

УДК 536.71

Линия фазового равновесия метана в рамках теории ренормализационной группы в диапазоне от тройной до критической точки

С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: togg1@yandex.ru

Разработана новая модель линии фазового равновесия (ЛФЗ) метана, в основе которой лежит уравнение Клапейрона–Клаузиуса и соотношения теории ренормализационной группы (РГ). В отличие от известных ЛФЗ при описании плотности насыщенной жидкости ρ^+ , плотности ρ^- и давления p_s насыщенного пара метана использована система взаимосогласованных уравнений, в которую входят уравнения, описывающие линию насыщения и линию упругости. Эти уравнения имеют ряд общих параметров: критические индексы, критическое давление, критическую температуру T_c , критическую плотность, а также ряд коэффициентов модели среднего диаметра d_f : коэффициент $D_{2\beta}$, комплексы $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$, рассчитанные в рамках современной теории РГ для асимметричных систем. На основе предложенного подхода разработана линия насыщения метана, средний диаметр которой в широкой окрестности критической точки описывается в соответствии с теорией РГ зависимостью $d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau$, где $\tau = (1 - T/T_c)$. Установлено, что $d_f = d_f(T)$ в рамках предложенного подхода — это строго убывающая функция температуры в диапазоне от тройной точки до критической. Также установлено, что производная от теплоты парообразования по температуре в соответствии с положениями термодинамики имеет минимум в окрестности тройной точки. В рамках предложенной модели ЛФЗ опытные данные по ρ^+ , ρ^- и p_s , опубликованные Р. Кляйнрамом и В. Вагнером в 1986 году, передаются соответственно со средним квадратическим отклонением 0,0011, 0,0072 и 0,0012 %, то есть с большей точностью, чем международные уравнения, полученные Зецманном У. и Вагнером В. в 1991 году.

Ключевые слова: средний диаметр, линия упругости, теория ренормализационной группы, линия насыщения, метан, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, критические индексы.

Введение

Метан (CH_4) относится к технически важным веществам и является основным компонентом природного газа, а автоматизация и связанная с этим оптимизация производственных процессов в промышленности требует все более точной и надежной информации о термодинамических характеристиках CH_4 , в том числе о линии фазового равновесия (ЛФЗ). Информацию о давлении p_s и плотности насыщенного пара ρ^- , а также плотности насыщенной жидкости ρ^+ , можно найти в публикациях [1–30]. В работе [1] для описания ЛФЗ в диапазоне от температуры тройной точки T_{tr} до критической температуры T_c были предложены уравнения:

$$\ln \frac{p_s}{p_c} = \frac{T_c}{T} \left[u_1 \tau + u_2 \tau^{2-\alpha} + u_3 \tau^2 + u_4 \tau^{9/2} \right], \quad (1)$$

$$\ln \frac{\rho^-}{\rho_c} = l_1 \tau^{\beta_1} + l_2 \tau^{5/6} + l_3 \tau^{9/6} + l_4 \tau^{15/6} + l_5 \tau^{25/6} + l_6 \tau^{47/6}, \quad (2)$$

$$\ln \frac{\rho^+}{\rho_c} = v_1 \tau^{\beta_1} + v_2 \tau^{1/2} + v_3 \tau^{5/2}, \quad (3)$$

где $\alpha = 0,5$ и $\beta_1 = 0,354$ — критические индексы, p_c — критическое давление, ρ_c — критическая плотность; $\tau = 1 - T/T_c$.

Одним из недостатков уравнения (1) является то, что критический индекс изохорной теплоемкости $\alpha = 0,5$, используемый в этом уравнении, не согласуется с масштабной теорией [31], в рамках которой $\alpha = 0,11$. Уравнения (2) и (3) не удовлетворяют требованиям современной теории ренормализационной группы (РГ) [32], согласно которой поведение среднего диаметра линии насыщения метана $d_f = (\rho^+ + \rho^-)/(2\rho_c) - 1$ и параметра порядка $d_s = (\rho^+ - \rho^-)/(2\rho_c)$ в окрестности критической точки описываются зависимостями [33]:

$$d_f = D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau, \quad (4)$$

$$d_s = D_\beta \tau^\beta + D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta}. \quad (5)$$

Коэффициенты D_β , $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$ и D_τ удовлетворяют, согласно теории РГ, неравенствам [33]:

$$D_\beta > 0, D_{2\beta} > 0, D_{1-\alpha} < 0, D_\tau > 0. \quad (6)$$

Цель настоящей работы заключается в разработке для метана системы взаимосогласованных уравнений (СВУ), описывающей линию фазового равновесия в диапазоне от тройной точки до критической, для которой выполняется ряд условий:

- в окрестности критической точки выполняются соотношения теории РГ (4)–(6);
- экспериментальные данные [2] о плотности насыщенной жидкости ρ^+ , плотности ρ^- и давлении p_s насыщенного пара во всем диапазоне параметров состояния описываются с более высокой точностью, чем уравнениями (1)–(3) и международным фундаментальным уравнением состояния [1];
- в окрестности тройной точки обеспечивается согласованность значений производной теплоты парообразования по температуре $r'(T)$ и $\Delta C_x = C_x^+ - C_p^0$, где C_x^+ — теплоемкость насыщенной жидкости, C_p^0 — идеально-газовая теплоемкость;
- средний диаметр удовлетворяет неравенству $d_f(T) > 0$ и монотонно убывает в температурном диапазоне от T_{tr} до T_c ($d_f(T) = 0$ только в критической точке).

1. Средний диаметр линии насыщения метана

В СВУ входят: уравнение линии упругости и ее производная по температуре, модифицированное уравнение Клапейрона–Клаузиуса, включающее «кажущуюся» теплоту парообразования r^* [34], уравнения жидкостной ветви линии насыщения. Все перечисленные уравнения должны быть согласованы по критическим индексам, критическим параметрам и ряду коэффициентов, включая все коэффициенты уравнений (4) и (5), которые должны выбираться в соответствии с (6).

