости как на паровой C_v^- , так и жидкостной C_v^+ ветвях линии насыщения с точностью, в целом соответствующей неопределенности этих данных (рис. 12). Расчеты C_v^- , выполненные по (12), в области насыщенного пара хорошо согласуются в диапазоне от тройной точки до асимптотической окрестности критической точки включительно с данными о C_v^- , полученными авторами [54] на основе экспериментальной информации о скорости звука (рис. 12a). При использовании данных о C_v^- надо иметь в виду, что их неопределенность в работах не приведена. Вероятно, сделать это сложно, так как при расчете C_v^- на основе данных о w [54] использовались производные от давления, рассчитанные по УС. Также следует отметить, что авторы [20] не используют информацию о C_v^- [54] при построении ФУС, не считая эти данные, по видимому, достаточно надежными. Также можно отметить, что в диапазоне от тройной точки до 150 К результаты расчетов C_v^- по уравнению (12) и ФУС [20] практически совпадают, а в интервале от 150 и до 185 К результаты расчетов C_v^+

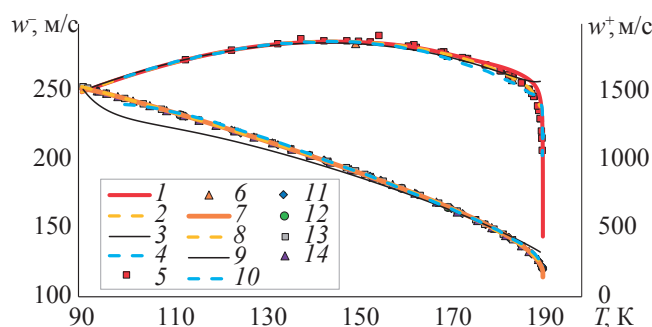


Рис. 13. Поведение скорости звука w метана на линии насыщения: 1, 7 – результаты расчета по ЕФУС (12); 2, 8 – ФУС [20]; 3, 9 – [89]; 4, 10 – [5]; 5, 11 – экспериментальные данные [54]; 6, 12 – [90]; 13 – [91]; 14 – [92]; 1–6 – насыщенный пар; 7–14 – насыщенная жидкость.

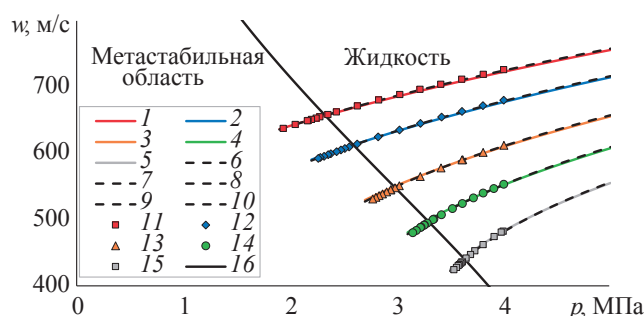


Рис. 14. Поведение скорости звука w метана в метастабильной области и в состоянии жидкости: 1–5 – результаты расчета по ЕФУС (12); 6–10 – ФУС [20]; 11–15 – экспериментальные данные [83]; 1, 6, 11 – изотерма 170.013 К; 2, 7, 12 – 173.013; 3, 8, 12 – 177.013; 4, 9, 14 – 180.012; 5, 10, 15 – 183.012; 16 – жидкостная ветвь линии насыщения.

по (12) лучше согласуются с данными [54], чем в случае ФУС [20]. На жидкостной ветви в диапазоне от тройной точки до 190 К расчетные значения C_v^+ , полученные по ФУС [20] и ЕФУС (12), практически совпадают (рис. 126). При этом данные о C_v^+ [54] описываются с существенно меньшей неопределенностью, чем экспериментальные значения C_v^+ [18] (рис. 126, маркеры 10 и 11). Уравнения состояния [5, 89] описывают данные о C_v^+ [18, 54] и C_v^- [54] со значительно большей неопределенностью, чем (12) и [20]. Следует отметить, что в УС [89] входит более чем в 2.5 раза больше коэффициентов, чем в КУС [5], и при этом УС [89], в отличие от КУС, не удовлетворяет требованиям МТ (рис. 12, линии 5 и 6). Зависимости, характеризующие поведение C_v^+ и C_v^- в рамках КУС (рис. 12), соответствуют графической информации, приведенной в работе [5].

