

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71

# ЛИНИЯ НАСЫЩЕНИЯ ЭТАНА В РАМКАХ ТЕОРИИ РЕНОРМГРУППЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

© 2023 г. С. В. Рыков<sup>а,\*</sup>, И. В. Кудрявцева<sup>а</sup>, С. А. Рыков<sup>б</sup><sup>а</sup>Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Для этана разработана система взаимосогласованных уравнений (СВУ), описывающая давление,  $p_s$ , плотность пара,  $\rho^-$ , и плотность жидкости,  $\rho^+$ , производную  $p'_s(T)$ , теплоту парообразования,  $r$ , и на линии фазового равновесия в диапазоне от тройной точки и до критической точки. В СВУ также включена “кажущаяся” теплота парообразования  $r^*$ , которая связана с теплотой парообразования  $r$ :  $r = r^*(1 - \rho^-/\rho^+)$ . На основе термодинамического анализа установлено: 1) условие, что средний диаметр  $d_f > 0$  выполняется в каждой точке линии насыщения, за исключением критической точки, в которой  $d_f = 0$ , 2) средний диаметр строго убывает в интервале  $T_{tr} < T < T_c$ . СВУ передает линию фазового равновесия этана в пределах экспериментальной неопределенности данных Funke M. и др. (2002) в диапазоне от тройной точки ( $p_{tr}$ ,  $\rho_{tr}$ ,  $T_{tr}$ ) до критической точки ( $p_c$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$ ). При этом СВУ передает особенности критической точки в соответствии с теорией ренормгруппы (РГ), разработанной Zhou Z. и др. (2022) для системы асимметричных систем. На основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса и теории ренормгруппы получено выражение для “кажущейся” теплоты парообразования. Проведен анализ среднего диаметра  $d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau$  для двух групп комплексов: а)  $D_{2\beta} = 0.1$ ,  $\eta = D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.14$  и  $\phi = D_{2\beta}/D_\tau = 0.13$ , б)  $D_{2\beta} = 0.048$ ,  $\eta = -0.18$  и  $\phi = 0.12$ , которые соответствуют значениям  $D_{2\beta}$ ,  $\eta$  и  $\phi$ , полученным Wang L. и др. (2013) в рамках РГ и моделирования опытных данных этана на линии насыщения. На основе предложенной СВУ рассчитан средний диаметр,  $d_f$ , этана для комплексов а) и б) и установлено, что наиболее точно средний диаметр, установленный на основе данных Funke M. и др. (2002), передает СВУ в диапазоне от  $T_{tr}$  до  $T_c$  с параметрами  $D_{2\beta} = 0.0039$ ,  $\eta = -0.14$  и  $\phi = 0.13$ .

**Ключевые слова:** этан, линия упругости, линия фазового равновесия, теория ренормгруппы, средний диаметр, критические индексы, уравнение Клапейрона–Клаузиуса

DOI: 10.31857/S0044453723110286, EDN: EKNATX

Исследованию линии фазового равновесия (ЛФР) чистых веществ посвящено множество работ. При этом, в настоящее время для ряда веществ получена обширная информация о плотности,  $\rho^-$ , и давлении,  $p_s$ , насыщенного пара и плотности насыщенной жидкости,  $\rho^+$ , в диапазоне параметров состояния от температуры тройной точки,  $T_{tr}$ , до критической температуры,  $T_c$ . К этим веществам относится, в частности, этан ( $C_2H_6$ ), для которого имеется обширная информация [1–21] о  $\rho^-$ ,  $p_s$ ,  $\rho^+$  свойствах, включая высокоточные данные [1] для интервала температур от 180 до 350.3 К для  $\rho^-$ , от 90 до 350.3 К для  $\rho^+$ , от

95 до 350.3 К для  $p_s$  и данные [14], относящиеся к широкой окрестности критической точки. Эта информация позволяет исследовать особенности среднего диаметра  $d_f$ :

$$d_f = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1, \quad (1)$$

линии насыщения  $C_2H_6$  в  $\rho^+$ , в области сильно развитых флуктуаций параметра порядка в рамках теории ренормгруппы (РГ) [22, 23], здесь  $\rho_c$  — критическая плотность. Теория РГ White J.A. получила развитие в [24, 25] применительно к жидкостям, с учетом их асимметрии относительно

критической изохоры. В [24, 25] исследовано поведение  $d_f$  ряда веществ, включая этан, и получен ряд комплексов для компонентов среднего диаметра. Наряду с  $d_f$  для характеристики линии насыщения используется параметр порядка  $d_s$ :

$$d_s = \frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c}. \quad (2)$$

Наличие экспериментальных данных [1] и теоретических результатов [24, 25] о характере поведения  $d_f$  в окрестности критической точки позволяет разработать для  $C_2H_6$  систему уравнений, которые, с одной стороны, передают экспериментальную информацию о  $\rho^-$ ,  $p_s$ ,  $\rho^+$  данных [1] в пределах неопределенности этих данных, с другой стороны удовлетворяют требованиям РГ для асимметричных систем.

Изменение  $d_f$  и  $d_s$  в окрестности критической точки определяются следующими зависимостями [24]:

$$d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau, \quad (3)$$

$$d_s = D_1\tau^\beta + D_2\tau^{\beta+\Delta}, \quad (4)$$

где  $\tau = 1 - T/T_c$ ;  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_{2\beta}$ ,  $D_{1-\alpha}$  и  $D_\tau$  — индивидуальные постоянные,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\Delta$  — критические индексы.

Постоянные  $D_{2\beta}$  и комплексы  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_\tau$  рассчитаны в [24] на основе РГ для ряда веществ, в том числе и  $C_2H_6$ .

В ряде работ показано, что средний диаметр индивидуальных веществ вблизи критической точки принимает отрицательные значения, например [26]. В то же время, результаты [24, 25, 27] показывают, что  $d_f$  в диапазоне от  $T_c$  до  $T_{tr}$  положительный,  $d_f > 0$ .

