Теплофизика и аэромеханика, 2023, том 30, № 1

УДК 536.44: 536.63: 536.71

Кроссоверное уравнение состояния метана для расчета теплоемкостей и скорости звука в регулярной и критической областях состояния до 30 МПа*

П.П. Безверхий[1], О.С. Дутова[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Новосибирск*

[2]*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: ppb@niic.nsc.ru

Предложено новое термическое уравнение состояния для метана в явном виде, включающее кроссоверную функцию, новую регулярную и масштабную части с 22 регулируемыми коэффициентами в реальных переменных температура – плотность. Коэффициенты определены по массиву p, ρ, T-данных CH_4, данные по теплоемкостям C_v, C_p и скорости звука W не привлекались, кроме данных изохорной теплоемкости C_v в идеально-газовом состоянии и значения C_v при 100 К на ветви жидкости кривой равновесия жидкость – пар. В регулярной области расчетные величины C_v, C_p и W близки к экспериментальным и табличным значениям, в критической области расхождения с табличными величинами составляют не более 5 %, что связано с применением масштабного уравнения состояния. Среднее абсолютное отклонение описания давления CH_4 составляет 0,3 %, среднеквадратичная погрешность σ_p = 0,5 %, погрешность в C_v — не более 5 %. Результаты расчетов сравниваются с данными известных кроссоверных уравнений состояния для CH_4. Сделан вывод о предпочтительности предлагаемой модели уравнения состояния для расчетов теплофизических свойств метана.

Ключевые слова: метан, комбинированное уравнение состояния, критическая точка, теплоемкость, скорость звука.

Введение

Исследования термодинамических свойств метана проводятся в настоящее время как в чистом газе, так и в жидких и газообразных смесях [1 – 3]. Эти сведения важны для обработки природного газа. Справочные таблицы по термодинамическим свойствам CH_4 рассчитываются по уравнениям состояния (УС) в виде ряда с большим числом членов с целыми и дробными степенями плотности ρ и температуры T, и с членами экспоненциального типа, имеющими до 54 и более подгоночных коэффициентов [4 – 6]. Известные

* Работа выполнена с финансовой поддержкой Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 121031700314-5 и № 121031800219-2.

справочные таблицы для CH_4 [4, 5] не включают область критического состояния. Новые справочные таблицы по свойствам CH_4 (1991 г.) [6] рассчитаны по регулярному УС (УС-SetW) в виде ряда с 40 коэффициентами и 23 различными показателями. Члены этого степенного ряда содержат также и экспоненциальные функции от ρ и T. Для кривой равновесия жидкость – пар (бинодали) в работе [6] были предложены отдельные зависимости, переходящие к зависимостям по масштабной теории в критической области. Несмотря на регулярный вид, УС-SetW [6] воспроизводит особенности поведения теплоемкости C_v и скорости звука W в критической области. В УС-SetW используются экспериментальные данные по термическим и калорическим свойствам для получения подгоночных констант. Программы с применением таких УС не всегда доступны для инженерных расчетов свойств в областях состояния CH_4, где справочные таблицы не дают подробных сведений. В связи с этим в работе [7] было предложено простое регулярное УС Span-Wagner (УС-SpW) с 12-ю подгоночными константами для «технических» расчетов свойств метана. УС-SpW [7] имеет более узкую область применения по ρ и T по сравнению с областью применения УС [6], погрешность в давлении p в области жидкости при $T < 120$ K составляет более 10 %. В этих УС критические условия не выполняются точно в реальной критической точке.

Таблицы от 2002 г. [8], основанные на УС-SetW [6], были дополнены справочными данными по вязкости и теплопроводности CH_4. Справочные таблицы [4 – 6, 8] не содержат данных в критической области, где C_v расходится в критической точке согласно масштабной теории (скейлинга). В работе [9] была предложена модель кроссоверного УС с использованием «классического» кубического УС и масштабных членов неявного вида с трансформацией «классических» значений ρ и T в реальные. Такая модель УС неявного вида имеет 13 подгоночных параметров и дает более высокую погрешность при расчете C_v. В работе [10] для метана было предложено кроссоверное УС с 18-ю подгоночными коэффициентами, для получения которых использовались все имеющиеся данные в критической области. Недостатки УС из [10] состоят в неширокой области применения ($0,3 < \rho/\rho_c < 1,7$, $0,95 < T/T_c < 1,3$), а также в сложном способе расчета кроссоверной функции.

Разработанные авторами комбинированные уравнения состояния (КУС) с числом регулируемых констант до 20 [11 – 15] применены для описания свойств SF_6 и CO_2 как в критической области, так и в области регулярного поведения. Эти уравнения содержат регулярную и масштабную части давления (p_{reg} и p_{scal}), имеют явную (непараметрическую) форму зависимости от ρ и T и регулярную кроссоверную функцию в явном виде. Для p_{reg} в этих КУС предложены регулярные УС [11 – 15], которые содержат от 8 до 13 подгоночных коэффициентов. Феноменологический подход к конструированию таких полуэмпирических УС для расчета p_{reg} был дан в работе [16]. Теоретическое обоснование уравнения для p_{scal} в явной форме, содержащее 6 системно-зависимых констант, приводилось в работе [17]. Наличие p_{reg} в КУС позволяет избежать применения неасимптотических членов, которые возникают при расширении области применения скейлинга и заметно усложняют расчеты теплофизических свойств. Масштабное УС в явном виде для p_{scal} [17] проще применять для описания p, ρ, T-данных в сравнении с УС, в которых переменные p, ρ, T выражены в параметрическом виде [9, 18].

Комбинированные модели для $p(\rho, T)$ явного вида, например, [19], содержат p_{reg} в виде ряда, для которого критические условия не выполняются. В [19] p_{reg} имеет чисто эмпирическую форму, в отличие от УС [12 – 15] для p_{reg}, в которых часть членов имеет определенное физическое обоснование. В масштабной части УС [19] применяются скейлингоподобные эмпирические члены и содержится до 30 подгоночных коэффициентов, для вычисления которых привлечены данные по всем термическим и калорическим свойствам. По сравнению с моделями [19] КУС явного вида [12 – 15], в том числе уравнение, которое предлагается в настоящей работе, содержат до 22 регулируемых коэффициентов, для нахождения которых используются p, ρ, T-данные.

КУС [12 – 15] с различными модификациями p_{reg} для CO_2 и SF_6 позволили рассчитать C_v с погрешностью от 5 до 10 % в различных областях состояния при давлениях до 30 МПа и плотностях ρ, меньших плотности жидкости ρ_{t} в тройной точке. Для расчета подгоночных коэффициентов в этих КУС [12 – 15] никакие данные по другим термодинамическим свойствам не использовались. Исключение составляет расчет C_v в идеальном состоянии, где применялись известные зависимости $C_v(T)$ идеального газа. С помощью дифференциальных уравнений термодинамики C_v, C_p и W рассчитывались по КУС, полученному при описании p, ρ, T-данных. Среднеквадратичная погрешность расчета давления σ_p в этих КУС не превышает ~ 0,7 % при строгом выполнении в критической точке трех известных критических условий.

В представленной работе для расчетов термодинамических свойств CH_4 при P до 30 МПа и T от 100 K и выше предлагается КУС, содержащее p_{reg} и p_{scal} в явном виде. Модифицированный вид p_{reg} с 13-ю подгоночными коэффициентами разработан на основе регулярного УС с 10 подгоночными константами для метана [20]. Три из 13 коэффициентов этого УС связаны тремя условиями в критической точке и вычисляются по соответствующим формулам, содержащим остальные 10 коэффициентов. Как правило, при соблюдении этих условий для p_{reg} заметно возрастает погрешность описания p, ρ, T-поверхности в регулярной области, поэтому удачный выбор формы для части членов в p_{reg} обеспечивает минимальную погрешность расчета. Для p_{scal} в КУС используется асимметричная скейлинговая форма, примененная ранее в исследованиях [12 – 15] совместно с переходной функцией Y регулярного вида, которая обращается в нуль при $\rho = 0$ и $\rho = \rho_{\text{t}}$.