Уравнения состояния (12) и [20] передают данные [54] о скорости звука w^+ на жидкостной ветви линии насыщения метана с неопре-

деленностью, соответствующей экспериментальной неопределенности этих данных, в диапазоне от тройной точки T_{tr} до 190 К (рис. 13). КУС описывает данные w^+ [54] в диапазоне от 100 до 190 К с существенно меньшей неопределенностью, чем УС Сычева и др. [89] (рис. 13, линии 9 и 10). Данные [54] о скорости звука w^- на паровой ветви линии насыщения метана уравнение (12) и УС работ [5, 20, 89] описывают с близкой неопределенностью в интервале до 170 К. В асимптотической окрестности критической точки ЕФУС (12) и КУС [5] передают поведение w^- и w^+ в соответствии с требованиями МТ (рис. 13). В критической точке, так как и ЕФУС, и КУС удовлетворяют предельному переходу $C_v(T \rightarrow T_c, \rho \rightarrow \rho_c) \rightarrow +\infty$, оба эти уравнения приводят к равенству $w^\pm(T = T_c, \rho = \rho_c) = 0$. О том, что ЕФУС (12) и ФУС [20] описывают экспериментальные данные о w^+ и w^- , как отмечалось, в пределах экспериментальной неопределенности этих данных, свидетельствует то, что значения СКО, с которым ЕФУС и ФУС описывают данные [54], соответственно равны: $AAD = 0.59\%$ и 0.41% (область насыщенного пара); $AAD = 0.17\%$ и 0.68% (область насыщенной жидкости). Заметим, что если данные о w^- [54] ФУС [20] описывает точнее, чем ЕФУС (12), то данные о w^+ [54] ЕФУС передает с существенно меньшей неопределенностью, чем ФУС [20].

ЕФУС (12) не только, как отмечено выше, передает в области метастабильных состояний термическую спинодаль $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$, но и с малой неопределенностью описывает экспериментальные данные о скорости звука [83] (рис. 14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано ЕФУС метана, которое удовлетворительно работает в широком диапазоне давлений и температур, включая окрестности тройной точки и критической точки. Рабочий диапазон ЕФУС по температуре – до 620 К и по давлению – до 500 МПа. ЕФУС обладает следующими характеристиками:

а) свойствами вириального ряда в регулярной части термодинамической поверхности;

б) в пределах неопределенности экспериментальных данных воспроизводит второй и третий вириальные коэффициенты в диапазоне температур от 100 до 620 К, удовлетворяет в широкой окрестности критической точки требованиям МТ;

в) для определения параметров сингулярной составляющей ЕФУС, отвечающей за выполнение степенных законов МТ в асимптотической окрестности критической точки, требуется знание только критических индексов, критической сжимаемости и параметра χ_0 , который может быть установлен на основе данных о линии

насыщения, что позволяет при определении параметров и коэффициентов ЕФУС не использовать экспериментальные данные об изохорной теплоемкости в этой области параметров состояния;

г) расчетные данные о C_v , C_p и w в окрестности критической точки согласуются с результатами, полученными на основе кроссоверного уравнения состояния [86] и реализованных в компьютерной программе CREOS97 [85, 87];