Цель данной работы заключается, во первых, в разработке для линии фазового равновесия этана системы уравнений, взаимосогласованных по  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Delta$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$  и критическому давлению  $p_c$  и которая в пределах экспериментальной неопределенности передает высокоточные опытные данные о  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1] и удовлетворяет зависимостям (3) и (4). Во-вторых, дать ответ на вопрос о знаке среднего диаметра в широкой окрестности критической точки. В-третьих, провести сравнительный анализ моделей линии фазового равновесия этана, в которых  $D_{2\beta}$ ,  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_\tau$  рассчитаны соответственно на основе [24] и экспериментальных данных [1]. В-четвертых, на основе уравнения Клапейрона—Клаузиуса и результатов РГ установить структуру “кажущейся” теплоты парообразования,  $r^*$ , в окрестности критической точки и

поведение теплоты парообразования  $r$  и ее производной,  $r'(T)$ , в окрестности тройной точки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Знак среднего диаметра

Для того, чтобы ответить на вопрос о знаке среднего диаметра, включая окрестность критической точки, рассмотрим два состояния вещества, находящегося в сосуде, внутренний объем которого равен  $V$ . В состоянии I вещество массой  $M = \rho_c V$  находится при температуре  $T = T_c$  и имеет плотность  $\rho_c = M/V$ . Понизим температуру до значения  $T \in [T_{tr}, T_c)$  и переведем вещество в состояние II. Вещество при этом перейдет в состояние пар—жидкость, при этом пар займет некоторый объем  $V^- = V/2 + \Delta V$ , а жидкая фаза вещества объем  $V^+ = V/2 - \Delta V$ , где  $\Delta V = \Delta V_1/2$ ,  $\Delta V_1 = V^- - V^+$  — разность объемов, занимаемых в сосуде паром и жидкостью ( $\Delta V > 0$ , так как  $\rho^+ > \rho^-$  при одинаковой температуре  $T \in [T_{tr}, T_c)$ ). Массы паровой и жидкой фаз вещества в состоянии II будут равны соответственно  $M^- = \rho^- V^-$  и  $M^+ = \rho^+ V^+$ . Так как  $M^+ + M^- = M$ , то имеет место равенство:

$$M = \rho^+ V^+ + \rho^- V^- = \rho_c V. \quad (5)$$

Из (5) следует:

$$\rho^+ \left( \frac{V}{2} - \Delta V \right) + \rho^- \left( \frac{V}{2} + \Delta V \right) = \rho_c V. \quad (6)$$

Из (6) непосредственно следует:

$$\begin{aligned} & \frac{\rho^+ + \rho^-}{2} V + (\rho^- - \rho^+) \Delta V = \\ & = \rho_c V \Leftrightarrow \left( \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 \right) + \frac{\rho^- - \rho^+}{2\rho_c} 2 \frac{\Delta V}{V} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Учтем (1), (2) и приведем (7) к виду:

$$d_f - 2d_s \frac{\Delta V}{V} = 0 \Rightarrow \frac{d_f}{d_s} = 2 \frac{\Delta V}{V}. \quad (8)$$

Так как параметр порядка  $d_s > 0$ , а также  $\Delta V > 0$  и  $V > 0$ , то из (8) следует, что  $d_f > 0$  при любой температуре  $T \in (T_{tr}, T_c)$ . С ростом температуры объем, который занимает пар,  $V^-$ , и параметр  $d_s$  уменьшаются, а объем жидкости,  $V^+$ , увеличивается (следовательно  $\Delta V$  уменьшается). Поэтому из (8) также следует, что  $d_f$  этана строго убывает при  $T < T_c$ .

*Модель линии фазового равновесия*

Система уравнений, описывающая линию фазового равновесия этана, выбрана в соответствии с рекомендациями [28]. Она включает уравнение паровой ветви линии насыщения,  $\rho^- = \rho^-(T)$ , разработанное на базе модифицированного уравнения Клапейрона–Клаузиуса [28]:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} p'_s(T). \quad (9)$$

Кажущаяся теплота парообразования  $r^*$  (9) и теплота парообразования  $r$  связаны равенством:  $r^* = r(1 - \rho^-/\rho^+)^{-1}$ .

В (9) производная  $p'_s(T)$  рассчитывается на основе уравнения давления насыщенного пара [29]:

$$p_s = p_c e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} \left( 1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3 + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^5 + a_7 \tau^6 \right), \quad (10)$$

где  $t = T/T_c$ ,  $\tau = T/T_c - 1$ ;  $a_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, 7$ ) – постоянные коэффициенты.

Плотность насыщенного пара,  $\rho^-(T) = \rho_c(d_f - d_s + 1)$ , в окрестности критической точки, согласно соотношениям (3) и (4), полученным в рамках РГ [24], имеет вид:

$$\rho_{rg}^-(T) = \rho_c \left( 1 - D_\beta |\tau|^\beta - D_{\beta+\Delta} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_\tau |\tau| \right). \quad (11)$$

Определим теперь структуру функции  $r^* = r^*(\tau)$ .

С этой целью, учитывая  $\rho^-(T) = \rho_{rg}^-(T)$ , приведем (9) к виду:

$$r^*(T) = \frac{T}{\rho_{rg}^-(T)} \frac{dp_s}{dT}. \quad (12)$$

Подставим (10) и (11) в правую часть (12) и при  $\tau \rightarrow 0$  получим:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{2\beta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + d_4 |\tau|^{3\beta} + d_5 |\tau| + d_6 |\tau|^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{12} d_n |\tau|^{\chi_n} \right), \quad (13)$$

где  $\chi_7 = 1 + \beta - \alpha$ ,  $\chi_8 = 4\beta$ ,  $\chi_9 = 1 + \beta$ ,  $\chi_{10} = 1 - \alpha + \Delta$ ,  $\chi_{11} = 1 - \alpha + 2\beta$ ,  $\chi_{12} = 1 + 2\beta$ ,  $d_0 = a_1$ .

Найдем теперь производную  $p'_s$ . Согласно (10) имеем:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{p_c}{T_c} e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} h(t), \quad (14)$$

где

$$h(t) = \left( \frac{2a_0 \tau}{t} + \frac{2a_0 \tau^2}{t^2} \right) p_s + p_s e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} \left[ a_1 - (2-\alpha) a_2 \tau^{1-\alpha} - (2-\alpha+\Delta) a_3 \tau^{1-\alpha+\Delta} - \sum_{i=4}^7 (i-1) a_i \tau^{i-2} \right]. \quad (15)$$

Подставим (13) и (14) в (9) и придем к следующему выражению:

$$\rho^-(T) = \frac{\rho_c t h(t)}{\rho_c \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{2\beta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + d_4 |\tau|^{3\beta} + d_5 |\tau| + d_6 |\tau|^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{12} d_n |\tau|^{\chi_n} \right)}. \quad (16)$$

С целью определить структуру  $\rho^+(T)$ , разложим правую часть (16) в ряд при  $T \rightarrow T_c$ . В результате получим:

$$\frac{\rho^-(T)}{\rho_c} = 1 - D_\beta |\tau|^\beta - D_{\beta+\Delta} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_{3\beta} |\tau|^{3\beta} + D_\tau |\tau| + \sum_{n=7}^{15} D_n |\tau|^{\chi_n} + o(|\tau|^{\chi_{11}}), \quad (17)$$

где  $\chi_{13} = 1 - \alpha + \beta + \Delta$ ,  $\chi_{14} = 1 - \alpha + 3\beta$ ,  $\chi_{15} = 1 + 3\beta$ ;  $o$  – символ Ландау.