Комбинированное уравнение состояния

Аппроксимация экспериментальных p, ρ, T-данных CH_4 новым комбинированным УС проводилась в интервалах их измерений ($0 < \rho/\rho_{\text{c}} < 2{,}7$, 100 K < T < 520 K, $0 < p \leq$ ≤ 30 МПа). Для этого использовались p, ρ, T-данные [21 – 24], полученные одним методом измерения плотности в широкой области состояний CH_4. Эти данные, по мнению авторов, являются наиболее точными и согласованными (обзор p, ρ, T-данных приведен в работе [6]). К сожалению, p, ρ, T-данные [23] малочисленны и разрежены в широкой окрестности критической точки. Аппроксимационный p, ρ, T-массив (677 точек) для CH_4 был сформирован из данных работ [21 – 24] до 30 МПа. Параметры критической и тройной точек для CH_4 взяты из исследования [6] и имеют следующие значения: $T_{\text{c}} = 190{,}564$ K, $\rho_{\text{c}} = 162{,}66$ кг/м^3, $p_{\text{c}} = 4{,}5992$ МПа (как близкие к экспериментальным данным из [23, 24]), $z_{\text{c}} = p_{\text{c}}/\rho_{\text{c}} R T_c = 0{,}2862887$, $T_{\text{t}} = 90{,}6941$ K, $\rho_{\text{t}} = 451{,}48$ кг/м^3, $\omega_{\text{t}} = \rho_{\text{t}}/\rho_{\text{c}} = 2{,}775706$ (здесь и далее нижний индекс «c» означает критическое значение, индекс «t» — значение в тройной точке). Комбинированное УС имеет форму явной функции ρ, T и записывается в виде

$$p/p_{\text{c}} = (1 - Y)\, p_{\text{reg}}/p_{\text{c}} + Y\, p_{\text{scal}}/p_{\text{c}}. \tag{1}$$

УС (1) включает новую регулярную часть p_{reg} для аппроксимации p, ρ, T-данных в регулярной области, сингулярную масштабную часть p_{scal} [17] для критической области и переходную (кроссоверную) функцию

$$Y = \omega\left[\left(1-\omega/\omega_{\mathrm{t}}\right)^2 \Big/ \left(1-1/\omega_{\mathrm{t}}\right)^2\right] \mathrm{erfc}\left(\sqrt{\lambda}\cdot|\tau|\right) \exp\left(-\mu(\Delta\rho)^2\right), \tag{2}$$

где $t = T/T_{\mathrm{c}}$, $\omega = \rho/\rho_{\mathrm{c}}$, $\tau = t - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$ — относительные расстояния от критической точки; λ и μ — подгоночные константы, определяющие область влияния p_{scal}, $\mathrm{erfc}\left(\sqrt{\lambda}\cdot|\tau|\right)$ — функция ошибок Лапласа, которая вычислялась с помощью ряда, приведенного в работе [13]. Нуль функции Y, кроме $\omega = 0$, находится также и при $\omega = \omega_{\mathrm{t}}$, что позволяет более эффективно гасить влияние p_{scal} при больших плотностях. Функция Y действует во всей области состояний, так же как и член $p_{\mathrm{reg}}/p_{\mathrm{c}}$ в УС (1), который не исчезает в окрестности критической точки, а играет роль неасимптотической добавки. Функция Y в данной форме успешно применялась ранее в работах [12 – 15].

В отличие от формы p_{reg} с 10-ю константами из [20], взятой здесь за основу, в настоящей работе предложен новый вид для p_{reg} с 13-ю подгоночными константами:

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{reg}}/p_{\mathrm{c}} = \frac{\omega t}{z_{\mathrm{c}}}\Big\{ & 1 + A_1\left(\mathrm{e}^{1/t} - 1 - 1/t\right)\omega\left[1-\omega/x^2\right]\varphi(\omega) - A_2\omega/t - A_3\omega\left(\mathrm{e}^{-1/t}-1\right) - A_6\omega\left(\mathrm{e}^{-2/t}-1\right) + \\ & + A_4(\mathrm{e}^{2t} - 1 - 2/t)\omega\left[1-2\omega/x^2\right]\varphi^2(\omega) + A_5\left(\mathrm{e}^{6/t} - 6/t\right)\omega^2\left[2-5z_{\mathrm{c}}\omega/x^2\right]\varphi^{5z_c}(\omega) + \\ & + A_7\omega/x + A_8\omega/x^2 + A_9\omega^2/x^3 + A_{10}\omega^3/x^4 + A_{11}t^{-14}\omega^3(3-3\omega^3)\mathrm{e}^{-\omega^3} + A_{12}t^{-3,5}\omega(1-2\omega^2)\mathrm{e}^{-\omega^2} + \\ & + A_{13}t^{-6}\omega^5\left[5-4\omega(py)^3\right]\mathrm{e}^{-(py)^4}\Big\}, \end{aligned} \tag{3}$$

здесь $x = 1 - z_{\mathrm{c}}\omega$, $\varphi(\omega) = \exp(-\omega/x)$, $py = \omega - 0{,}82(1/t + 2)$. Температурные функции при некоторых членах с A_i связаны с видом применяемого межмолекулярного потенциала [16, 25] и имеют некоторые отличия от функций из [20]. В уравнении (3) добавлены члены с A_{11} и A_{12} из регулярного «технического» УС-SpW [7], с которыми погрешность описания расчетного давления p_{reg} при малых и средних плотностях и на газовой ветви бинодали сводится к минимуму. Член с A_{13} позволяет с приемлемой погрешностью описать давление на изотермах жидкости и поведение теплоемкости C_v на ветви жидкости бинодали в области 100 K < T < 140 K. Константы A_5, A_6 и A_{11} вычислялись по формулам, следующим из условий в критической точке:

$$p_{\mathrm{reg}}(\rho_{\mathrm{c}}, T_{\mathrm{c}})^{\mathrm{calc}} = p_c^{\mathrm{exp}}, \quad \left[(\partial\left(p_{\mathrm{reg}}/p_{\mathrm{c}}\right)/\partial\omega\right]_{T_{\mathrm{c}}\rho_{\mathrm{c}}}^{\mathrm{calc}} = 0, \quad \left[\partial^2\left(p_{\mathrm{reg}}/p_{\mathrm{c}}\right)/\partial\omega^2\right]_{T_{\mathrm{c}}\rho_{\mathrm{c}}}^{\mathrm{calc}} = 0, \tag{4}$$

и по значениям остальных A_i, получаемых при аппроксимации массива p, ρ, T-данных. Эти формулы громоздки и здесь не приводятся.

Сингулярная (масштабная) часть p_{scal} в (1) содержит величины p_{c}, ρ_{c}, T_{c}, подгоночные константы q, k, $M - a_{\mathrm{p}}$, C_1, b, a_{p} и выбрана с учетом асимметрии в форме [17]

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{scal}}\big/p_{\mathrm{c}} = & 1 - k(q_{\mathrm{p}}-q)^{\gamma}\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left[1+\delta\cdot\Delta\rho/(1+\delta)\right] + k\left(\tau + q_{\mathrm{p}}|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma}(\Delta\rho+\Delta\rho^2) - \\ & - k\int_0^{\Delta\rho} x\left(\tau + q_{\mathrm{p}}|x|^{1/\beta}\right)^{\gamma}dx + C_{\mathrm{s}}\,t^{2-\alpha}\big/(2-\alpha) + (M-a_{\mathrm{p}})(1-a_{\mathrm{p}}b)^{-1}\tau + \end{aligned}$$

$$+\ C_1\tau^2/2 - b\ (M-a_\mathrm{p})(1-a_\mathrm{p}b)^{-1}h_1,$$
$$h_1 = -k(q_\mathrm{p}-q)^\gamma \Delta\rho\,|\Delta\rho|^{\delta-1} + k(\tau + q_\mathrm{p}\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma \Delta\rho. \qquad (5)$$