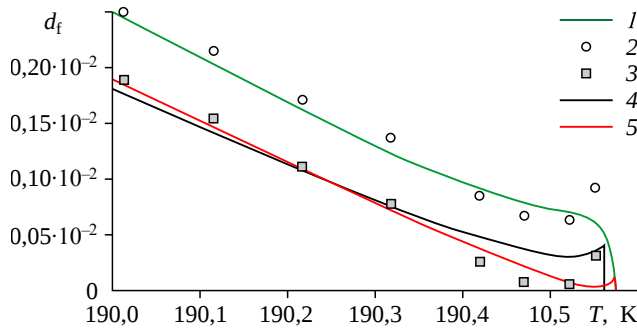


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра линии насыщения метана от температуры в окрестности критической точки.

- 1 — расчет по уравнениям настоящей работы,
 2 — данные по d_f из работы [2] ($\rho_c = 162,562 \text{ кг/м}^3$),
 3 — данные по d_f из работы [2] ($\rho_c = 162,66 \text{ кг/м}^3$),
 4 — расчет d_f по уравнениям линии насыщения [2],
 5 — расчет d_f по уравнениям линии насыщения (2) и (3) из работы [1].

Выполненный авторами анализ поведения среднего диаметра метана [2] (рис. 1, линия 4) и [1] (рис. 1, линия 5) показал, что в асимптотической окрестности критической точки есть температурный интервал, на котором d_f в рамках метода [1, 2] монотонно возрастает.

Поскольку характер поведения среднего диаметра в окрестности критической точки, согласно [35–40], вызывает определенные противоречия (по данным [35, 39, 40] $d_f > 0$ вблизи критической точки, а в [36–38] — $d_f < 0$), рассмотрим вопрос о поведении функции $d_f(T)$ более подробно. Реализуем процесс перевода вещества массой $M = \rho_c V$, находящегося в сосуде объемом V при температуре $T = T_c$ (состояние А), в состояние В, при котором вещество имеет температуру $T_1 < T_c$ и находится в двухфазном состоянии. При этом насыщенный пар и жидкая фаза вещества занимают соответственно объемы V^- и V^+ . Так как пар при $T = T_1 < T_c$ занимает в сосуде объем больший, чем жидкость, то $\Delta V = V^- - V^+ > 0$. В работе [35] было показано, что в состоянии В связь между средним диаметром линии насыщения вещества и его параметром порядка описывается зависимостью

$$d_f = 2d_s \frac{\Delta V}{V}. \quad (7)$$

Функции $d_s = d_s(T)$ и $\Delta V = \Delta V(T)$ монотонно убывают с ростом температуры, следовательно, и функция $d_f = d_f(T)$ также монотонно убывает с ростом температуры.

Расчеты d_f [33, 35, 40, 41, 42], выполненные для этана, метана, шестифтористой серы, R113 и ряда других веществ, показали, что средний диаметр является не только положительным, но и строго убывает в широкой окрестности критической точки.

Таким образом, уравнения линии насыщения метана, предложенные в работе [1], требуют корректировки.

2. Метод описания плотности и давления на линии насыщения

В основе подхода к описанию ЛФЗ метана лежит система взаимосогласованных уравнений, в которую входят, в частности, уравнение линии упругости и уравнения паровой и жидкостной ветвей линии насыщения [35, 43]. Все эти уравнения удовлетворяют

масштабной теории. СВУ апробирована на примере расчета p_s , ρ^+ , ρ^- этана [35], R236ea [44], R1234yf [45] и R245fa [46]. Все эти работы объединяет использование для описания плотности насыщенного пара уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r(T)} \frac{dp_s(T)}{dT} \left(1 - \frac{\rho^-(T)}{\rho^+(T)} \right), \quad (8)$$

где r — теплота парообразования. Производная $p'_s(T)$ в (8) рассчитывается на основе уравнения [43]:

$$p_s(T) = p_c \exp(-a_0 \tau^2 / t) \left(1 - a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i \tau^{i-1} \right), \quad (9)$$

где $t = T/T_c$, а a_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 7$) — постоянные коэффициенты.

«Кажущаяся» теплота парообразования r^* , согласно [34], связана с теплотой парообразования соотношением

$$r^*(T) = \frac{r(T)}{1 - \rho^-(T) / \rho^+(T)}. \quad (10)$$

В результате подстановки (10) в (8) получим следующее выражение для плотности насыщенного пара:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} \frac{dp_s(T)}{dT}. \quad (11)$$

Функцию $r^*(T)$ зададим выражением [35]:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} + d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{16} d_i \tau^{m(i)} \right), \quad (12)$$

где $m(7) = 1 - \alpha + \beta$, $m(8) = 4\beta$, $m(9) = 1 + \beta$, $m(10) = 1 - \alpha + \Delta$, $m(11) = 1 - \alpha + 2\beta$, $m(12) = 1 + 2\beta$, $m(13) = 1 - \alpha + \beta + \Delta$, $m(14) = 1 - \alpha + 3\beta$, $m(15) = 1 + 3\beta$, $m(16) = 1 + 3\beta + \Delta$, $d_0 = a_1$.

Подставим в (11) выражения (9) и (12) и получим формулу для расчета плотности насыщенного пара:

$$\rho^-(T) = \frac{T \rho_c (Y' \cdot Z + Y \cdot Z')}{d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} + d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{16} d_i \tau^{m(i)}}, \quad (13)$$

где $Y = \exp(-a_0 \tau^2 / t)$, $Z = 1 - a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i \tau^{i-1}$,

$$Y' = \frac{dY}{dT} = \frac{a_0}{T_c} Y \left(\frac{\tau^2}{t^2} + \frac{2\tau}{t} \right),$$

$$Z' = \frac{dZ}{dT} = -\frac{1}{T_c} \left[-a_1 + a_2(2-\alpha)\tau^{1-\alpha} + a_3(2-\alpha+\Delta)\tau^{1-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i(i-1)\tau^{i-2} \right].$$

С целью определения коэффициентов $D = (D_1, D_2, \dots, D_6)$ было выполнено преобразование выражения (13) с помощью разложения его правой части по параметру t при условии $T \rightarrow T_c$:

$$\frac{\rho^-(T \rightarrow T_c)}{\rho_c} = 1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_{3\beta} \tau^{3\beta} + D_\tau \tau, \quad (14)$$

где

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_2}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} - \frac{d_3}{a_1}, \quad D_{1-\alpha} = -\left[\frac{d_4}{a_1} + \frac{a_2}{a_1} (2-\alpha) \right], \quad (15)$$

$$D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_3}{a_1^2} + \frac{d_5}{a_1}, \quad D_\tau = 2 \frac{a_0}{a_1} - 1 - \frac{d_6}{a_1}. \quad (16)$$