При этом первые шесть коэффициентов (17) связаны с коэффициентами (10) и (13):

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_6}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_2}{a_1}, \quad (18)$$

$$D_{1-\alpha} = \frac{d_3}{a_1} + (2-\alpha) \frac{a_2}{a_1},$$

$$D_\tau = -\left( 1 - \frac{d_5}{a_1} + 2 \frac{a_0}{a_1} \right), \quad (19)$$

$$D_{3\beta} = \left( \frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_2}{a_1^2} + \frac{d_4}{a_1}.$$

Чтобы исключить из (17) компоненту  $D_{3\beta} |\tau|^{\beta}$  (эта компонента согласно РГ [24] отсутствует в  $\rho^-(T) = \rho_{rg}^-(T)$ , см. (11)), достаточно выполнить условие:

$$d_4 = 2 \frac{d_1 d_2}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (20)$$

Действительно, если выполняется (20), то, как это следует из (19),  $D_{3\beta} = 0$ .

С целью удовлетворить (3) и (4), выберем выражение для  $\rho^+ = \rho^+(T)$  в виде:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left( 1 + D_1 |\tau|^{\beta} + D_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + D_3 |\tau|^{2\beta} + D_4 |\tau|^{1-\alpha} + D_5 |\tau|^{3\beta} + D_6 |\tau| + \sum_{n=7}^{15} D_n |\tau|^{\chi_n} \right), \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} D_1 &= D_{\beta}, & D_2 &= D_{\beta+\Delta}, & D_3 &= D_{2\beta}, \\ D_4 &= D_{1-\alpha}, & D_5 &= D_{3\beta} = 0, & D_6 &= D_{\tau}. \end{aligned} \quad (22)$$

Задание  $\rho^- = \rho^-(T)$  и  $\rho^+ = \rho^+(T)$  соответственно на основе (16)–(18), (20) и (21), (22) обеспечивает передачу среднего диаметра и параметра порядка в окрестности критической точки в соответствии с соотношениями теории РГ (3) и (4).

#### Модели среднего диаметра этана

Критические параметры линии упругости (10) и линии насыщения (16), (21) этана выбраны в соответствии с рекомендациями [1] и [30]:  $T_c = 305.322$  К,  $p_c = 4.8722$  МПа,  $\rho_c = 206.18$  кг/м<sup>3</sup>. Эти параметры отличаются от критических параметров принятых в [24], где  $T_c = 305.32$  К,  $p_c = 4.8718$  МПа,  $\rho_c = 206.58$  кг/м<sup>3</sup>. Критические индексы выбраны в соответствии с МТ [31]:  $\alpha = 0.11$ ,  $\beta = 0.325$ ,  $\Delta = 0.5$ .

В [24] на основе РГ для асимметричных систем рассчитаны следующие параметры линии насыщения этана:

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.10, & D_{2\beta}/D_{1-\alpha} &= -0.14, \\ D_{2\beta}/D_{\tau} &= 0.13. \end{aligned} \quad (23)$$

На основе моделирования экспериментальных данных [32] авторы [24] получили для этана другой набор значений этих параметров:

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.048, & D_{2\beta}/D_{1-\alpha} &= -0.18, \\ D_{2\beta}/D_{\tau} &= 0.12. \end{aligned} \quad (24)$$

При описании линии фазового равновесия этана мы рассмотрели несколько вариантов поиска коэффициентов уравнений (16) и (21), вклю-

чая соотношения (23) и (24). При этом мы использовали данные о  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1]. Коэффициенты и параметры уравнений (10), (16) и (21) устанавливались на основе минимума функционалов:

$$F_x = \sum_{j=1}^N \left[ Q_{x,j} \left( x_j^{(e)} - x_j^{(r)} \right) \right]^2, \quad (25)$$

где  $x$  — одно из свойств:  $p_s$ ,  $\rho^-$  или  $\rho^+$ ;  $Q_{x,j}$  — “вес”  $j$ -й экспериментальной точки  $x_j^{(e)} - T_j$  [1];  $x_j^{(r)}$  —  $j$ -я точка, рассчитанная на базе (9), (16) или (21) при температуре  $T_j$ .

Рассмотрены три варианта задания  $D_{2\beta}$ ,  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_{\tau}$ . В варианте I значения  $D_{2\beta}$ ,  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_{\tau}$  выбраны таким образом, чтобы с наименьшей неопределенностью передать значения среднего диаметра,  $d_f^{||}$ , рассчитанного на основе экспериментальных данных [1]. При этом мы потребовали выполнения соотношений  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.14$ ,  $D_{2\beta}/D_{\tau} = 0.13$  в соответствии с (23). В результате получены следующие значения коэффициентов  $D_{2\beta}$ ,  $D_{1-\alpha}$  и  $D_{\tau}$  (рис. 1, линия 7):

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.0039, & D_{1-\alpha} &= -39/1400 \\ & & \text{и } D_{\tau} &= 0.03. \end{aligned} \quad (26)$$

В варианте I процедура поиска коэффициентов (21) осуществлялась по следующей схеме:

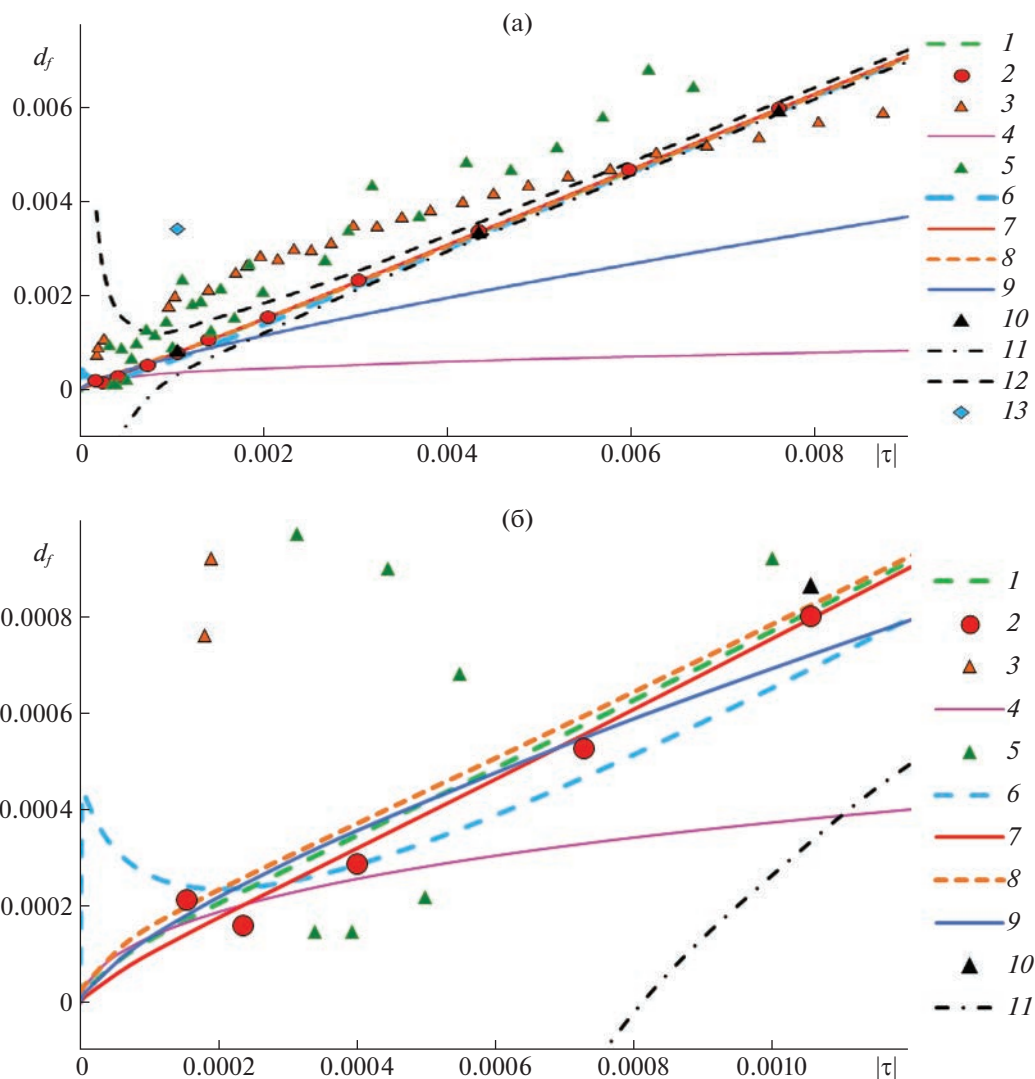
— при вычислении коэффициентов (16) в цикле с малым шагом меняли значение  $D_{2\beta}$  на отрезке [0.0001, 0.26];