Для удобства аппроксимации вместо точного вида членов $-k\int_0^{\Delta\rho} x(\tau+q_\mathrm{p}\,|x|^{1/\beta})^\gamma dx +$ $+C_\mathrm{s}\tau^{2-\alpha}\big/(2-\alpha)$ в p_scal (5) использовалось выражение $-k\,|\tau|^{\gamma-1}\Delta\rho^2\big(\tau/2+\gamma\beta(1+$ $+2\beta)^{-1}q_\mathrm{p}\,|\Delta\rho|^{1/\beta}\big)$, которое возникает при разложении подынтегральной скобки $(\tau + q_\mathrm{p}|x|^{1/\beta})^\gamma$ с точностью до членов первого порядка ввиду того, что $\gamma \approx 1$. Здесь учтено, что при последующем интегрировании на нижнем пределе этот интеграл сокращается с членом $C_\mathrm{s}\tau^{2-\alpha}/(2-\alpha)$ [17]. Для расчета поведения термодинамических функций в критической области по температурным производным от p_scal следует пользоваться выражением (5), содержащим этот интеграл (а не его разложение). В уравнении (5) k — это коэффициент сжимаемости в асимптотической зависимости $p_\mathrm{c}K_T = \tau^{-\gamma}/k$ на критической изохоре. Величина q в (5) является коэффициентом в асимметричной форме пограничной кривой (бинодали) $\Delta\rho_\mathrm{bin} = \pm(-\tau/q)^\beta + B_1(-\tau)^{1-\alpha}$, $B_1 = -bk\cdot 2{,}5314112\gamma\beta/q^{2\beta}$, $q_p = 4{,}0015q$ [14, 17]. Значения $q = 0{,}191519$, $B_1 = -0{,}60439$ получены аппроксимацией экспериментальной бинодали CH_4 [24]. Индексы γ, β, α и $\delta = (\gamma+\beta)/\beta$ являются критическими показателями, их значения $\beta = 0{,}3255$, $\gamma = 1{,}239$, $\alpha = 0{,}11$ взяты в согласии с трехмерной моделью Изинга [26]. $C_\mathrm{s} = k\beta\gamma\ B(\alpha-1,\ 2\beta)/q_\mathrm{p}^{2\beta}$, $B(\alpha-1,\ 2\beta) = 2{,}6396$ (при данных α, β) — бета-функция Эйлера [27], α — индекс теплоемкости в зависимости $C_v(\tau)$ на критической изохоре $\rho = \rho_\mathrm{c}$, $M - a_\mathrm{p} = s_\mathrm{c}T_\mathrm{c}/p_c - a_\mathrm{p}$, s_c — значение критической энтропии на единицу объема, a_p — константа преобразований Покровского [28]. Очевидно, что коэффициент асимметрии b в УС (5) не может быть получен независимо из подгонки к p, ρ, T-данным CH_4, так как он связан с асимметричным членом в выражении для бинодали ($bk = -0{,}2018609$) и зависит от значения k, получаемого при аппроксимации всего массива p, ρ, T-данных.

Применяемая методика минимизации квадратичного функционала относительных отклонений расчетных давлений $(p_\mathrm{calc} - p_\mathrm{exp})/p_\mathrm{exp}$, подробно описывалась в работе [12]. Исходный массив p, ρ, T-данных включал 29 изотерм и данные на бинодали в интервалах 0,67 кг/м^3 < ρ < 440 кг/м^3, 100 K < T < 520 K, 0 < $p \le 30$ МПа [21–24]. Константы КУС (1) приведены в таблице. Из-за недостатка изотерм в критической области значение параметра λ в кроссоверной функции Y, отвечающего за температурный интервал влияния масштабных законов и определенного по p, ρ, T-данным, оказалось меньше, чем величина λ, необходимая для корректного описания околокритической изохоры C_v (см. таблицу). Константа $A_{13} = 0{,}0000050394$, определенная по p, ρ, T-данным, применялась для расчета p_reg и производных от p_reg, однако для корректного расчета C_v на ветви жидкости бинодали величина $A_{13} = -0{,}000008734$ была определена по экспериментальному значению C_v [29] на этой ветви при $T = 100$ K и применялась только для расчетов регулярной части C_v. Как показали расчеты, вклад члена с A_{13} в C_v становится заметным при $\rho >$ > 370 кг/м^3 и $T < 140$ K, в других областях этот член и его производные малы и не влияют

Таблица

Системно-зависимые константы комбинированного уравнения состояния (1)

Регулярное УС (3)		Масштабное УС (5)	
Константы	Значения	Константы	Значения
A_1	0,053384214	$M\!-\!a_p$	5,95075551
A_2	1,78806772	q	0,191519
A_3	–0,074364572	k	7,578
A_4	–0,011325276	C_1	–11,50
A_5 (расчет по условиям (4))	–0,0003954283	a_p	0,26
A_6 (расчет по условиям (4))	0,51090301	b	–0,2018609/k
A_7	0,38496324	Кроссоверная функция Y (2)	
A_8	0,042439395		
A_9	0,0019902140	Константы	Значения
A_{10}	–0,0001654904	λ^{a}	230,528[a]
A_{11} (расчет по условиям (4))	–0,0050750180	λ^{b}	650,530[b]
A_{12}	–0,095702032	μ	28,57
A_{13}^{a}	0,0000050394[a]	ω_t	2,775606
A_{13}^{b}	–0,0000087340[b]		

[a] — значения A_{13} и λ для расчета давления и производных от давления,
[b] — значения A_{13} для расчета теплоемкости $C_{v,\,\mathrm{reg}}$, λ — для расчета C_v, C_p и W.

на расчетные величины. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации p, ρ, T-данных CH_4 по давлению σ_p = 0,48 %, среднее абсолютное отклонение p_{calc} от p_{exp} составляет 0,29 %, а по плотности — 0,40 %. Отклонения $\delta\rho = 100\,(\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{calc}})/\rho_{\mathrm{exp}}$, которые оценивались по линейным отклонениям давления Δp согласно формуле $(\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{calc}})/\rho_{\mathrm{exp}} = (\Delta p/p)/[(\rho/p)(\partial p/\partial\rho)_T]$, не превышают 0,1 % в области жидкости $1{,}5 < \omega < 2{,}8$, при $\omega < 1$ они составляют до 1 %, а в критической области при $\omega \sim 1$ — возрастают до 5 % из-за малости производной $(\partial p/\partial\rho)_T$. Расчет ρ_{calc} и отклонений $\delta\rho$ по КУС (1), при котором значения T_{exp}, p_{exp} считались точными, дал такие же результаты.

Теплоемкости C_v, C_p и скорость звука W

Изохорная теплоемкость C_v вычислялась по известному соотношению термодинамики путем интегрирования по плотности производной $[\partial^2(p/p_c)/\partial t^2]_\omega$: от УС (1):

$$C_v = C_{v,\mathrm{reg}} - z_c Rt\left\{\int_0^{\omega_1} Y\left[\partial^2(\Delta p_{\mathrm{sr}})/\partial t^2\right]_\omega \omega^{-2} d\omega + 2\int_0^{\omega_1}\left[\partial(\Delta p_{\mathrm{sr}})/\partial\omega t\right]_\omega (\partial Y/\partial t)_\omega \omega^{-2} d\omega + \right.$$
$$\left. + \int_0^{\omega_1}(\Delta p_{\mathrm{sr}})(\partial^2 Y/\partial t^2)_\omega \omega^{-2} d\omega\right\}, \qquad (6)$$