Так как в зависимости (4) компонента, пропорциональная $\tau^{3\beta}$, отсутствует, то потребуем выполнения в (16) условия $D_{3\beta} = 0$, что приводит к следующему равенству:

$$d_5 = 2 \frac{d_1 d_3}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (17)$$

Выберем функцию $\rho^+(T)$ в виде:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(1 + D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_3 \tau^{2\beta} + D_4 \tau^{1-\alpha} + D_5 \tau^{3\beta} + D_6 \tau + \sum_{i=7}^{17} D_i \tau^{n(i)} \right), \quad (18)$$

где $n(i) = m(i)$, $i = 7, 8, \dots, 16$; $n(17) = 2 + 3\beta$. Тогда СВУ (9), (13) и (18) описывает диаметр d_f и параметр порядка d_s в соответствии с теорией РГ, (4) и (5), если коэффициенты D из (15), (16) и (18) удовлетворяют равенствам (учтено требование $d_0 = a_1$):

$$D_1 = D_\beta = \frac{d_1}{d_0}, \quad D_2 = D_{\beta+\Delta} = \frac{d_2}{d_0}, \quad D_3 = D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{d_0^2} - \frac{d_3}{d_0}, \quad (19)$$

$$D_4 = D_{1-\alpha} = -\left[\frac{d_4}{d_0} + \frac{a_2}{d_0} (2-\alpha) \right], \quad D_5 = D_{3\beta} = 0, \quad D_6 = D_\tau = 2 \frac{a_0}{d_0} - 1 - \frac{d_6}{d_0}. \quad (20)$$

3. Выбор параметров и коэффициентов линии фазового равновесия

Коэффициенты и параметры СВУ определялись авторами с помощью программы SVD [47] по минимальному значению выражения

$$\Phi^{(X)} = \sum_{n=1}^N \left[Q_n^{(X)} (X_{n,\text{exp}} - X_{n,\text{calc}}) \right]^2, \quad (21)$$

где X соответственно принимает значения p_s , ρ^+ или ρ^- ; $Q_n^{(X)}$ — «вес» опытной точки $X_{n,\text{exp}} - T_n$ [2–30]; $X_{n,\text{calc}} = X(T_n)$.

Для критических параметров метана были выбраны следующие значения: $p_c = 4,5992$ МПа, $\rho_c = 162,562$ кг/м³, $T_c = 190,564$ К, а для критических индексов масштабной теории [31] — $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,325$, $\Delta = 0,5$. Значения $D_{2\beta}$, $\eta = D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$, $\varphi = D_{2\beta}/D_\tau$ выбирались в соответствии с теорией РГ [33]:

$$D_{2\beta} = 0,058, \quad \eta = -0,18, \quad \varphi = 0,12. \quad (22)$$

Остальные коэффициенты и параметры СВУ приведены в табл. 1–3.

Таблица 1
Значения коэффициентов a_i для уравнения (9)

i	a_i	i	a_i
0	7,14	4	21,59061244
1	5,99014391	5	37,25388451
2	17,39654702	6	34,23443911
3	-6,9808563	7	14,82052402

Таблица 2
Значения коэффициентов d_i в формуле (13)

i	d_i	i	d_i
0	a_1	9	-1700954520,807
1	12,21679688	10	1015082236,184
2	25,00312996	11	-922405997,477
3	24,56852162	12	1487466233,404
4	-30,94931644	13	-1054611909,568
5	49,39850883	14	208428041,848
6	5,39461995	15	-46445450,591
7	-34794766,102	16	192411,19811
8	1048043671,77	—	—

Таблица 3
Значения коэффициентов D_i в функции (18)

i	D_i	i	D_i
1	2,03948306	10	216607623,111
2	4,17404497	11	-215186376,017
3	0,058	12	373401297,1
4	-0,058/0,18	13	-277455444,131
5	0	14	61828236,383
6	0,058/0,12	15	-15231916,756
7	6780395,434	16	124919,989
8	213098984,404	17	-6520,4159
9	-350400413,592	—	—

4. Результаты исследования и их обсуждение

Оценка точности СВУ при описании p_s , ρ^- и ρ^+ метана проводилась в ходе сравнения с опытными данными [2–30] на основе ряда статистических характеристик, таких как среднее квадратическое отклонение (СКО), абсолютное среднее отклонение свойства (AAD), стандартное отклонение (SDV) [48]:

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{(n-1)n}}, \quad \text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}, \quad \text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - n^{-1} \sum \delta y_i)^2}{n-1}}, \quad (23)$$

где $\Delta y_i = y_{\text{exp}}^{(i)} - y_{\text{calc}}^{(i)}$, $\delta y = 100 \Delta y_i / y_{\text{exp}}^{(i)}, \%$, $y_{\text{exp}}^{(i)} = y_{\text{exp}}(T_i)$ и $y_{\text{calc}}^{(i)} = y_{\text{calc}}(T_i)$, здесь i — i -я точка свойства y ($y = \rho^+$, $y = \rho^-$ или $y = p_s$) соответственно из массива данных $y_{\text{exp}}^{(i)}$ [2–30] или $y_{\text{calc}}^{(i)}$, рассчитанных на основе СВУ (9), (13) и (18) при $T = T_i$.

Результаты расчета по формулам (23) приведены в табл. 4 и 5 (n — количество опытных точек). В этих же таблицах представлены значения СКО^[1], AAD^[1], SDV^[1], рассчитанные по (23) с привлечением (1)–(3) [1] и данных [2–30].

Точность СВУ также оценивалась путем графического представления относительных неопределенностей $\delta y = 100\Delta y_i / y_{\text{exp}}^{(i)}$, % (рис. 2–4).

Согласно результатам, отображенным на рис. 2–4 и приведенным в табл. 4–6, СВУ описывает данные p_s , ρ^- и ρ^+ [2–30] с точностью, превосходящей уравнения (1)–(3) [1]. Например, СВУ передает наиболее надежные опытные данные [2] по p_s , ρ^- и ρ^+ соответственно с СКО, равным 0,0011, 0,0071 и 0,0012 %, а ФУС [1] эти же данные воспроизводит с СКО, равным 0,0012, 0,0093 и 0,0028 %.