д) в регулярной части термодинамической поверхности расчетные значения равновесных свойств согласуются с табличными данными ФУС [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rykov V.A. Method of Constructing a Single Equation of State Satisfying the Requirements of the Scaling Hypothesis // J. Eng. Phys. Thermophys. 1985. V. 48. P. 476.
2. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Unique Nonanalytic Equation of State of the Refrigerant R218 // J. Eng. Phys. Thermophys. 1992. V. 62. P. 611.
3. Lysenkov V.F., Kozlov A.D., Popov P.V., Yakovleva M.V. Nonanalytical Unified Equation of State of R23 // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 66. P. 286.
4. Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. A New Variant of a Scaling Hypothesis and a Fundamental Equation of State Based on it // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012118.
5. Безверхий П.П., Дутова О.С. Расчет термодинамических свойств метана до 30 МПа по новому малопараметрическому уравнению состояния с регулярной и масштабной частями // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 358.
6. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Рыков В.А., Козлов А.Д. Единое фундаментальное уравнение состояния аргона: методика построения в рамках теории скейлинга и таблицы стандартных справочных данных // Измерительная техника. 2022. № 11. С. 9.
7. Рыков С.В., Свердлов А.В., Рыков В.А., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е. Метод построения уравнения состояния жидкости и газа, основанный на феноменологической теории Мигдала и гипотезе Бенедика // Вестник Международной академии холода. 2020. № 3. С. 83.
8. Ma Sh. Modern Theory of Critical Phenomena. N.Y.: Benjamin, Reading, MA, 1976. 591 p.
9. Rushbrooke G.S. On the Thermodynamics of the Critical Region for the Ising Problem // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 842.
10. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V. The Method for Constructing the Fundamental Equation of State for SF_6 // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012009.
11. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Рыков В.А., Свердлов А.В. Методика построения уравнения состояния и термодинамических таблиц для хладагента нового поколения // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
12. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Рыков В.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства хладагента R1233zd(E): методика построения фундаментального уравнения состояния и табулированные данные // Измерительная техника. 2022. № 5. С. 22.
13. Рыков С.В., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Термодинамические свойства хладагента транс-1,3,3,3-тетрафторпропена: методика построения уравнения состояния и табулированные данные // Измерительная техника. 2023. № 10. С. 32.
14. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Мешалкин А.Б., Каплун А.Б., Попов П.В., Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В. Шестифтористая сера. Термодинамические свойства в диапазоне температур 230–650 К и давлений 0.01–50 МПа, включая и критическую область. М.: Рос. науч.-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, 2015. 61 с.
15. Bezverkhii P.P., Dutova O.S. Crossover Equation of Methane State for Calculation of Heat Capacity in Regular and Critical State Regions up to 30 MPa // Thermophys. Aeromech. 2023. V. 30. P. 137.
16. Rykov S.V., Rykov V.A., Kudryavtseva I.V., Ustyuzhanin E.E., Sverdlov A.V. Fundamental Equation of State of Argon, Satisfying the Scaling Hypothesis and Working in the Region of High Temperatures and Pressures // Math. Montis. 2020. V. 47. P. 124.
17. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.
18. Younglove B.A. The Specific Heats, C_p , and C_v , of Compressed and Liquefied Methane // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1974. V. 78A. P. 401.
19. Rykov V.A., Rykov S.V., Sverdlov A.V. Fundamental Equation of State for R1234yf // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012013.
20. 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. P. 1061.
21. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для жидкостей // ЖФХ. 2007. Т. 81. С. 978.
22. Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида, разработанное на основе феноменологической теории Мигдала и гипотезы Бенедика // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1119.
23. Мигал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559.

24. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // ТВТ. 1986. Т. 25. № 2. С. 345.
25. Schofield P., Litster I.D., Ho I.T. Correlation between Critical Coefficients and Critical Exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. № 19. P. 1098.
26. Рыков С.В., Свердлов А.В., Рыков В.А., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е. Метод построения уравнения состояния жидкости и газа, основанный на феноменологической теории Мигдала и гипотезе Бенедика // Вестник Международной академии холода. 2020. № 3. С. 83.
27. Benedek G.B. In polarization matie et payonnement, livre de Jubile en l'honneur du professeur A. Kastler. Paris: Presses Universitaires de Paris, 1968. P. 71.
28. Лысенков В.Ф., Рыков В.А. Связь параметров линейной модели решеточного газа и уравнения состояния реальной жидкости // ТВТ. 1991. Т. 29. № 6. С. 1236.
29. Рыков С.В. Фундаментальное уравнение состояния, учитывающее асимметрию жидкости // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33.
30. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36.
31. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
32. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A. Method for Constructing Fundamental Equation of State that Satisfies the Scaling Theory and Applicable for Substances Insufficiently Explored in the Critical Point Vicinity // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. № 1. 012014.
33. Рыков А.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Метод расчета параметров масштабной функции свободной энергии // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 5. С. 50.
34. Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H. A Universal Representation of the Thermodynamic Properties of Fluids in the Critical Region // Int. J. Thermophys. 1984. V. 5. P. 195.
35. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Не-параметрическое масштабное уравнение состояния и аппроксимация p – ρ – T -данных вблизи критической точки парообразования жидкостей // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 1146.
36. Анисимов М.А., Киселев С.Б., Костюкова И.Г., Нагаев В.Б. Уравнение состояния и методика расчета термодинамических свойств этана и метана в критической области // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1989. Вып. 27. С. 6.
37. Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Сартанов А.Г. Калорическое уравнение состояния жидкости в широкой окрестности критической точки // ФНТ. 1984. Т. 10. № 5. С. 503.
38. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $(\partial T / \partial S)_v = 0$ и $(\partial V / \partial p)_T = 0$ // ЖФХ. 1985. Т. 59. С. 2095.
39. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // ЖФХ. 1986. Т. 60. С. 789.
40. 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.
41. Nowak P., Kleinrahm R., Wagner W. Supplementary Measurements of the (p , ρ , T) Relation of Methane in the Homogeneous Region at Temperatures from 273.15 K to 323.15 K and Pressures up to 12 MPa. Lehrstuhl für Thermodynamik. Ruhr-Universität Bochum., 1998.
42. Achtermann H.J., Hong J., Wagner W., Pruss A. Refractive Index and Density Isotherms for Methane from 273 K to 373 K and at Pressures up to 34 MPa // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 414.
43. Handel 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.
44. Pieperbeck N., Kleinrahm R., Wagner W., Jaeschke M. Results of (Pressure, Density, Temperature) Measurements on Methane and on Nitrogen in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 12 MPa Using a New Apparatus for Accurate Gas-density Measurements // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 175.
45. Kortbeek P.J., Schouten J.A. Measurements of the Compressibility and Sound Velocity in Methane up to 1 GPa, Revisited // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. P. 455.
46. McElroy P.J., Battino R., Dowd M.K. Compression-factor Measurements on Methane, Carbon Dioxide, and (Methane + Carbon Dioxide) Using a Weighing Method // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 12. P. 1287.
47. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 8 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 621.
48. Achtermann H.J., Bose T.K., Rogener H., St-Arnaud J.M. Precise Determination of the Compressibility Factor of Methane, Nitrogen, and Their Mixtures from Refractive Index Measurements // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 709.
49. 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.
50. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. (Pressure, Density, Temperature) Measurements in the Critical Region of Methane // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 1103.