где $\Delta p_{\mathrm{sr}} = (p_{\mathrm{scal}} - p_{\mathrm{reg}})/p_c$, ω_1 — значение ω на верхнем пределе при интегрировании по ω, производные $\partial Y/\partial t$, $\partial^2 Y/\partial t^2$ от Y (2) не содержат интегралов и имеют явный вид. Интегралы в соотношении (6) не выражаются в элементарных функциях (за исключением регулярной части теплоемкости $C_{v,\,\mathrm{reg}}$) и считались численно. Регулярный вклад $C_{v,\mathrm{reg}}$ в (6) рассчитывался с учетом значений A_1, A_3, A_4, A_5, A_6, A_{11}, A_{12}, A_{13} по выражению

$$C_{v,\,\mathrm{reg}} = C_{v,\,\mathrm{id}} - Rt\{A_1 e^{(1/t)}/t^3\omega\cdot\varphi(\omega) - A_3\,\omega\, e^{(-1/t)}/t^3 - 4A_6\omega\, e^{(-2/t)}/t^3 + 4A_4\omega\cdot\varphi^2(\omega)\, e^{(2/t)}/t^3 +$$

$$+ 36\, A_5\, \omega^2 \cdot (\varphi(\omega))^{5z_c}\, e^{(6/t)}/t^3 \cdot + 14\cdot 13\cdot A_{11}\, t^{(-15)}\, \omega^3 \exp(-\omega^3) + 3{,}5\cdot 2{,}5\cdot A_{12}\, t^{(-4{,}5)} \omega \exp(-\omega^2) +$$

$$+ 2A_{13}\, t^{-7} \omega^5 [15 + 24\cdot 0{,}82\, (py)^3/t - 6\cdot(0{,}82)^2 (py)^2/t^2 + 8\cdot(0{,}82)^2 (py)^6/t^2] \exp(-(py)^4) \Big\}, \qquad (7)$$

где $C_{v,\,\mathrm{id}}$ — вклад теплоемкости разреженного газа, который вычислялся для CH_4 по интерполяционной формуле из работы [6].

Формулы для температурных производных от p_{scal}, входящие в (6) и содержащие интегралы по плотности, приводились в работе [14]. При вычислении интегралов в этих формулах они заменялись быстросходящимися рядами, которые имели разную форму при $\tau < 0$ и $\tau > 0$ [12, 14].

При расчете C_v по соотношению (6) в области жидкого состояния ($\omega_1 > 1{,}5$) вдоль околокритических изотерм было обнаружено недостаточно быстрое убывание вкладов в C_v от интегралов в (6), содержащих Δp_{sr}, $\partial(\Delta p_{\mathrm{sr}})/\partial t$, которые дают некоторый остаток при прохождении критической области при численном интегрировании по ω от нуля до заданного значения ω_1. Поэтому при расчете C_v в области жидкости применялась специальная процедура замены значения T_c в кроссоверной функции $Y(\tau, \Delta\rho)$ и ее температурных производных в (6) на значения температуры T_s ветви жидкости спинодали, соответствующей плотности ω_1, при которой рассчитывается C_v. Величина T_s рассчитывалась по значению ω_1 на верхнем пределе интегралов в (6) согласно формуле $\omega_1 - 1 = \pm(-\tau_s/q_s)^{\beta} + B_2(-\tau_s)^{1-\alpha}$, где $\tau_s = T_s/T_c - 1$, $q_s = 2{,}4196q$, $B_2 = -\, b k \gamma \beta \left[(q_p - q_s)^{\gamma-1} q_s^{\alpha-1} (1-\alpha)^{-1} + 2{,}6396 q_p^{-2\beta}\right] = -1{,}9413189\, bk$ [17]. В критической области эта замена не оказывает влияния, поскольку величины T_s близки к T_c, а при $\omega > 1$ и $T > T_c$ температурный множитель в $Y(\tau, \Delta\rho)$ с новым $\tau = (T - T_s)/T_s$ быстро гасил влияние вклада критической области в C_v. Для области $\omega > 1$ и $T < T_c$ применялись значения T_s, получаемые при «зеркальном» отражении ветви жидкости $\tau_s(\Delta\rho)$ спинодали относительно линии $T = T_c$ ($\tau = 0$). Для расчетов C_v вдоль изохор при заданном ω_1 в области жидкого состояния при $T < T_c$ ($\tau < 0$) и $\omega_1 > 1{,}15$ применялась дополнительная процедура исключения сингулярного вклада в интегралы (6) при численном интегрировании по плотности путем исключения интервала $-0{,}15 < \Delta\rho < 0{,}15$ в критической области (соответствует интервалу $-0{,}01 < \tau < 0$), если при этом значения $|\Delta\rho|_{\mathrm{bin}}$ на бинодали при заданной температуре находились внутри этого интервала. Это позволяет произвести «обрезание» сингулярного вклада в C_v, если изохора находится в области состояний жидкости.

Вычисление C_p проводилось в согласии с общей формулой термодинамики:

$$C_p = C_v + z_c R t \omega^{-2} \left[\partial(p/p_c)/\partial t\right]_{\omega}^2 / \left[\partial(p/p_c)/\partial\omega\right]_{t}, \qquad (8)$$

где

$$[\partial(p/p_c)/\partial t]_{\omega} = \partial(p_{\mathrm{reg}}/p_c)/\partial t + \Delta p_{\mathrm{sr}} \partial Y/\partial t + Y \cdot \partial(\Delta p_{\mathrm{sr}})/\partial t,$$

$$[\partial(p/p_c)/\partial\omega]_{t} = \partial(p_{\mathrm{reg}}/p_c)/\partial\omega + \Delta p_{\mathrm{sr}} \partial Y/\partial\omega + Y \cdot \partial(\Delta p_{\mathrm{sr}})/\partial\omega.$$

Формула (8) при подстановке выражений для производных принимает вид:

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

где

$$Cp1 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}\ |\tau|)\,\omega(1-\omega/\omega_{\rm t})^2(1-1/\omega_{\rm t})^{-2}\,\mathrm{e}^{-\mu(\Delta\rho)^2}\,[\partial(\Delta p_{\rm sr})/\partial t]_{\omega},$$

$$Cp2 = -2\sqrt{\lambda/\pi}\,\mathrm{e}^{-\lambda\tau^2}\,\omega\left[(1-\omega/\omega_{\rm t})/(1-1/\omega_{\rm t})\right]^2\mathrm{e}^{-\mu(\Delta\rho)^2}\,(\Delta p_{\rm sr}),$$

$$Cp3 = \omega z_{\rm c}^{-1}\Big\{1 + A_1\left[\mathrm{e}^{1/t}(1-t^{-1})-1\right]\omega(1-\omega/x^2)\varphi -$$

$$-A_3\omega[\mathrm{e}^{-1/t}(1+t^{-1})-1] - A_6\omega\left[\mathrm{e}^{-2/t}(1+2t^{-1})-1\right] +$$

$$+A_4\omega\left[\mathrm{e}^{2/t}(1-2t^{-1})-1\right](1-2\omega/x^2)\varphi^2 + A_5\mathrm{e}^{6/t}(1-6t^{-1})\omega^2(2-5z_{\rm c}\omega x^{-2})\varphi^{5z_{\rm c}} +$$

$$+A_7\omega/x + A_8\omega/x^2 + A_9\omega^2/x^3 + A_{10}\omega^3/x^4 - 13A_{11}t^{-14}\omega^3(3-3\omega^3)\mathrm{e}^{-\omega^3} -$$

$$-2{,}5A_{12}t^{-3{,}5}\omega(1-2\omega^2)\mathrm{e}^{-\omega^2} - A_{13}t^{-6}\omega^5\left[25 - 20\omega(py)^3 +\right.$$

$$\left.+12\cdot 0{,}82\omega(py)^2/t + 20\cdot 0{,}82(py)^3/t - 16\cdot 0{,}82\omega(py)^6/t\right]\mathrm{e}^{-(py)^4}\Big\},$$

$$Cp4 = \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\lambda}\,|\tau|\right)\left[(1-\omega/\omega_{\rm t})/(1-1/\omega_{\rm t})\right]^2\left[1-2(\omega/\omega_{\rm t})(1-\omega/\omega_{\rm t})^{-1} -\right.$$

$$\left.-2\mu\omega(\Delta\rho)\right]\mathrm{e}^{-\mu(\Delta\rho)^2}\,(\Delta p_{\rm sr}),$$

$$Cp5 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda}\ |\tau|)\,\omega(1-\omega/\omega_{\rm t})^2(1-1/\omega_{\rm t})^{-2}\,\mathrm{e}^{-\mu(\Delta\rho)^2}\left[\partial(\Delta p_{\rm sr})/\partial\omega\right]_{\rm t},$$