Коэффициент $D_{2\beta}$ и комплексы $\eta = D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$, $\varphi = D_{2\beta}/D_r$ (22) удовлетворяют неравенствам, полученным в рамках теории РГ [33]: $0,058 \leq D_{2\beta} \leq 0,12$, $-0,25 \leq \eta \leq -0,14$, $0,12 \leq \varphi \leq 0,26$.

Средний диаметр метана, рассчитанный на основе (13) и (18), строго убывает во всем интервале $[T_{\text{cr}}; T_c]$, что согласуется с результатами исследований [35, 41], включая окрестность критической точки (рис. 1, линия 1) [33, 42]. Этим рассматриваемый подход выгодно отличается от метода, предложенного ранее в работе [1], средний диаметр в рамках которого рассчитывается на основе локальных уравнений (2), (3) [1] (рис. 1, линия 5), а также от данных [2] (рис. 1, линия 4). На линиях 4 и 5 присутствуют четко выраженные минимумы, что вступает в противоречие с результатами [32, 33, 35, 41, 49].

Таблица 4
Статистические характеристики (1) и (9) для p_s

Работа №	n	СКО	AAD	SDV	СКО ^[1]	AAD ^[1]	SDV ^[1]
[2]	161	0,0011	0,0074	0,014	0,0012	0,0086	0,015
[3]	2	0,28	0,22	0,31	0,28	0,22	0,31
[4]	69	0,008	0,049	0,044	0,008	0,05	0,043
[5]	5	0,49	0,59	0,87	0,49	0,59	0,88
[6]	2	0,091	0,085	0,12	0,090	0,084	0,12
[7]	105	0,017	0,13	0,11	0,016	0,13	0,11
[8]	13	0,015	0,041	0,033	0,015	0,042	0,032
[9]	9	0,14	0,35	0,18	0,14	0,35	0,18
[10]	7	0,029	0,069	0,014	0,030	0,072	0,014
[11]	30	0,041	0,18	0,13	0,04	0,18	0,13
[12]	13	0,071	0,2	0,24	0,0717	0,2	0,24
[13]	15	0,068	0,22	0,13	0,067	0,22	0,13
[14]	38	0,16	0,7	0,69	0,157	0,70	0,69
[15]	22	0,29	0,87	1,3	0,287	0,87	1,3
[16]	18	0,18	0,4	0,73	0,175	0,4	0,73

Таблица 5
Статистические характеристики (2) и (13) для ρ^-

Работа №	n	СКО	AAD	SDV	СКО ^[1]	AAD ^[1]	SDV ^[1]
[2]	65	0,0071	0,042	0,051	0,0093	0,049	0,062
[17]	6	1,9	3,2	2,9	1,8	3,1	2,9
[18]	14	0,13	0,46	0,12	0,13	0,46	0,14
[19]	123	0,052	0,41	0,41	0,053	0,42	0,42
[11]	2	0,76	0,75	1,1	0,78	0,78	1,1

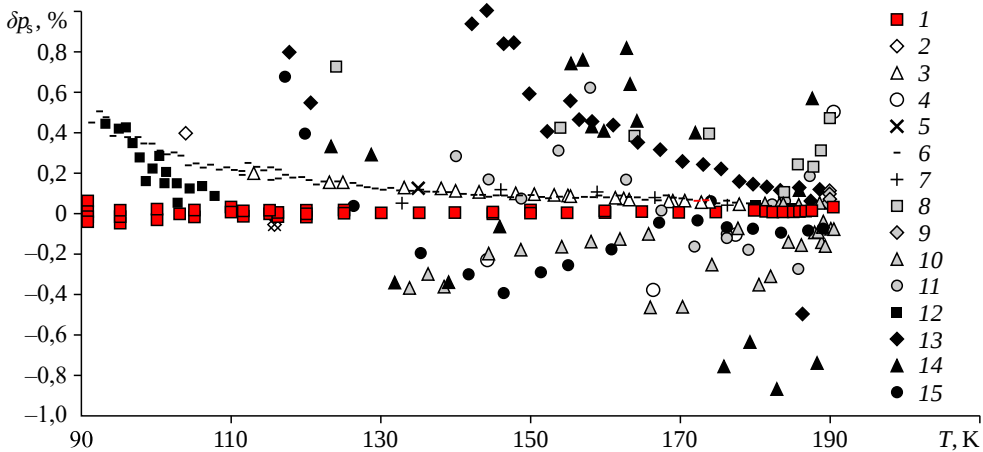


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta p_s^{(i)} = 100 \cdot (p_{s,\text{exp}}^{(i)} - p_{s,\text{calc}}^{(i)}) / p_{s,\text{exp}}^{(i)} [\%]$ значений $p_{s,\text{calc}}^{(i)}$, рассчитанных на основе СВУ, от экспериментальных данных $p_{s,\text{exp}}^{(i)}$ [2–16].
1–15 — соответственно данные работ [2–16].

В отличие от модели [1], система уравнений (9), (13), (18) качественно верно описывает поведение производных $|dr/dT|$ и $|dr^*/dT|$ в окрестности тройной точки метана (рис. 5). Действительно, согласно результатам исследований [35, 50, 51], если насыщенный пар при низких давлениях можно рассматривать как идеальный газ, то в окрестности тройной точки имеет место равенство:

$$C_x^+ - C_p^0 = \left| \frac{dr}{dT} \right|. \quad (24)$$

С целью проверки адекватности (24) авторы настоящей работы использовали опытные значения C_x^+ [16, 52–55]. Расчеты показали, что в окрестности тройной точки равенство (24) для метана (в отличие от этана [35]) не выполняется. Ситуация становится несколько лучше (рис. 5b, линии 6 и 7), если в (24) вместо теплоты r использовать «кажущуюся» теплоту парообразования (10):