— на каждом этапе цикла вычисляли коэффициенты  $D_{1-\alpha}$  и  $D_{\tau}$ , на основе равенств  $D_{1-\alpha} = -D_{2\beta}/0.14$  и  $D_{\tau} = D_{2\beta}/0.13$ , полученных в рамках РГ [24]. Затем, используя целевую функцию (25), устанавливали остальные коэффициенты (16);

— на основе (16) в температурном интервале  $T_{tr} < T < T_c$  рассчитывали массив данных  $\rho_j^- - T_j$ ,  $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ ;

— находили коэффициенты (21) с помощью программы SVD [33] устанавливали минимум (26), рассчитывали массив данных  $\rho_j^+ - T_j$ ,  $j \in \{1, 2, \dots, N\}$  и, используя массив  $\rho_j^- - T_j$ ,  $j \in \{1, 2, \dots, K\}$ , по формуле (1) рассчитывали массив данных,  $d_{f,j}^{(r)} - T_j$ ,  $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ , и вычисляли:

$$F_{d_f} = \sum_{j=1}^N \left( d_{f,j}^{(e)} - d_{f,j}^{(r)} \right)^2,$$



**Рис. 1.** Модели среднего диаметра: 1 – модель (16), (21) с параметрами (23),  $d_f^{(III)}$ ; 2 – данные  $d_f^{[1]}$  [1]; 3 –  $d_f$ , рассчитанные на основе РГ (23) [24]; 4 – расчет по локальному уравнению (3) с параметрами (23); 5 – данные [32]; 6 – расчет  $d_f$  по локальным уравнениям [1]; 7 – модель (16), (21) с параметрами (27),  $d_f^{(I)}$ ; 8 – модель (16), (21) с параметрами (24),  $d_f^{(II)}$ ; 9 – расчет по масштабному уравнению (3) с параметрами (24); 10 –  $d_f^{[30]}$ , расчет  $d_f$  на базе табличных данных [30]; 11 и 12 – границы,  $d_f^{[1]} \pm \Delta_{d_f}$ , экспериментальной неопределенности  $d_f^{[1]}$ , рассчитанные на основе (31); 13 –  $d_f^{[34]}$ , расчет  $d_f$  на базе табличных данных [34].

где  $d_{f,j}^{(e)}$  – средний диаметр, рассчитанный на основе данных [1] при температуре  $T_j$ .

Оказалось, что минимальное значение  $F_{d_f}$  достигается при  $D_{2\theta} = 0.0039$ .

Остальные коэффициенты уравнений (10), (13), (16) и (21) определены на базе экспериментальных данных [1] и (25). Значения этих коэффициентов приведены в табл. 1–3.

Статистическую оценку точности передачи экспериментальных данных мы проводили, в со-

ответствии с рекомендациями [35], используя следующие статистические характеристики:

среднее квадратическое отклонение, RMS:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{n}}, \quad (27)$$

абсолютное среднее отклонение, AAD:

$$\text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}, \quad (28)$$

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (10)

| $i$ | $a_i$      | $i$ | $a_i$     |
|-----|------------|-----|-----------|
| 0   | 8.41       | 4   | 25.007278 |
| 1   | 6.4494306  | 5   | 48.702494 |
| 2   | 20.712471  | 6   | 47.91447  |
| 3   | -10.262116 | 7   | 21.725312 |

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (13)

| $i$ | $d_i$      | $i$ | $d_i$      |
|-----|------------|-----|------------|
| 1   | 10.216797  | 7   | -28953.633 |
| 2   | 16.159677  | 8   | 511493.25  |
| 3   | -38.966908 | 9   | -697508.14 |
| 4   | 25.559335  | 10  | 253411.06  |
| 5   | 10.177086  | 11  | -51189.922 |
| 6   | 2.2070488  | 12  | 12745.768  |

Таблица 3. Коэффициенты уравнения жидкостной ветви линии насыщения (21)

| $i$ | $D_i$      | $i$ | $D_i$      |
|-----|------------|-----|------------|
| 1   | 1.5841394  | 9   | -1769.8379 |
| 2   | 0.34220832 | 10  | -10362.549 |
| 3   | 0.0039     | 11  | 10997.276  |
| 4   | -39/1400   | 12  | -308.80351 |
| 5   | 0          | 13  | -9307.674  |
| 6   | 0.03       | 14  | 6073.9887  |
| 7   | -1363.8684 | 15  | -1836.5035 |
| 8   | 7878.6586  | —   | —          |

Таблица 4. Отклонения экспериментальных значений давления насыщения  $p_s$  этана, рассчитанные по уравнению (10)

| Ссылка           | $n$ | RMS, %  | AAD, %  | BIAS, %  | SDV, %  |
|------------------|-----|---------|---------|----------|---------|
| [1] <sup>a</sup> | 53  | 0.0565  | 0.0158  | -0.0114  | 0.0559  |
| [1] <sup>b</sup> | 52  | 0.0570  | 0.0161  | -0.0116  | 0.0564  |
| [2]              | 8   | 0.225   | 0.195   | -0.145   | 0.185   |
| [3]              | 28  | 0.178   | 0.17    | 0.149    | 0.0994  |
| [4]              | 44  | 0.382   | 0.104   | -0.0556  | 0.382   |
| [5]              | 4   | 0.313   | 0.275   | -0.275   | 0.173   |
| [6]              | 18  | 0.00627 | 0.00431 | -0.00356 | 0.00531 |
| [8]              | 50  | 0.109   | 0.0721  | -0.0102  | 0.109   |
| [10]             | 182 | 0.499   | 0.309   | -0.0179  | 0.5     |
| [12]             | 20  | 0.283   | 0.22    | -0.0283  | 0.289   |

<sup>a</sup>Экспериментальные данные и значение критической точки работы [1].