$$Cp6 = [\partial(p_{\rm reg}/p_{\rm c})/\partial\omega]_{\rm t} = tz_{\rm c}^{-1}\Big\{1 + A_1a_2\,\omega x^{-2}(2x^2 - 4\omega - 2z_{\rm c}\,\omega^2/x + \omega^2x^{-2})\varphi - A_2 2\omega/t -$$

$$-2(A_3a_1 + A_6a_3)\omega + A_4a_4\,2\omega x^{-2}(x^2 - 4\omega - 2z_{\rm c}\omega^2/x + 2\omega^2x^{-2})\varphi^2 +$$

$$+A_5a_5\,\omega^2x^{-2}\left[6x^2 - 20z_{\rm c}\,\omega - 10z_{\rm c}\,\omega/x + 25z_{\rm c}^{\ 2}\omega^2x^{-2}\right]\varphi^{5z_{\rm c}} + A_7\,\omega\,(1+x)x^{-2} +$$

$$+2A_8\,\omega/x^3 + 3A_9\,\omega^2/x^4 + 4A_{10}\,\omega^3/x^5 + 3A_{11}t^{-14}\omega^3(4 - 10\omega^3 + 3\omega^6)\mathrm{e}^{-\omega^3} +$$

$$+2A_{12}t^{-3{,}5}\omega(1-5\omega^2 + 2\omega^4)\mathrm{e}^{-\omega^2} + 2A_{13}t^{-6}\omega^5\left[15 - 24\omega(py)^3 - 6\omega^2(py)^2 + 8\omega^2(py)^6\right]\mathrm{e}^{-(py)^4}\Big\},$$

где $\quad a_1 = \mathrm{e}^{-1/t} - 1,\ \ a_2 = \mathrm{e}^{1/t} - 1 - 1/t,\ \ a_3 = \mathrm{e}^{-2/t} - 1,\ \ a_4 = \mathrm{e}^{2/t} - 1 - 2/t,\ \ a_5 = \mathrm{e}^{6/t} - 6/t.$

Равновесная адиабатическая скорость звука W рассчитывается по стандартной формуле, которая имеет вид:

$$W = (p_{\rm c}/R)^{0{,}5}\left[Cp4 + Cp5 + Cp6 + (Cp3 + Cp2 + Cp1)^2 z_{\rm c}\,t/(\omega^2C_v)\right]^{0{,}5}. \tag{9}$$

Отметим, что экспериментальные и табличные данные по C_p, C_v [1–4, 6, 29–33] и скорости звука W [3, 34–38] для CH_4 на изохорах и изобарах (за исключением аппроксимационной формулы для расчета $C_{v,\,\rm id}$ и одного значения $C_{v,\,\rm liq}$ (при 100 K) [29] на ветви жидкости бинодали) привлекались только для сравнения со значениями C_v, получаемыми путем расчета по формулам (6)–(9) с использованием констант КУС (1).

Сравнение расчетных кривых C_v на изохорах, близких к $\rho_{\rm c}$, с экспериментальными данными [29, 32] в критической области представлено на рис. 1 с учетом разницы в принятых значениях $T_{\rm c}$ в настоящей работе и $T_{\rm c}$ из работы [32], где получены подробные данные C_v вблизи $T_{\rm c}$. Расчетные кривые (6) хорошо согласуются с данными [29, 32] во всей области значений Log (τ) > – 2,5, но при Log (τ) < – 2,5 наблюдаются расхождения расчетных значений при $T_{\rm c}$, принятой для КУС (1) (сплошная линия), и экспери-

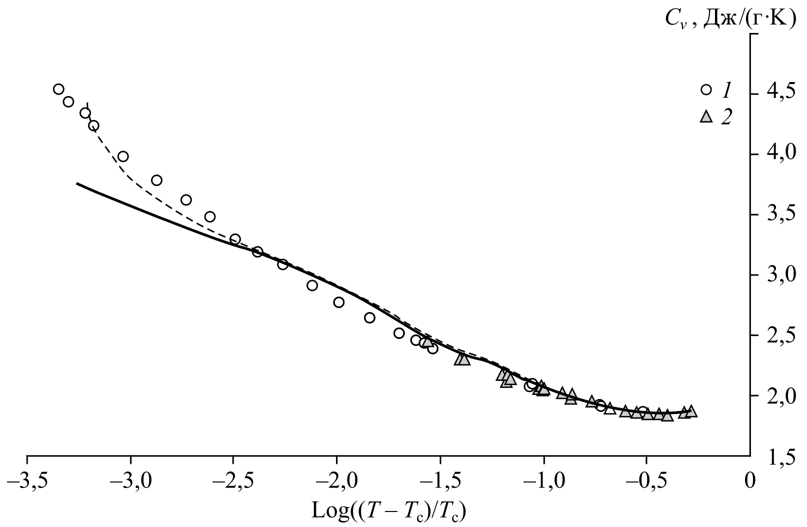

Рис. 1. Теплоемкость C_v на околокритических изохорах $\rho \sim \rho_c$.
Экспериментальные данные [32]: *1* — ρ = 160,7 кг/м^3 при T_c = 190,663 K,
[29]: *2* — ρ = 163,2 кг/м^3 при T_c = 190,564 K;
результаты расчета: сплошная линия — ρ = 163,2 кг/м^3, τ взяты при T_c
в настоящей работе; пунктирная линия — ρ = 160,7 кг/м^3, расчет при T_c из [32].

мента [32] (символы *1*). Штриховая линия, рассчитанная по (6) при T_c = 190,663 K из [32], лучше согласуется с данными [32], которые относятся к этой же T_c.

Кривые C_v, рассчитанные по (6) (сплошные линии), вдоль изохор $\rho > \rho_c$ хорошо совпадают с данными [29, 31, 32] в регулярной области (рис. 2), штриховыми линиями показаны расчетные изохоры C_v по УС-SpW [7]. На изохоре 162,9 кг/м^3 ~ ρ_c при τ < 0,05

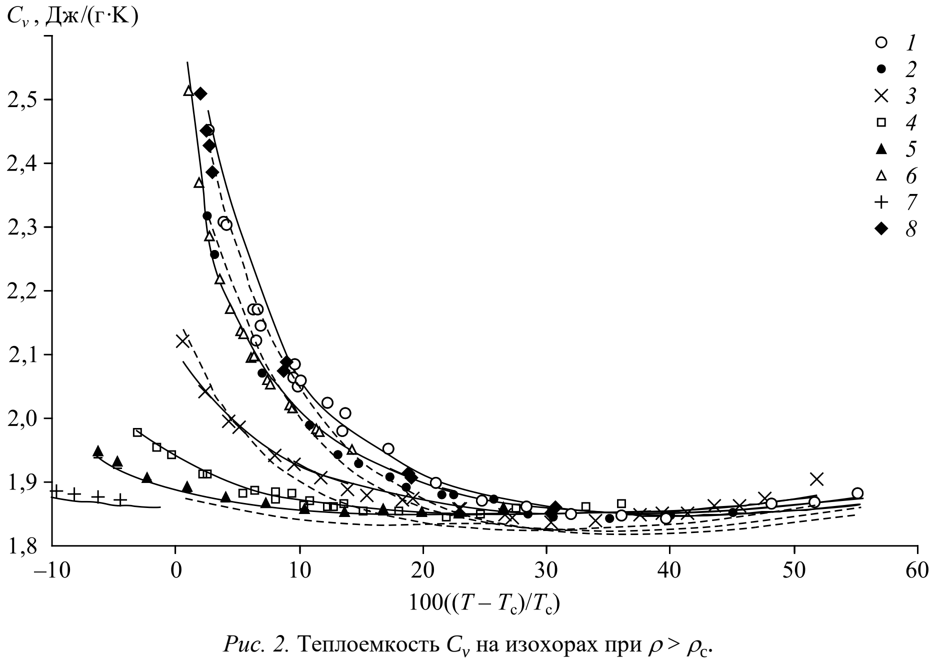

Рис. 2. Теплоемкость C_v на изохорах при $\rho > \rho_c$.
Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по (6),
штриховые линии — расчет по УС-SpW [7];
данные эксперимента [29]: 162,9 (~ρ_c) (*1*), 189,5 (*2*), 229,9 (*3*), 267,5 (*4*),289,2 (5) кг/м^3;
[31]: 189,3 (*6*), 328,7 (*7*) кг/м^3; [32]: 160,7 (8) кг/м^3 (~ρ_c).