51. Kortbeek P.J., Biswas S.N., Trappeniers N.J. *pVT* and Sound Velocity Measurements for CH_4 up to 10 kbar // *Physica B+C*. 1986. V. 139–140. P. 109.
52. Mollerup J. Measurement of the Volumetric Properties of Methane and Ethene at 310 K at Pressures to 70 MPa and of Propene from 270 to 345 K at Pressures to 3 MPa by the Burnett Method // *J. Chem. Thermodyn.* 1985. V. 17. P. 489.
53. Mihara Sh., Sagara H., Arai Y., Saito Sh. The Compressibility Factors of Hydrogen Methane, Hydrogen-ethane and Hydrogen-propane Gaseous Mixtures // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1977. V. 10. P. 395.
54. 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.
55. Roder H.M. Measurements of the Specific Heats, C_p and C_v , of Dense Gaseous and Liquid Ethane // *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*. 1976. V. 80A. P. 739.
56. McMath Jr. H.G., Edmister W.C. The Experimental Determination of the Volumetric Properties and Virial Coefficients of the Methane-ethylene System // *AICHE J.* 1969. V. 15. P. 370.
57. Douslin D.R., Harrison R.H., Moore R.T., McCullough J.P. *P–V–T* Relations for Methane // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. V. 9. P. 358.
58. Schamp Jr. H.W., Mason E.A., Richardson A.C.B., Altman A. Compressibility and Intermolecular Forces in Gases: Methane // *Phys. Fluids*. 1958. V. 1. P. 329.
59. Michels A., Nederbragt G.W. Isotherms of Methane between 0 and 150°C for Densities up to 225 Amagat. Calculated Specific Heat, Energy and Entropy in the Same Region // *Physica*. 1936. V. 3. P. 569.
60. Michels A., Nederbragt G.W. Isotherms of Methane between 0° and 150°C and Densities 19 and 53 Amagat (Pressures between 20 and 80 Atm) // *Physica*. 1935. V. 2. P. 1000.
61. Keyes F.G., Smith L.B., Joubert D.B. The Equation of State for Methane Gas Phase // *J. Math. Phys.* 1922. V. 1. P. 191.
62. Anisimov M.A., Beketov V.G., Voronov V.P., Nagaev V.B., Smirnov V.A. Experimental Study of T , p -dependency Along the Coexistence Curve and Isochoric Thermal Capacity of Methane // *Thermophysical Properties of Substances and Materials*. Standard Publ. Moscow. 1982. Iss. 16. P. 124.
63. Syed T.H., Hughes Th.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. P. 3573.
64. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. Flow-calorimetric Results for the Massic Heat Capacity c_p and the Joule-Thomson Coefficient of CH_4 , of $(0.85 \text{ CH}_4 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_6)$, and of a Mixture Similar to Natural Gas // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 601.
65. Van Kasteren P.H.G., Zeldenrust H. A Flow Calorimeter for Condensable Gases at Low Temperatures and High Pressures. 1. Design and Evaluation // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979. V. 18. P. 333.
66. Van Kasteren P.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. P. 339.
67. 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.
68. Budenholzer R.A., Sage B.H., Lacey W.N. Phase Equilibria in Hydrocarbons Systems // *Ind. Eng. Chem.* 1939. V. 31. P. 369.
69. Eucken A., Luede K.V. Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen: I. Die spezifische Wärme der Gase: Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul und Methanzwischen 0° und 220°C // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1929. Bd. 5BB. S. 413.
70. Millar R.W. The Specific Heats of Polyatomic Gases at Low Temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 1923. V. 45. P. 874.
71. Cardamone M.J., Saito T.T., Eastman D.P.R., Rank D.H. Measurement of Hypersonic Sound Speeds in Methane at Moderate Pressures // *J. Opt. Soc. Am.* 1970. V. 60. P. 1264.
72. Singer J.R. Excess Ultrasonic Attenuation and Volume Viscosity in Liquid Methane // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 4729.
73. Van Itterbeek A., Thoen J., Cops A., Van Dael W. Sound Velocity Measurements in Liquid Methane as a Function of Pressure // *Physica*. 1967. V. 35. P. 162.
74. Van Itterbeek A., Verhaegen L. Measurements of the Velocity of Sound in Liquid Argon and Liquid Methane // *Proc. Phys. Soc.* 1949. V. B62. P. 800.
75. Quigley T.H. An Experimental Determination of the Velocity of Sound in Dry CO_2 -Free Air and Methane at Temperatures below the Ice Point // *Phys. Rev.* 1945. V. 67. P. 298.
76. Dixon H.B., Campbell C., Parker A. On the Velocity of Sound in Gases at High Temperatures, and the Ratio of the Specific Heats // *Proc. R. Soc. A*. 1921. V. 100. P. 1.
77. Kerl K., Häusler H. Mean Polarizabilities and Second Virial Coefficients of the Gases Ar, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 992.
78. Bellm J., Reineke W., Schäfer K., Schramm B.I. Messungen zweiter Virial koefizienten im Temperaturbereich von 300–550 K // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1974. V. 78. P. 282.
79. Strein V.K., Lichtenthaler R.N., Schramm B., Schäfer K. Meßwerte des zweiten Virial koefizienten einiger gesättigter Kohlenwasserstoffe von 300–500 K // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1971. V. 75. P. 1308.