$$C_x^+ - C_p^0 = \left| \frac{dr^*}{dT} \right|. \quad (25)$$

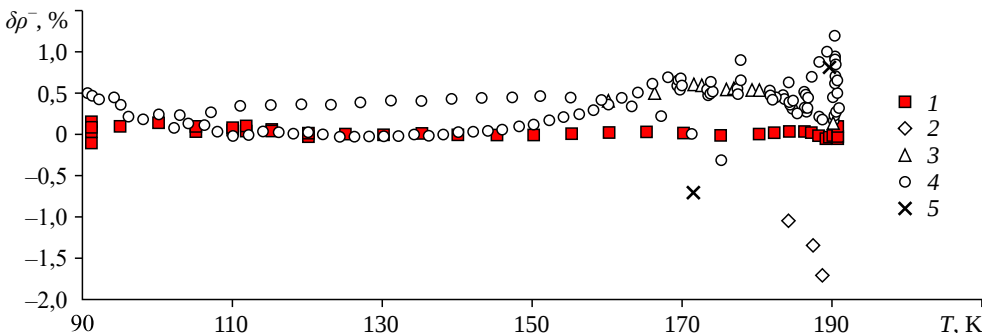


Рис. 3. Относительные отклонения $\delta \rho^- = 100 \cdot (\rho_{\text{exp}}^- - \rho_{\text{calc}}^-) / \rho_{\text{exp}}^- [\%]$ значений ρ_{calc}^- , рассчитанных на основе СВУ, от экспериментальных данных ρ_{exp}^- [2, 11, 17–19].
1–5 — соответственно данные работ [2, 11, 17–19].

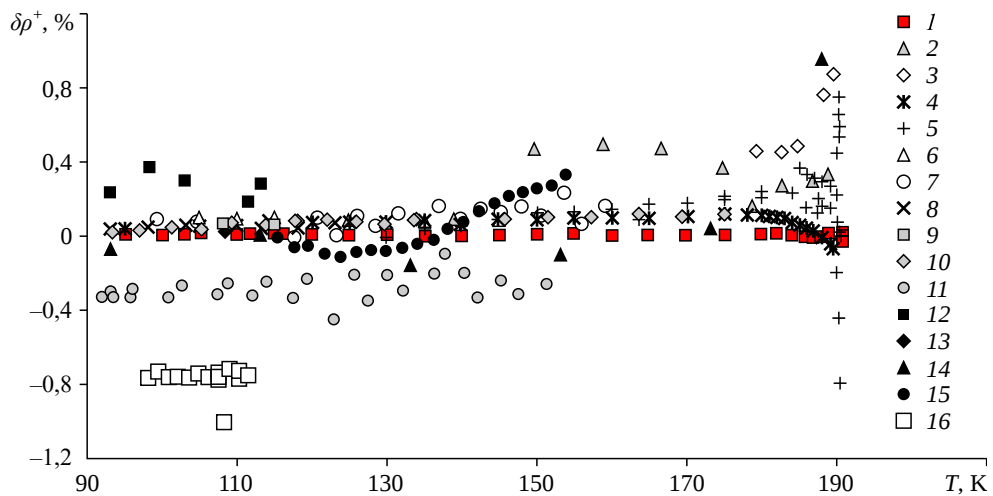


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta\rho^+ = 100(\rho_{\text{exp}}^+ - \rho_{\text{calc}}^+) / \rho_{\text{exp}}^+$ [%] значений ρ_{calc}^+ , рассчитанных на основе СВУ, от экспериментальных данных ρ_{exp}^+ [2, 11, 17–30].
1–16 — соответственно данные работ [2, 11, 17–30].

Однако и в этом случае отличие $\Delta C_x = C_x^+ - C_p^0$ от $f^*(T) = |dr^* / dT|$ будет заметным (рис. 5b, линия 10).

Соотношение (25) было получено в [51] с использованием условия, что в окрестности тройной точки насыщенный пар ведет себя как идеальный газ [50]. Плотность и давление насыщенного пара этана при $T_{\text{tr}} = 90,368$ К составляют $\rho = 0,000446$ кг/м³ и $p = 0,000109$ МПа. Пар при таких параметрах состояния с высокой точностью удовлетворяет уравнению идеального газа. Именно поэтому, как было показано в [35], для этана равенства (24) и (25) выполняются практически точно. При этом производные $|dr^* / dT|$ и $f(T) = |dr / dT|$ принимают минимальные значения в окрестности тройной точки. Параметры состояния метана при $T_{\text{tr}} = 90,6941$ К имеют значения $\rho = 0,251$ кг/м³,

Таблица 6
Статистические характеристики (3) и (18) для ρ^+

Работа №	<i>n</i>	СКО	AAD	SDV	СКО ^[1]	AAD ^[1]	SDV ^[1]
[2]	54	0,0012	0,0063	0,0087	0,0028	0,009	0,019
[17]	6	0,61	1	1	0,6	0,98	0,98
[20]	11	0,026	0,081	0,017	0,027	0,084	0,016
[21]	20	0,025	0,095	0,056	0,025	0,097	0,055
[22]	7	0,017	0,042	0,011	0,019	0,044	0,012
[18]	29	0,014	0,068	0,046	0,014	0,072	0,048
[19]	61	0,15	0,34	1,1	0,15	0,35	1,1
[23]	4	0,023	0,035	0,021	0,024	0,038	0,021
[24]	19	0,017	0,066	0,028	0,018	0,07	0,027
[11]	10	0,17	0,41	0,32	0,17	0,41	0,32
[25]	25	0,061	0,29	0,069	0,06	0,29	0,069
[26]	5	0,13	0,26	0,067	0,14	0,27	0,069
[28]	6	0,026	-	-	0,18	0,22	0,41
[29]	20	0,18	0,22	0,41	0,034	0,12	0,14
[30]	16	0,034	0,12	0,15	0,2	0,77	0,067

$p = 0,0117$ МПа. Поэтому вместо (24) и (25) можно воспользоваться формулой А.В. Клецкого [51], разработанной для давлений порядка 10^4 Па и ниже:

$$h^+ = h_0 + RT\rho^- \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) - \frac{T}{\rho^-} \frac{dp_s}{dT}, \quad (26)$$

где h^+ — энтальпия насыщенной жидкости, h_0 — энтальпия в идеально-газовом состоянии, B — второй вириальный коэффициент.

Продифференцируем выражение (26), затем воспользуемся формулой (11), из которой найдем функцию r^* , в результате получим выражение для ΔC_x , учитывающее отличие насыщенного пара метана в окрестности тройной точки от идеального газа:

$$C_x^+ - C_p^0 = f_B(T) - \frac{dr^*}{dT}, \quad (27)$$

где $f_B(T) = F'(T)$, $F = RT\rho^- (B - TB')$.