<sup>b</sup>Экспериментальные данные [1].

стандартное отклонение, SDV:

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - BIAS)^2}{n-1}}, \quad (29)$$

систематическое отклонение, BIAS:

$$BIAS = \frac{\sum \delta y_i}{n}, \quad (30)$$

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  $y_{\text{calc}}^{(i)} = y_{\text{calc}}(T_i)$  —  $i$ -я точка свойства  $y$  ( $y = \rho^+$ ,  $y = \rho^-$  и  $y = p_s$ ) соответственно из массива опытных данных [1–21] или рассчитанных по уравнениям (9), (16) или (21) при температуре  $T = T_i$ ;  $n$  — количество точек.

Информация, полученная на основе (27)–(30) представлена в табл. 4–6.

Мы определили границы экспериментальной неопределенности  $d_f^{[1]}$ . С этой целью рассчитали относительные неопределенности среднего диаметра,  $\epsilon_{d_f}$ , по формуле:

$$\epsilon_{d_f} = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho^-} \Delta_{\rho^-}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho^+} \Delta_{\rho^+}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho_c} \Delta_{\rho_c}\right)^2}, \quad (31)$$

где  $\Delta_{\rho^-}$ ,  $\Delta_{\rho^+}$  и  $\Delta_{\rho_c}$  абсолютные неопределенности опытных данных  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  и критической плотности  $\rho_c$ ,  $\Delta_{\rho_c} = 0.15 \text{ кг/м}^3$ , [1].

Используя полученные значения  $\epsilon_{d_f}$  (31), рассчитали границы экспериментальной неопределенности  $d_f^{[1]}$ ,  $d_f^{[1]} \pm \Delta_{d_f}$  (линии 11 и 12, рис. 1), где  $\Delta_{d_f} = \epsilon_{d_f} \times d_f^{[1]}$ .

В варианте II мы рассмотрели систему уравнений (10), (16) и (21) с параметрами, выбранными в соответствии с (24) [24], полученными на основе моделирования экспериментальных данных [32] (линия 8, рис. 1):

$$D_{2\beta} = 0.048, \quad D_{1-\alpha} = -4/15 \quad \text{и} \quad D_{\tau} = 0.4. \quad (32)$$

В рамках варианта II коэффициенты (16) и (21) рассчитаны на основе (25) и приведены в табл. 7. и табл. 8.

В варианте III мы выбрали  $D_{2\beta}$ ,  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_{\tau}$  в соответствии с рекомендациями теории РГ [24], (23) (линия 1, рис. 1):

$$D_{2\beta} = 0.1, \quad D_{1-\alpha} = -\frac{10}{14}, \quad D_{\tau} = \frac{10}{13}. \quad (33)$$

В рамках варианта III коэффициенты (16) и (21) рассчитаны на основе (25) и приведены в табл. 9 и табл. 10. В вариантах II и III использова-

на линия упругости (10) с коэффициентами, приведенными в табл. 1.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае этана для расчета коэффициентов (10), (16) и (21) использована только экспериментальная информация о  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$ , однако для ряда веществ, например, хладагента R23, с этой целью можно также использовать опытные данные о “кажущейся” теплоте  $r^*$  [36].

Выбор  $D_{2\beta}$ ,  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_\tau$  в соответствии с (26) – вариант I, (24) – вариант II и (23) – вариант III, позволяет на основе (10), (16) и (21) описать данные о  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1] в пределах экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 2–4). Однако в точности описания среднего диаметра варианты II и III несколько уступают варианту I (рис. 1а, линии 1, 7 и 8) – это заметно в окрестности критической точки (рис. 1б). В вариантах I и III комплексы  $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$  и  $D_{2\beta}/D_\tau$  совпадают, но  $D_{2\beta}^{(3)}$  (вариант III) больше  $D_{2\beta}^{(1)}$  (вариант I) в 26 раз.

Рабочая область (область температур, при которых  $d_f$  лежит в пределах неопределенности  $d_f^{[1]}$ , рассчитанных на основе данных о  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1]) модели (3) с параметрами (23) составляет  $\tau \leq 0.00105$ , а с параметрами (24) эта область несколько шире:  $\tau \leq 0.00138$ . В области  $0.0003 \leq \tau \leq 0.0005$  значения  $d_f^{rg}$ , полученные на основе (3) с параметрами (23), РГ [24], лучше согласуются с опытными данными [32], чем значения  $d_f$ , рассчитанные на базе (3) с параметрами (24). С нашей точки зрения, связано это с тем, что при рас-

**Таблица 5.** Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенного пара  $\rho^-$  этана, рассчитанные по уравнению (16)

| Ссылка            | $n$ | RMS, % | AAD, % | BIAS, % | SDV, % |
|-------------------|-----|--------|--------|---------|--------|
| [1] <sup>a</sup>  | 45  | 0.303  | 0.125  | 0.0132  | 0.306  |
| [1] <sup>b</sup>  | 32  | 0.107  | 0.0537 | 0.0387  | 0.101  |
| [1] <sup>c</sup>  | 21  | 0.0152 | 0.013  | –0.0004 | 0.0155 |
| [14] <sup>d</sup> | 39  | 0.944  | 0.804  | 0.804   | 0.501  |
| [14] <sup>e</sup> | 39  | 0.0882 | 0.0727 | 0.0593  | 0.0661 |
| [66]              | 13  | 1.59   | 0.791  | 0.791   | 1.43   |
| [15]              | 11  | 0.147  | 0.126  | 0.00767 | 0.154  |
| [12]              | 14  | 0.816  | 0.684  | 0.584   | 0.591  |

<sup>a</sup>Экспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией опытных данных в окрестности критической точки и тройной точки [1].

<sup>b</sup>Экспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией в окрестности критической точки.

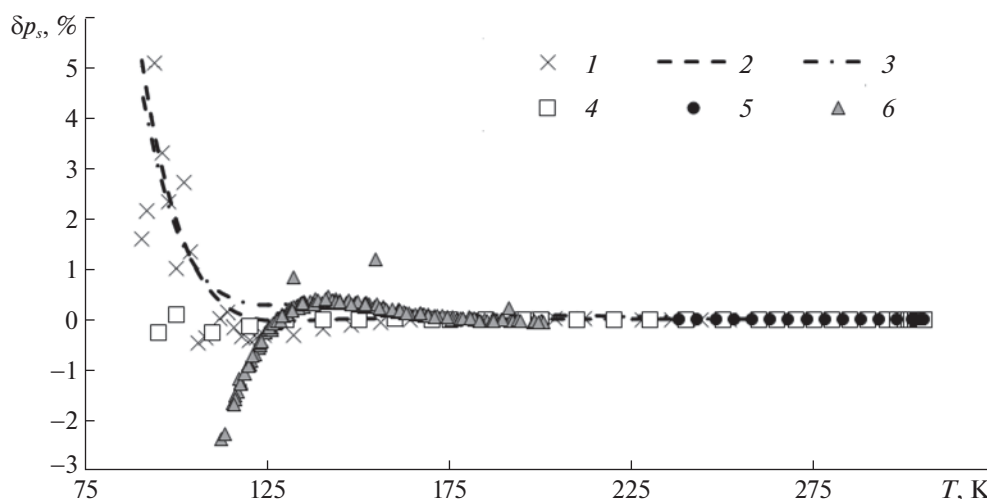
<sup>c</sup>Экспериментальные данные.