80. *Lee R.C., Edmister W.C.* Compressibilities and Virial Coefficients for Methane, Ethylene, and Their Mixtures // *AIChE J.* 1970. V. 16. P. 1047.
81. *Hoover A.E., Nagata I., Leland Jr. Th.W., Kobayashi R.* Virial Coefficients of Methane, Ethane, and Their Mixtures at Low Temperatures // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 2633.
82. *Beattie J.A., Stockmayer W.H.* The Second Virial Coefficient for Gas Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 473.
83. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Skripov V.P.* Measurement of Ultrasonic Speed in Stable and Metastable Liquid Methane // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. V. 14. P. 1003.
84. *Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б.* Фундаментальные уравнения состояния углеводородов в критической области // *Химия и химическая промышленность.* 2010. № 3. С. 52.
85. *Kiselev S.B., Friend D.G.* Revision of a Multiparameter Equation of State to Improve the Representation in the Critical Region: Application to Water // *Fluid Phase Equilib.* 1999. V. 155. P. 33.
86. *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.
87. *Kiselev S.B.* Prediction of the Thermodynamic Properties and the Phase Behavior of Binary Mixtures in the Extended Critical Region // *Fluid Phase Equilib.* 1997. V. 128(1–2). P. 1.
88. *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.
89. *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.
90. *Straty G.C.* Hypersonic Velocities in Saturated and Compressed Fluid Methane // *Cryogenics.* 1975. V. 15. P. 729.
91. *Straty G.C.* Velocity of Sound in Dense Fluid Methane // *Cryogenics.* 1974. V. 14. P. 367.
92. *Van Dael W., Van Itterbeek A., Thoen J., Cops A.* Sound Velocity Measurements in Liquid Methane // *Physica.* 1965. V. 31. P. 1643.