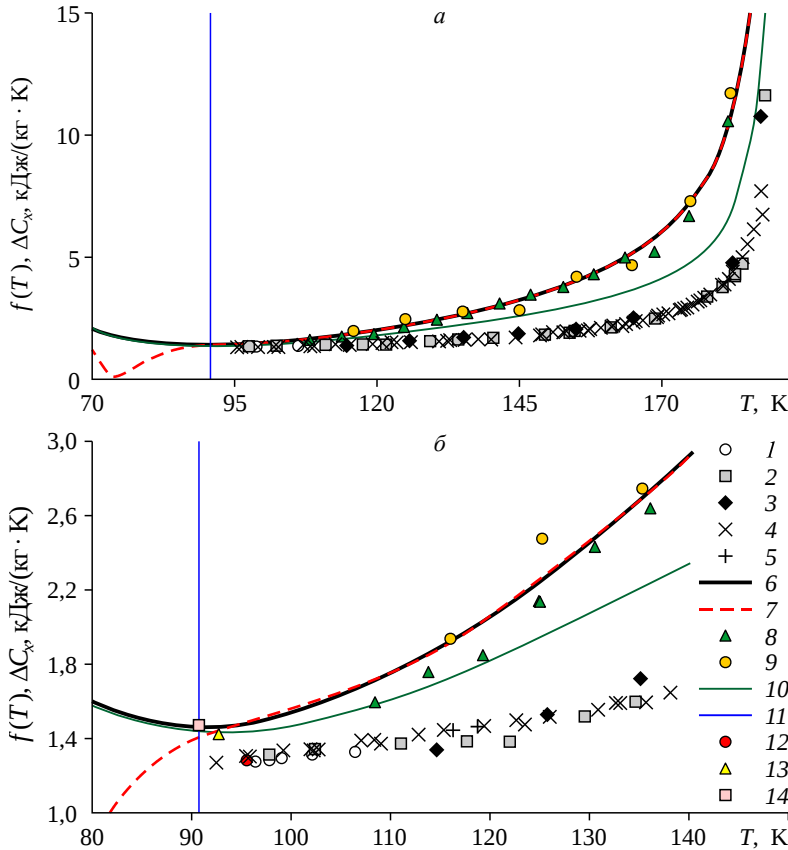


Рис. 5. Поведение $\Delta C_x = C_x^+ - C_p^0$ и $f(T) = |dr^*/dT|$ в окрестности тройной точки.

Экспериментальные данные ΔC_x из работ [52] (1), [53] (2), [16] (3), [54] (4), [55] (5); расчетные значения $f(T)$: расчет по уравнениям настоящей работы (6), расчет по локальным уравнениям линии насыщения из работы [1] (7);

экспериментальные значения $f(T) = r'_{\text{exp}}$ из работ [56] (8) и [16] (9); расчет функции $|dr^*/dT|$

по уравнениям настоящей работы (10); линия $T = T_{\text{tr}}$ (11); значение $f(T) = f_B(T)$ при $T = 95,41$ К (12);

минимальное значение $f(T) = f^*(T) = |dr^*/dT|$ (13); минимальное значение $f(T) = |dr^*/dT|$ (14);

a: 1–11, b: 1–14.

Учет поправки $F'(T)$ в (27) позволяет объяснить количественное расхождение между ΔC_x и $f^*(T) = |dr^*/dT|$ при приближении к тройной точке. Экспериментальные данные для C_x^+ [16, 52–55] были получены в температурном интервале $95,41 \leq T \leq 188,283$ К (рис. 5, маркеры 1–5). При $T = 95,41$ К расчеты, выполненные по (24) и (25), приводят к следующим результатам: $\Delta C_x - f^*(T) = -0,12$ кДж/(кг·К), $\Delta C_x - f(T) = -0,18$ кДж/(кг·К). В результате расчетов по формуле (27), то есть с учетом поправки на то, что насыщенный пар метана в окрестности тройной точки ведет себя как реальный газ, получим $\Delta C_x - f_B(T) = 0,03$ кДж/(кг·К). Следовательно, введение поправки $f_B(T)$ и использование (27) вместо (24) позволяет рассчитать значение ΔC_x с более высокой точностью (рис. 5b, маркер 12). При вычислении $B(T)$ и C_p^0 в расчетах использовались соответствующие зависимости из работы [1].

Значения производной r'_{exp} (рис. 5, маркеры 8 и 9) вычислялись по формуле $r'_{\text{exp},i} = |(r_{\text{exp},i+1} - r_{\text{exp},i}) / (T_{\text{exp},i+1} - T_{\text{exp},i})|$ при температуре $(T_{\text{exp},i+1} + T_{\text{exp},i})/2$. Здесь $T_{\text{exp},i}$ и $r_{\text{exp},i}$ — экспериментальные значения теплоты парообразования [16, 56], отсортированные в порядке возрастания температуры.

Полученная информация о r'_{exp} удовлетворительно согласуется с теоретическими значениями производной $|dr/dT|$, рассчитанной в рамках СВУ, во всем диапазоне опытных данных [16, 56] по теплоте r (рис. 5a).

При $T = 92,6$ К имеет место равенство $d^2r^*/dT^2 = 0$. Функция $f^*(T) = |dr^*/dT|$ при этой температуре принимает минимальное значение (рис. 5b, маркер 13), а на графике функции $r^*(T)$ видна точка перегиба (рис. 6, маркер 9). Равенство $d^2r/dT^2 = 0$ выполняется при температуре $T = 90,63$ К и функция $f(T) = |dr/dT|$ имеет минимум (рис. 5b, маркер 14).

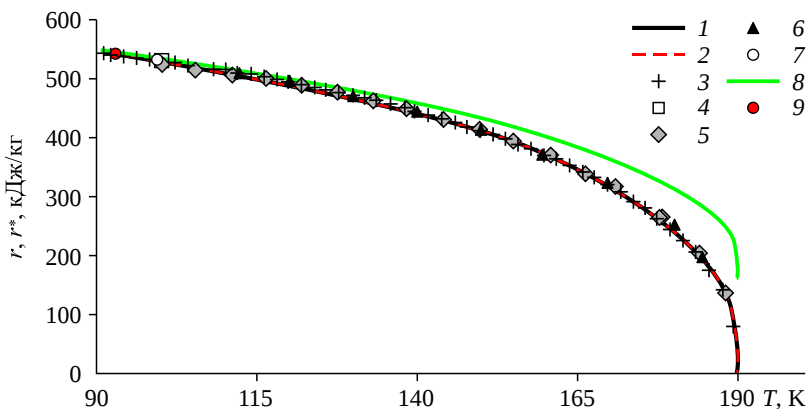


Рис. 6. Зависимость теплоты парообразования r и «кажущейся» теплоты парообразования r^* от температуры.