<sup>d</sup>Использованы критические параметры [14]:  $T_c = 305.2692$  К,  $\rho_c = 206$  кг/м<sup>3</sup>.

<sup>e</sup>Использованы критические параметры данной работы:  $T_c = 305.322$  К,  $\rho_c = 206.18$  кг/м<sup>3</sup>.

чете параметров (23) и (24) в [24] использованы различные критические индексы: в случае (23)  $\beta = 0.3062$  и  $\delta = 4.978$  (получены авторами [24] на основе РГ), а в случае (24)  $\beta = 0.326$ ,  $\delta = 4.8$  (критические индексы, рассчитаны в рамках модели Изинга).

Поведение среднего диаметра  $d_f^{[1]}$  (линия 6, рис. 1б) и параметра порядка  $d_s^{[1]}$ , рассчитанных на основе уравнений жидкостной и паровой вет-



**Рис. 2.** Относительные отклонения  $(p_{s,e} - p_{s,calc})/p_{s,e} \times 100\%$ , давления  $p_{s,calc}$ , рассчитанного по уравнению (10), от: а) расчетных значений,  $p_{s,e}$ : 1 – [30]; 2 – [1]; 3 – [34]; б) опытных данных,  $p_{s,e}$ : 4 – [1]; 5 – [6]; 6 – [10].

**Таблица 6.** Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенной жидкости  $\rho^+$  этана, рассчитанные по уравнению (21)

| Ссылка            | <i>n</i> | RMS, % | AAD, %  | BIAS, %  | SDV, % |
|-------------------|----------|--------|---------|----------|--------|
| [1] <sup>a</sup>  | 43       | 0.0602 | 0.0265  | −0.0172  | 0.0584 |
| [1] <sup>b</sup>  | 32       | 0.0609 | 0.00871 | −0.00086 | 0.0103 |
| [14] <sup>c</sup> | 39       | 0.0102 | 0.551   | −0.546   | 0.509  |
| [14] <sup>d</sup> | 39       | 0.742  | 0.132   | 0.126    | 0.0767 |
| [16]              | 20       | 0.0622 | 0.05    | 0.0406   | 0.0484 |
| [17]              | 43       | 0.0421 | 0.0285  | −0.0194  | 0.0378 |
| [18]              | 22       | 0.0743 | 0.0695  | 0.0308   | 0.0693 |
| [19]              | 17       | 0.0574 | 0.0525  | 0.0525   | 0.024  |
| [6]               | 13       | 1.44   | 0.594   | −0.3     | 1.46   |
| [7]               | 10       | 0.33   | 0.256   | 0.245    | 0.233  |
| [9]               | 2        | 0.0347 | 0.0337  | 0.0337   | 0.0118 |
| [15]              | 11       | 0.0436 | 0.0342  | −0.02    | 0.0406 |

<sup>a</sup>Экспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией экспериментальных данных в окрестности критической точки [1].

<sup>b</sup>Экспериментальные данные.

<sup>c</sup>Использованы критические параметры [14]:  $T_c = 305.2692$  К,  $\rho_c = 206$  кг/м<sup>3</sup>.

<sup>d</sup>Использованы критические параметры данной работы:  $T_c = 305.322$  К,  $\rho_c = 206.18$  кг/м<sup>3</sup>.

**Таблица 7.** Коэффициенты уравнения (13)

| <i>i</i> | $d_i$      | <i>i</i> | $d_i$      |
|----------|------------|----------|------------|
| 1        | 10.216797  | 7        | −29770.46  |
| 2        | 15.875257  | 8        | 522322.34  |
| 3        | −37.426722 | 9        | −711197.04 |
| 4        | 24.658214  | 10       | 257557.9   |
| 5        | 7.7907971  | 11       | −51778.303 |
| 6        | 4.4338704  | 12       | 12863.739  |

**Таблица 8.** Коэффициенты уравнения (21)

| <i>i</i> | $D_i$      | <i>i</i> | $D_i$      |
|----------|------------|----------|------------|
| 1        | 1.5841394  | 9        | −1942.361  |
| 2        | 0.68748246 | 10       | −11993.531 |
| 3        | 0.048      | 11       | 12426.249  |
| 4        | −4/15      | 12       | −243.57912 |
| 5        | 0          | 13       | −10500.887 |
| 6        | 0.4        | 14       | 6770.1764  |
| 7        | −1639.9827 | 15       | −2038.1638 |
| 8        | 9162.2436  | —        | —          |

вей линии насыщения [1], в окрестности критической точки не согласуется с РГ [24, 25] и результатами, полученными в [37, 38] в рамках модели Янга-Янга. Это обусловлено, в частности тем, что  $d_f^{[1]}$  и  $d_s^{[1]}$ , согласно [1], в асимптотической окрестности критической точки описываются зависимостями:  $d_f^{[1]} = D_1\tau^{\beta_1} + D_2\tau^{\beta_2} + o(\tau^{\beta_2})$  и  $d_s = D_1\tau^{\beta_1} - D_2\tau^{\beta_2} + o(\tau^{\beta_2})$ , где  $\beta_1 = 0.329$  и  $\beta_2 = 0.346$ , которые не согласуются с (3) и (4).

Средний диаметр  $d_f^{[34]}$  (рис. 1а, маркер 13), рассчитанный на основе табличных данных [34], не согласуется с данными  $d_f^{[1]}$  в широком интервале температур, и в окрестности критической точки значительно выходит за границу экспериментальной неопределенности  $d_f^{[1]}$  (рис. 1а, линии 11 и 12).

Средний диаметр  $d_f^{[30]}$  (рис. 1а, маркер 10), рассчитанный на базе табличных данных [30], удовлетворительно согласуется с  $d_f^{[1]}$  в интервале  $0.001 \leq \tau \leq 1 - T_{tr}/T_c$  (рис. 1а), однако фундаментальное уравнение состояния (ФУС) [30] в окрестности критической точки уступает (рис. 1б, линия 10) по точности описания  $d_f^{[1]}$  вариантам I–III, разработанным на основе системы уравнений (10), (16) и (21) (рис. 1б, линии 1, 7 и 8).

Мы установили, что варианты I–III практически с одинаковой неопределенностью описывают  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  и  $d_f$  [1] во всем диапазоне температур, за исключением асимптотической окрестности критической точки (рис. 1б, линии 1, 7, 8).