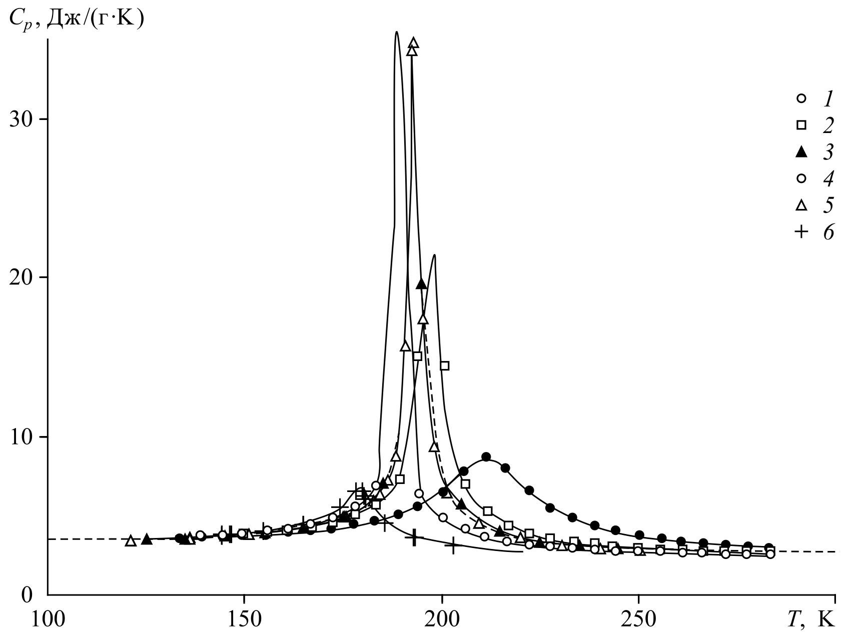

Рис. 3. Теплоемкость C_p на изобарах в критической области.
Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по (8), штриховая линия — расчет по многоконстантному УС-SetW [6] при p = 5 МПа; экспериментальные данные [30]: 8,274 (*1*), 5,516 (*2*), 5,00 (*3*), 4,30 (*4*) МПа; [33]: 5,00 (*5*), 3,20 (*6*) МПа.

(область применения скейлинга) значения C_v из работы [29] располагаются ниже расчетной кривой до ~ 3 %. Возможно, это происходит из-за усреднения на большом интервале температуры в 5 – 7 К ($\Delta\tau$ ~ 0,03), характерном для измерений в [29].

Результаты расчета C_p (8) на изобарах в критической области (рис. 3) показывают хорошее совпадение расчетных кривых C_p (8) с экспериментальными данными [30, 33], которые не использовались при нахождении коэффициентов КУС (1), и с табличными данными [6], которые рассчитывались по УС-SetW. В регулярной области при значениях p до 30 МПа расчеты C_p по (8) показали совпадение в пределах 0,5 – 1,5 % с экспериментальными данными C_p [3] на изотермах в области 240 К < T < 360 К.

На рис. 4 представлены отклонения данных C_p [1 – 3, 30, 33] от расчетных кривых $C_p(T)$ (8) на изобарах в области температур от 100 до 400 К и давлений до 30 МПа. Отклонения большинства экспериментальных точек находятся в интервале от – 4 до +3 %, что соответствует погрешности измерений. На рис. 4 штриховой линией показаны отклонения табличных данных C_p при 5 МПа, рассчитанных по УС-SetW [6]. Максимальные отклонения данных [6] от расчетных значений C_p (8) находятся в области вблизи T_c, что, видимо, является следствием учета масштабной части p_{scal} (5) в УС (1) по сравнению с УС-SetW.

Рис. 5 позволяет сравнить поведение модельных кривых C_v (6) (толстые сплошные линии) на бинодали вдоль ветви газа и жидкости с табличными данными [6] (тонкие сплошные линии) и [4] (штриховые линии). Экспериментальные данные C_v на бинодали имеются только для ветви жидкости (символы) [29]. При расчете $C_{v,\,\text{reg}}$ (7) применялся коэффициент A_{13} = – 0000087340 из регулярного УС (3), определенный по экспериментальному значению C_v при 100 К [29]. Максимальное отклонение значений C_v (6) на ветви жидкости в интервале 110 К < T < 140 К от кривой [6] (тонкая линия) не превышает 4 %,

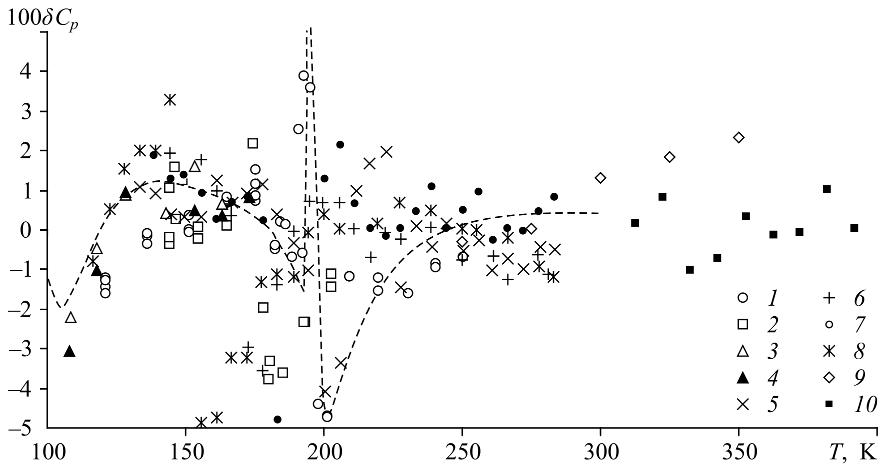

Рис. 4. Отклонения $\delta C_p = (C_{p,\,\mathrm{exp}} - C_{p,\,\mathrm{calc}})/C_{p,\,\mathrm{exp}}$ в % на изобарах от значений $C_{p,\,\mathrm{calc}}$, рассчитанных по (8).

Экспериментальные данные [33]: 5,0 (*1*), 3,2 (*2*) МПа; [1]: 4,33 (*3*), 6,40 (*4*) МПа; [30]: 8,274 (5), 2,413 (*6*), 4,30 (*7*), 1,034 (*8*) МПа; [3]: 30,0 (*9*) МПа; [2]: 20,68 (*10*) МПа; штриховая линия — отклонения табличных данных C_p [6] при 5 МПа от расчетных значений C_p (*8*) настоящей работы.

что находится в пределах погрешности данных [29]. Кривые C_v на газовой ветви бинодали, рассчитанные по регулярным УС [4] и УС-SetW [6], в регулярной области лежат ниже (порядка от 3 до 8 %) толстой кривой C_v (6), при расчете которой учитывались регулярные и масштабные вклады и которая, по мнению авторов, лучше отражает реальное поведение C_v вдоль газовой ветви.

Скорости звука W_{calc}, рассчитанные по (9) вдоль газовой ветви и ветви жидкости пограничной кривой (рис. 6, толстые линии), показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными [35, 37]. При 110 K < T < 140 K на ветви жидкости наблюдается

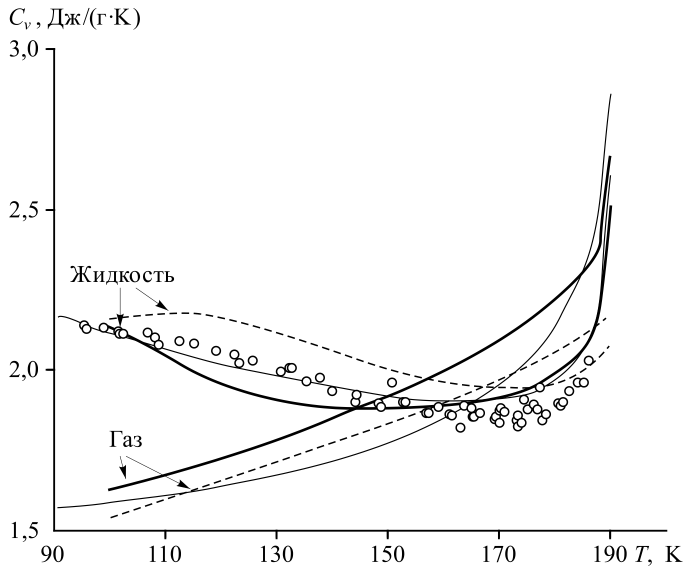

Рис. 5. Поведение C_v на ветвях бинодали.