Расчетные значения r : 1 — расчет по СВУ настоящей работы, 2 — расчет по локальным уравнениям линии насыщения из работы [1], 3 — расчет по уравнению состояния из работы [1]; экспериментальные данные r : 4–7 — соответственно из работ [57, 56, 16, 58]; расчетные значения r^* : 8 — расчет по СВУ настоящей работы, 9 — точка перегиба функции $r^*(T)$.

Полученные результаты позволяют рекомендовать СВУ (9), (13) и (18) для расчета опорной базы данных по p_s , ρ^- и ρ^+ , используемых для расчета параметров и коэффициентов ФУС и кроссоверных уравнений состояния [59, 60], рабочая область которых включает окрестности критической и тройной точек. Это позволяет улучшить расчетные характеристики уравнений состояния.

Заключение

Предложенная СВУ для описания линии фазового равновесия метана с более высокой точностью, чем уравнения, представленные в работе [1], передает опытные данные по p_s , ρ^- и ρ^+ [2] (рис. 2–4, табл. 4–6) в диапазоне от T_{tr} до T_c . В рамках СВУ средний диаметр и параметр порядка линии насыщения метана описывается, в отличие от модели линии фазового равновесия [1], в соответствии с современной теорией РГ для асимметричных систем [32, 33, 42], (4) и (5), при этом d_f монотонно убывает и остается положительным при любой температуре от тройной и до критической точки, за исключением самой критической точки, в которой $d_f = 0$. Показано, что введение в уравнение, связывающее разность между теплоемкостью насыщенной жидкости и идеально-газовой теплоемкостью с производной теплоты парообразования в приближении идеального газа, поправки на то, что метан в окрестности тройной точки ведет себя как реальный газ, обеспечивает согласование производной от теплоты парообразования по температуре с опытными данными о теплоемкости насыщенной жидкости. При этом, в отличие от модели линии насыщения [1], производные от теплоты парообразования и «кажущейся» теплоты парообразования, рассчитанные в рамках СВУ, в окрестности тройной точки имеют минимум, и при $T = 92,6$ К на графике «кажущейся» теплоты парообразования метана присутствует точка перегиба.

Список литературы

1. **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. Vol. 20. P. 1061–1155.
2. **Kleinrahn 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. Vol. 18. P. 739–760.
3. **Calado J.C.G., Soares V.A.M.** Thermodynamics of liquid mixtures of methane and ethene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1977. Vol. 73. P. 1271–1280.
4. **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. Vol. 64. P. 203–218.
5. **Elliot D.G., Chen R.J.J., Chapplelear P.S., Kobayashi R.** Vapor-liquid equilibrium of methane-n-butane system at low temperatures and high pressures // *J. Chem. Eng. Data*. 1974. Vol. 19. P. 71–77.
6. **Calado J.C.G., Garcia G.A., Staveley L.A.K.** Thermodynamics of the liquid system methane + propane // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1974. Vol. 70. P. 1445–1451.
7. **Prydz R., Goodwin R.D.** Experimental melting and vapor pressures of methane // *J. Chem. Thermodyn.* 1972. Vol. 4. P. 127–133.
8. **Pope G.A.** Calculation of argon, methane, and ethane virial coefficients at low reduced temperature based on data obtained by isochorically coupled burnett experiments // *Ph. D. Thesis, Rice University*. 1972. 289 p.
9. **Devaney W.E., Rhodes H.L., Tully Ph.C.** Phase equilibria data for helium-methane system // *J. Chem. Eng. Data*. 1971. Vol. 16. P. 158–161.
10. **Jansoon V., Gielen H., De Boelpaep J.** The pressure-temperature-volume relationship of methane near the critical point // *Physica*. 1970. Vol. 46. P. 213–221.
11. **Vennix A.J., Leland Th.W.Jr., Kobayashi R.** Low-temperature volumetric properties of methane // *J. Chem. Eng. Data*. 1970. Vol. 15. P. 238–243.
12. **Van Dael W., Van Itterbeek A., Thoen J., Cops A.** Sound velocity measurements in liquid methane // *Physica*. 1965. Vol. 31. P. 1643–1648.