О том, что предложенная в рамках вариантов I–III модель линии фазового равновесия (10), (16), (21) адекватно (с малым отклонением) описывает экспериментальные данные о  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1] свидетельствует не только малое значение абсолютного среднего отклонения (absolute average deviation): AAD = 0.013% и AAD = 0.00086% (табл. 5 и 6), но и то, что систематическое отклонение (systematic deviation) по модулю много меньше абсолютного среднего отклонения: |BIAS| = 0.0004% и |BIAS| = 0.000871% соответственно. Если значения AAD и BIAS по модулю близки, AAD  $\approx$  |BIAS|, то: а) в случае BIAS < 0 модель систематически завышает расчетные данные относительно опытных данных; б) если BIAS > 0, то это означает, что опытные данные систематически завышены относительно модели.

Модель среднего диаметра, разработанная в рамках варианта I, с малой неопределенностью описывает данные о  $d_f^{[1]}$  [1] в температурном интервале  $T_{tr} < T < T_c$  (линия 7, рис. 1). Модели

среднего диаметра  $d_f^{(II)}$  (вариант II) и  $d_f^{(III)}$  (вариант III) с большей неопределенностью (рис. 16, линии 1 и 8), чем  $d_f^{(I)}$ , описывают данные о  $d_f^{(I)}$  [1], но также не выходят за границы экспериментальной неопределенности  $d_f^{(I)}$  (рис. 1, линии 11 и 12).

Известные данные, [39, 40], о теплоте парообразования этана не согласуются, как отмечено в [30], с очень точными данными о  $p_s$ ,  $\rho^-$  и  $\rho^+$  [1]. Поэтому мы сравнили значения теплоты парообразования  $r^{(9)}$ , рассчитанные в рамках предложенной модели, с расчетными данными,  $r^{[30]}$ , [30] (рис. 5, линия 2) и значениями  $r$ , которые рассчитали, используя (9), на основе уравнений линии упругости и линии насыщения [1] (рис. 5, линия 3). Значения  $|\delta r|$ ,  $\delta r = (r^{[29]} - r)/r^{[29]} \times 100$ , %, при температурах  $150 \text{ K} < T < T_c$  и  $T_{tr} < T < 150 \text{ K}$  составляют соответственно  $|\delta r| < 0.1\%$  и  $|\delta r| < 0.3\%$ . Отметим, что максимальное отклонение данных [39] от  $r^{(9)}$  и  $r^{[29]}$  достигает 3% (рис. 5, маркеры 1).

Мы оценили, насколько адекватно предложенная модель линии фазового равновесия (10), (16), (21) описывает поведение жидкого этана при низких температурах и давлениях. Для этого были привлечены экспериментальные данные о теплоемкости насыщенной жидкости,  $C'_x$  [41–43]. В указанной области параметров состояния, как установлено в [44], поведение насыщенного пара описывается с высокой точностью уравнением Клапейрона–Менделеева, а теплоемкость насыщенной жидкости,  $C'_x$ , идеально-газовая изобар-

Таблица 9. Коэффициенты уравнения (13)

| $i$ | $d_i$      | $i$ | $d_i$      |
|-----|------------|-----|------------|
| 1   | 10.216797  | 7   | −30841.372 |
| 2   | 15.539887  | 8   | 536344.31  |
| 3   | −34.539834 | 9   | −728877.1  |
| 4   | 23.595667  | 10  | 262885.97  |
| 5   | 5.4094689  | 11  | −52528.552 |
| 6   | 6.6281719  | 12  | 13013.638  |

Таблица 10. Коэффициенты уравнения (21)

| $i$ | $D_i$      | $i$ | $D_i$      |
|-----|------------|-----|------------|
| 1   | 1.5841394  | 9   | −2108.9064 |
| 2   | 1.0277143  | 10  | −13492.87  |
| 3   | 0.1        | 11  | 13760.261  |
| 4   | −10/14     | 12  | −190.53712 |
| 5   | 0          | 13  | −11615.344 |
| 6   | 10/13      | 14  | 7426.069   |
| 7   | −1888.0334 | 15  | −2228.7972 |
| 8   | 10338.007  | —   | —          |

ная теплоемкость,  $C_p^0$ , и производная,  $r'(T)$ , связаны зависимостью [45]:

$$C'_x - C_p^0 = -\frac{dr}{dT}. \quad (34)$$

В [45] на основе термодинамического анализа также доказано, что функция  $f(T) = |dr/dT|$  при-

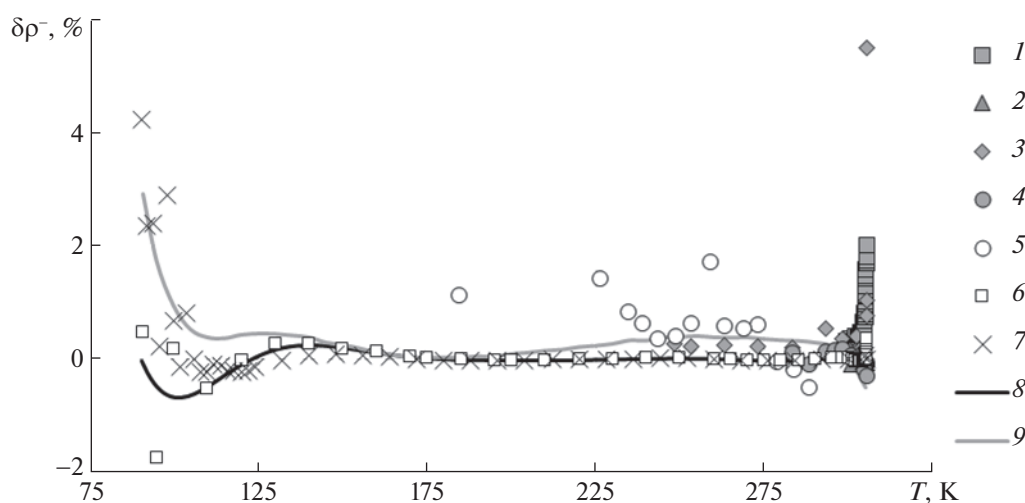
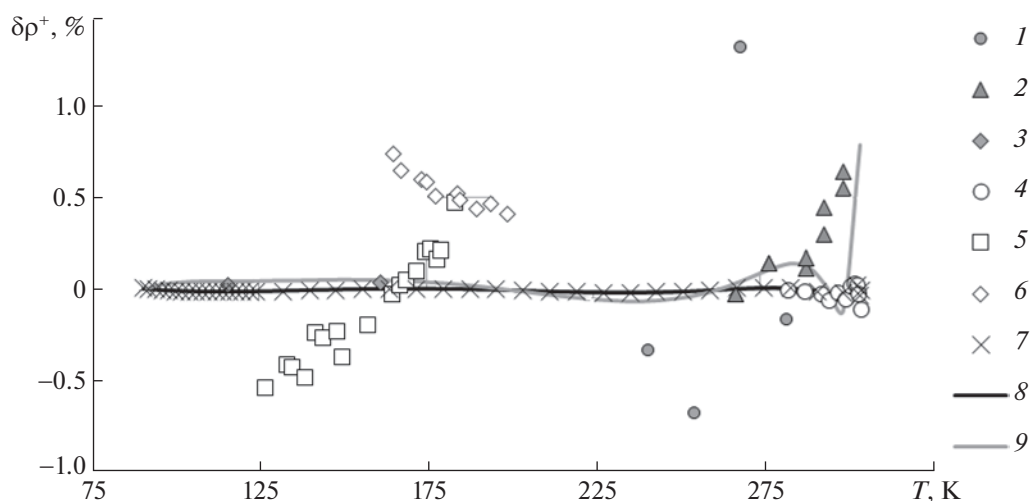
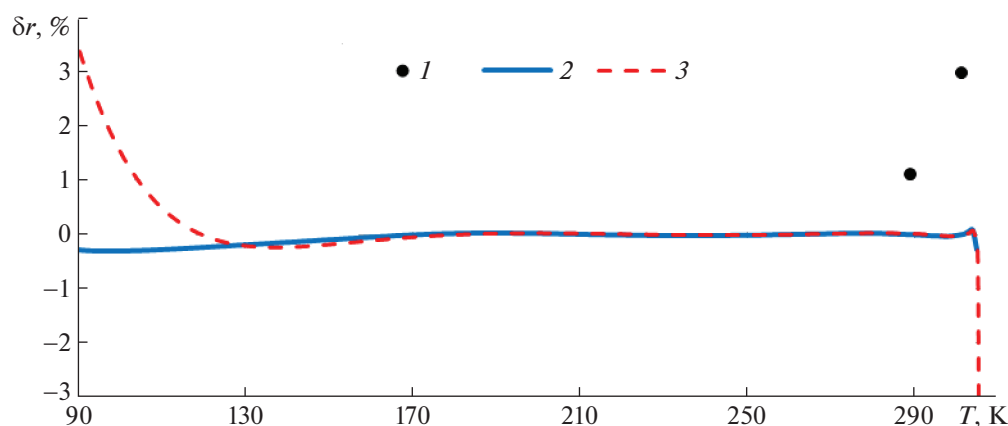