Символы — данные работы [29]:
толстые линии — результаты настоящего расчета (6),
тонкие линии — данные расчета [6] по УС SetW;
штриховые линии — табличные данные [4].

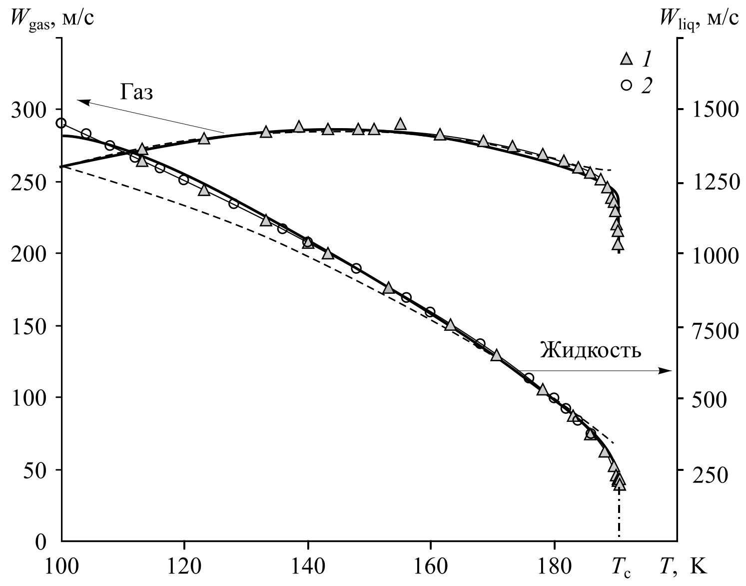

Рис. 6. Скорость звука W вдоль бинодали.

Толстые линии — результаты расчета по (9) настоящей работы, тонкие линии — данные расчета УС SetW [6], штриховые линии — табличные данные [4]; *1* и *2* — данные экспериментов [37] и [35] соответственно.

отличие W_{calc} (менее 2 %) от справочных данных [6] (тонкие линии), связанное с меньшими значениями расчетных C_v (6) в этой области. Отметим, что данные по скорости звука не привлекались для получения коэффициентов КУС (1).

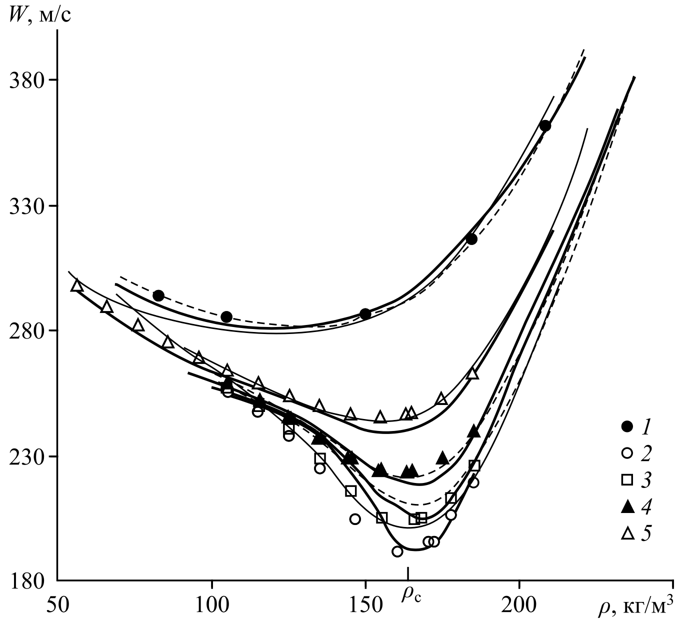

Рис. 7. Скорость звука W на изотермах вблизи T_c в зависимости от плотности.

Толстые линии — данные расчета настоящей работы по (9), тонкие линии (200,16, 193,05 и 190,86 K) — результаты расчета [39] по кроссоверному УС, штриховые линии (200,16, 191,46 и 190,86 K) — результаты расчета [6] по УС SetW; экспериментальные данные [34]: 200,16 (*1*) K, [37]: 190,63 (*2*), 190,86 (*3*), 191,46 (*4*), 193,05 (*5*) K.

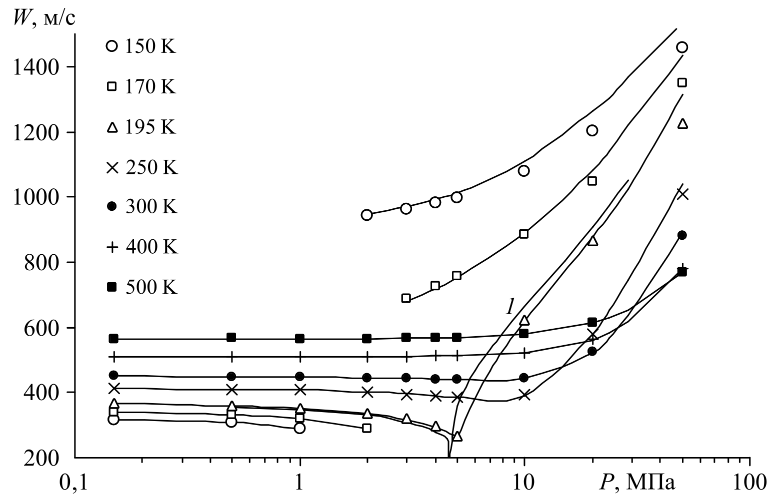

Рис. 8. Скорость звука *W* на изотермах в регулярной области состояния метана до 50 МПа.

Кривая *1* — расчет *W* при T = 190,86 К (~ T_c); символы — табличные данные [6], линии —— соответствующие изотермы, рассчитанные по (9).

На рис. 7 видно, что в критической области поведение кривых W_{calc} (9), построенных по представленной здесь модели в зависимости от плотности на изотермах, близких к T_c, (толстые линии), находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [34, 37] и кривыми УС-SetW [6] (штриховые линии). Более крутое падение расчетных кривых W_{calc} (9) к минимальным значениям при ρ_c по сравнению с экспериментальными кривыми в газовой области 120 кг/м^3 < ρ < ρ_c при T ~ T_c. вероятно, связано с малочисленностью p, ρ, T-данных в этой области. Вследствие этого температурная область перехода к масштабным законам для производных давления, регулируемая коэффициентом λ^{a} (см. таблицу) в Y (2), меньше, чем для экспериментальных кривых. Тонкими линиями на рис. 7 для изотерм 200,16, 193,05 и 190,86 К показано поведение кривых W_{calc} по кроссоверной модели УС (8 регулярных и 4 масштабных подгоночных коэффициентов) [39] в критической области при 90 кг/м^3 < ρ < 230 кг/м^3. Вне этого интервала заметны растущие отклонения расчетных кривых [39] от значений W_{exp}.

Сравнительное поведение кривых W, построенных по табличным данным (символы, [6]), и рассчитанных по (9) W_{calc} (линии) вдоль изотерм в регулярной области до давлений 50 МПа показано на рис. 8. Кривая *1* — расчет по формуле (9) на околокритической изотерме T = 190,86 К, для которой табличные данные отсутствуют. В области экстраполяции от 30 до 50 МПа при T < 170 К значения W_{calc} выше табличных W [6] до 5 %, в остальных областях состояний W_{calc} отлично согласуются с табличными величинами.