13. Cutler A.J.B., Morrison J.A. Excess thermodynamic functions for liquid mixtures of methane+propane // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61. P. 429–442.
14. Van Itterbeek A., Staes K., Verbeke O., Theeuwes F. Vapour pressure of saturated liquid methane // Physica. 1964. Vol. 30. P. 1896–1900.
15. Van Itterbeek A., Verbeke O., Staes K. Measurements on the equation of state of liquid argon and methane up to 300 kg cm⁻² at low temperatures // Physica. 1963. Vol. 29. P. 742–754.
16. Hestermans P., White D. The vapor pressure, heat of vaporization and heat capacity of methane from the boiling point to the critical temperature // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 362–365.
17. 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. 124–135.
18. Olson J.D. The refractive index and Lorenz–Lorentz function of fluid methane // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. P. 474–484.
19. Goodwin R.D. The thermophysical properties of methane, from 90 to 500 K at pressures to 700 bar // National Bureau Stand. (US). 1974. Tech. Note 653.
20. Haynes W.M., Hiza M.J. Measurements of the orthobaric liquid densities of methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane // J. Chem. Thermodyn. 1977. Vol. 9. P. 179–187.
21. Orrit J.E., Laupretre J.M. Density of liquefied natural gas components // Adv. Cryogenic Eng. 1978. Vol. 21. P. 573–579.
22. McClune C.R. Measurement of the densities of liquefied hydrocarbons from 93 to 173 K // Cryogenics. 1976. Vol. 16. P. 289–295.
23. Rodosevich J.B., Miller R.C. Experimental liquid mixture densities for testing and improving correlations for liquefied natural gas // AIChE J. 1973. Vol. 19. P. 729–735.
24. Goodwin R.D., Prydz R. Densities of compressed liquid methane, and the equation of state // J. Res. National Bureau Stand., Sect. A. 1972. Vol. 76A. P. 81–101.
25. Terry M.J., Lynch J.T., Bunclark M., Mansell K.R., Staveley L.A.K. The densities of liquid argon, krypton, xenon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide methane, and carbon tetrafluoride along the orthobaric liquid curve // J. Chem. Thermodyn. 1969. Vol. 1. P. 413–424.
26. Jensen R.H., Kurata F. Density of liquefied natural gas // J. Petroleum Technol. 1969. Vol. 21. P. 683–691.
27. Shana'a M.Y., Canfield F.B. Liquid density and excess volume of light hydrocarbon mixtures at –165 °C // Trans. Faraday Soc. 1968. Vol. 64. P. 2281–2286.
28. Sinor J.E., Kurata F. The liquid phase volumetric behavior of the helium-methane system // J. Chem. Eng. Data. 1966. Vol. 11. P. 1–6.
29. Davenport A.J., Rowlinson J.S., Saville G. Solutions of three hydrocarbons in liquid methane // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 322–327.
30. Fuks S., Legros J.-C., Bellemans A. The molar volumes of liquid methane and deuteromethane // Physica. 1965. Vol. 31. P. 606–612.
31. Ма III. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.
32. Zhou Z., Cai J., Hu Y. A self-consistent renormalisation group theory for critical asymmetry of one-component fluids // Molecular Physics. 2022. Vol. 120, Iss. 3. P. e1987541-1–e198754-10.
33. Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Cai J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids // J. Chem. Phys. 2013. V.139. P. 124103-1–124103-9.
34. Соловьев Г.В., Суханин Г.И., Столяров Н.Н., Чашкин Ю.Р. Экспериментальное определение теплоты парообразования и теплоемкости на линии насыщения фреона-23 // Холодильная техника. 1978. № 6. С. 30–33.
35. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.А. Линия насыщения этана в рамках теории ренормгруппы с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97, № 11. С. 1561–1572.
36. Ustjuzhanin E.E., Ochkov V.F., Znamensky V.E., Shishakov V.V., Znamensky V.E., Rykov S.V. Investigation of gas and liquid densities on the saturation line: some scaling models and numerical data on H₂O example // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 891. P. 012346-1–012346-5.
37. Ochkov V.F., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustjuzhanin E.E., Znamensky B.E. Extrapolation of IAPWS-IF97 data: The liquid and gas densities on the saturation line near the critical point of H₂O // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 946. P. 012119-1–012119-8.
38. Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387–535.
39. Yata J. Coexisting curve of HFC-134a and thermal conductivity of HFC-245fa // Proceedings of the 1st Workshop on Thermochemical, Thermodynamic and Transport Properties of Halogenated Hydrocarbons and Mixtures. Pisa, Italy, 1999. P. 120–126.

40. Воробьев В.С., Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Шишаков В.В., Тун А.Т., Рыков В.А., Рыков С.В. Исследование границы фазового перехода для C_6F_6 и SF_6 в условиях микрогравитации // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58, № 3. С. 355–364.
41. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е. Анализ линии фазового равновесия SF_6 на основе масштабной теории и уравнения Клапейрона–Клаузиуса // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61, № 4. С. 329–338.
42. Zhao W., Wu L., Wang L., Li L., Cai J. Critical asymmetry in renormalization group theory for fluids // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 234502-1–234502-12.
43. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Коняев Д.В. Давление насыщенного пара ряда гидрофторолефинов // Вестн. Междунар. академии холода. 2022. № 4. С. 76–83.
44. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Свердлов А.В., Нурышева М. Анализ различных моделей среднего диаметра линии фазового равновесия R236ea // Вест. Междунар. академии холода. 2019. № 3. С. 87–93.
45. Rykov S.V., Kudriavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A. Calculation method of R1234yf phase equilibrium curve within temperature range from 122.6 K to 367.85 K // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2285. P. 030070-1–030070-8.
46. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Попов П.В., Нурышева М. Метод моделирования линии фазового равновесия R-245fa // Вестн. Междунар. академии холода. 2021. № 3. С. 65–74.
47. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир. 1980. 280 с.
48. 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. 9–16.
49. Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Рыков В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Некоторые термодинамические свойства SF_6 на бинади в окрестности критической точки // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 3. С. 591–608.
50. Шпильрайн Э.Э. Изменение неидеальности пара вдоль линии насыщения // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4, № 3. С. 450–451.
51. Клецкий А.В. Исследование и описание взаимосогласованными уравнениями состояния термодинамических свойств и вязкости холодильных агентов: дис. на соискание уч. ст. доктора техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1978. 384 с.
52. Clusius K. Über die spezifische wärme einiger kondensierter gase zwischen 10° abs. und ihrem tripelpunkt // Z. Phys. Chem. 1929. Vol. 3B. P. 41–79.
53. Wiebe R., Brevoort M.J. The heat capacity of saturated liquid nitrogen and methane from the boiling point to the critical temperature // J. Am. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 622–633.
54. Younglove B.A. The specific heats, C_p , and C_v , of compressed and liquefied methane // J. Res. National Bureau Stand., Sect. A. 1974. Vol. 78A. P. 401–410.
55. Roder H.M. Measurements of the specific heats, C_p , and C_v , of dense gaseous and liquid ethane // J. Res. National Bureau Stand., Sect. A. 1976. Vol. 80A. P. 739–759.
56. 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. Engng Prog. Symp. Ser. 1963. Vol. 59, No. 44. P. 52–60.
57. Colwell J.H., Gill E.K., Morrison J.A. Thermodynamic properties of CH_4 and CD_4 // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, No 7. P. 2041–2042.
58. Frank A., Clusius K. Präzisionsmessungen der verdampfungswärme der gase O_2 , H_2S , PH_3 , A, COS, CH_4 und CH_3D // Phys. Chem. 1939. Vol. 42B. P. 395–421.
59. 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. 32–40.
60. Безверхий П.П., Дутова О.С. Кроссоверное уравнение состояния метана для расчета теплоемкостей и скорости звука в регулярной и критической областях состояния до 30 МПа // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 1. С. 147–162.

*Статья поступила в редакцию 23 декабря 2023 г.,
после доработки — 22 января 2024 г.,
принята к публикации 13 июня 2024 г.*