Заключение

Предложено описание термических и калорических свойств CH_4 с помощью комбинированного уравнения состояния в явной форме, включающего новое 13-константное УС для регулярной области и масштабное 6-константное УС для критической области. Описание p, ρ, T-данных получено в однофазной области газового и жидкого состояний до 30 МПа от 100 до 520 К с σ_p ~ 0,5 %. С использованием коэффициентов комбинированного УС рассчитаны теплоемкости C_v, C_p и скорость звука в широком диапазоне параметров однофазного состояния, включая критическую область. Кривые C_v, рассчитанные на тех же изохорах и изотермах, для которых существуют экспериментальные данные по C_v разных авторов, показывают хорошее согласование с этими экспериментальными данными с отклонениями в пределах до 4 % в регулярной области состояния и до 8 – 10 % — в критической области. Регулярное поведение расчетных свойств C_v, C_p и W по данной модели хорошо соответствует табличным величинам [6] и экспериментальным данным с точностью 2 – 4 % в разных областях состояний. Сингулярное поведение C_v в критической области рассчитано с применением критических индексов, полученных для трехмерной модели Изинга.

Сравнение поведения W, рассчитанного по комбинированному УС (1), с данными расчетов по кроссоверной модели УС для CH_4 [39] показывает расхождение расчетных кривых по обеим моделям и с экспериментальными данными в критической области не более 5 %. По сравнению с УС, предложенным в настоящей работе, кроссоверные УС [10, 39] пригодны в ограниченной области вокруг критической точки и неудобны для практических расчетов из-за неявной формы производных от давления и кроссоверной функции [39].

По мнению авторов, предлагаемое комбинированное УС в явной форме с относительно небольшим числом подгоночных констант позволяет проще рассчитывать термодинамические свойства CH_4 в разных областях состояния на уровне экспериментальной погрешности. Данные по C_v, C_p и W не привлекались для получения подгоночных коэффициентов для представленной модели УС. Поэтому применение предлагаемого способа расчетов теплофизических свойств других жидкостей требует меньше данных и является более удобным.

Список литературы

1. **Syed T.H., Hughes T.J., Marsh K.N., May E.F.** Isobaric heat capacity measurements of liquid methane, ethane, and propane by differential scanning calorimetry at high pressures and low temperatures // J. of Chem. Engng Data. 2012. Vol. 57, No. 12. P. 3573–3580.
2. **Xiao X., Al Ghafri Saif Z.S., Rowland D., Hughes T.J., Hnedkovsky L., Hefter G., May E.F.** Isobaric heat capacity measurements of natural gas model mixtures (methane + *n*-heptane) and (propane + *n*-heptane) by differential scanning calorimetry at temperatures from 313 K to 422 K and pressures up to 31 MPa // Fuel. 2021**.** Vol. 296. P. 120668-1–120668-14.
3. **Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M.** Flow-calorimetric results for the massic heat capacity c_p and the Joule–Thomson coefficient of CH_4, of (0:85 CH_4 + 0:15 C_2H_6), and of a mixture similar to natural gas // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 33. P. 601–613.
4. **Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.** Термодинамические свойства метана. ГСССД. Серия монографии. М.: Изд. Стандартов. 1979. 348 с.
5. **Friend D.G., Ely J.F., Ingham H.** Thermophysical properties of methane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 18, No. 2. P. 583–638.
6. **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, No. 6. P. 1061–1155.
7. **Span R., Wagner W.** Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids // Intern. J. of Thermoph. 2003. Vol. 24, No. 1. P. 41–109.
8. **Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д., Рыбаков С.И., Степанов С.А., Сычев В.В., Дрегуляс Э.К., Ставцев А.Ф.** ГСССД 195-01. Таблицы стандартных справочных данных. Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...700 К и давлениях 0.1...100 МПа. МТК-180 "ГСССД", 2002.
9. **Kiselev S.B., Ely J.F.** Generalized crossover description of the thermodynamic and transport properties in pure fluids. II. Revision and modifications // Fluid Phase Equilibr. 2007. Vol. 252. P. 57–65.

10. **Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б.** Фундаментальные уравнения состояния углеводородов в критической области // Химия и химическая промышленность. 2010. № 3. С. 52–60.
11. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Описание поведения SF_6 в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19, № 6. С. 781–791
12. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Станкус С.В.** Описание теплоемкости C_v простых жидкостей с помощью термического уравнения состояния, включающего регулярную и масштабную части // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 3. С. 356–366.
13. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б**. Расчет термодинамических свойств SF_6, включая критическую область. Комбинированное термическое уравнение состояния с малым числом параметров // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, № 5. С. 706–715.
14. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Расчет термодинамических свойств SF_6, включая критическую область. Тепловые функции и скорость звука // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, № 5. С. 716–724.
15. **Bezverkhii P.P., Martynets V.G., Kaplun A.B., Meshalkin A.B.** The thermodynamic properties of CO_2 up to 200 MPa including the critical region, calculated by a new combined equation of state with few parameters // Int. J. of Thermophys. 2020. Vol. 41. 20 p.
16. **Kaplun A.B., Meshalkin A.B.** Phenomenological method for construction of the liquid and gas equation of state // J. Chem. Engng Data. 2010. Vol. 55. P. 4285–4289.
17. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния для флюидов с учетом асимметрии // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2009. Т. 136, Вып. 2(8). С. 311–317.
18. **Lee Y., Shin M.S., Yeo J.K., Kim H.** A Crossover cubic equation of state near to and far from the critical region // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39, No. 9. P. 1257–1263.
19. **Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов // Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. 16 с.
20. **Meshalkin A.B., Dutova O.S.** Equation of liquid, gas, and fluid state for methane // J. of Phys.: Conf. Series. 2020. Vol. 1677. P. 012171-1–012171-6.
21. **Haendel G., Kleinrahm R., Wagner W.** Measurements of the (pressure, density, temperature) relation of methane in the homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 100 K to 260 K and at pressures up to 8 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24. P. 685–695.
22. **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. Vol. 33. P. 251–267.
23. **Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W.** (Pressure, density, temperature) measurements in the critical region of methane // J. Chem. Thermodyn. 1986. Vol. 18. P. 1103–1114.
24. **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. Vol. 18. P. 739–760.
25. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для аргона, азота и диоксида углерода // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 4. С. 529–538.
26. **Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.** Crossover parametric equation of state for Ising-like systems // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64. P. 026125-1–026125-19.
27. **Градштейн И.С., Рыжик И.М.** Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962. 1097 с.
28. **Паташинский А.З., Покровский В.Л.** Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
29. **Younglove B.A.** The specific heats C_σ and C_v of compressed and liquified methane // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1974. Vol. 78A, No. 3. P. 401–420.
30. **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.
31. **Roder H.M.** Measurements of the specific heats, C_σ and C_v, of dense gaseous and liquid ethane // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1976. Vol. 80A, No. 5–6. P. 739–759.
32. **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.
33. **Kasteren H.G., Zeldenrust H.** A flow calorimeter for condensable gases at low temperatures and high pressures: 2. Compilation of experimental results and comparison with predictions based on a modified Redlich-Kwong equation of state // Ind. Engng Chem. Fundam. 1979. Vol.18, No. 4. P. 339–345.

34. Sivaraman A., Gammon B.E. Speed-of-sound measurements in natural gas fluids // Gas Research Institute Report. 1986. No. 86-0043.

35. Straty G.C. Velocity of sound in dense fluid methane // Cryogenics. 1974. Vol. 14. P. 367–370.

36. Ewing M.B., Goodwin A.R.H. Speed of sound, perfect-gas heat capacities, and acoustic virial coefficients for methane determined using spherical resonator at temperatures between 255 K and 300 K and pressures in the range 171 kPa to 7.1 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24. P. 1257–1274.

37. 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.

38. Trusler J.P.M., Zarari M. The speed of sound and derived thermodynamic properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa. // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24, No. 9. P. 973–991.

39. Kurumov D.S., Olchowy G.A., Sengers J.V. Thermodynamic properties of methane in the critical region // Intern. J. Thermophys. 1988. Vol. 9, No. 1. P. 73–76.

Статья поступила в редакцию 20 июля 2022 г.,
после доработки — 28 июля 2022 г.,
принята к публикации 2 сентября 2022 г.