Рис. 3. Относительные отклонения  $(\rho_e^- - \rho_{calc}^-)/\rho_e^- \times 100\%$ , плотности  $\rho_{calc}^-$  насыщенного пара, рассчитанные по (16), от: а) опытных данных,  $\rho_e^-$ : 1 – [14]; 2 – [14] (с критическими параметрами данной работы); 3 – [6]; 4 – [15]; 5 – [12]; 6 – [1]; б) расчетных значений,  $\rho_e^-$ : 7 – [30]; 8 – [1]; 9 – [34].



**Рис. 4.** Относительные отклонения  $(\rho_e^+ - \rho_{calc}^+)/\rho_e^+ \times 100\%$  плотности  $\rho_{calc}^+$  жидкости на линии насыщения, рассчитанные по уравнению линии насыщения (21), от: а) экспериментальных данных,  $\rho_e^+$ : 1 – [5]; 2 – [7]; 3 – [9]; 4 – [15]; 5 – [20]; 6 – [13]; б) расчетных значений,  $\rho_e^-$ : 7 – [30]; 8 – [1]; 9 – [34].



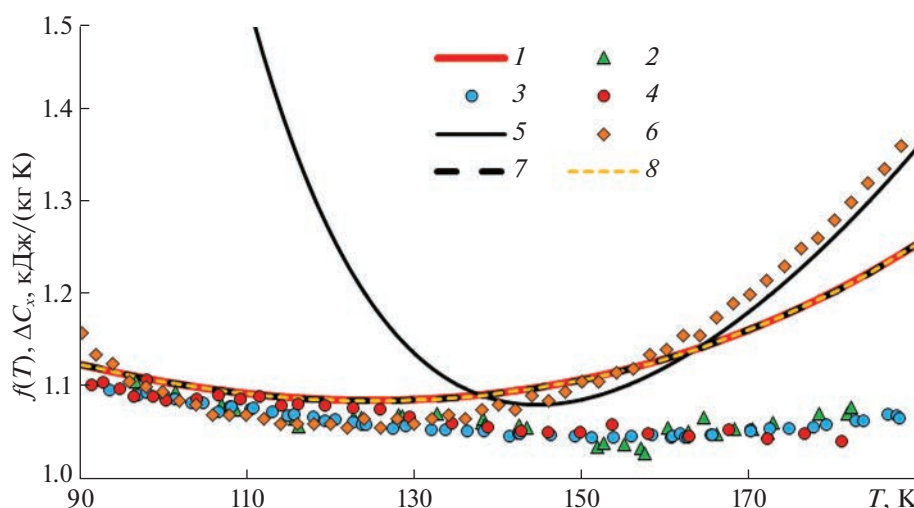
**Рис. 5.** Относительные отклонения  $\delta r = (r_e - r_{calc})/r_e \times 100\%$ , теплоты парообразования  $r_{calc}$ , рассчитанной по (9), от опытных [39] и расчетных [1, 30] данных  $r_e$ : 1 – [39]; 2 – [30]; 3 – [1].

нимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки.

В рамках предложенной модели ЛФЗ (10), (16) и (21), как показал наш анализ: а) подтверждается (34) (рис. 6, линия 1 и маркеры 2, 3, 4),  $C_p^0$  рассчитана по известной зависимости [30]; б) выполняется вывод [45] о наличии минимума у функции  $f(T) = |dr/dT|$  (рис. 6, линия 1).

Расчеты  $f(T) = |dr/dT|$ , выполненные на основе: а) уравнения (9) с привлечением уравнений линии насыщения и упругости [1] (рис. 6, линия 5); б) табличных данных об энтальпии насыщенного пара этана [30] (рис. 6, маркеры 6), также показы-

вают, что  $|dr/dT|$  имеет минимум в области низких температур. Однако, значения  $|dr/dT|$ , рассчитанные на основе [1] и [30], согласуются между собой только до  $T \approx 135$  К (рис. 5). Начиная с  $T \approx 135$  К, значения  $|dr/dT|$ , рассчитанные в рамках вариантов I–III и на базе табличных данных [30], и разность,  $C_x' - C_p^0$ , удовлетворяют (34) (рис. 6) в пределах экспериментальной погрешности  $C_x' - C_p^0$  [41–43]. И только в асимптотической окрестности тройной точки, где  $|dr/dT|$  в рамках предложенной модели ЛФЗ хорошо согласуется с  $C_x' - C_p^0$  [41–43] (рис. 6, линии 1, 7, 8), поведение



**Рис. 6.** Поведение  $\Delta C_x = C'_x - C_p^0$  и  $f(T) = |dr/dT|$  в окрестности тройной точки: 1 –  $f(T)$ , вариант I; 2 –  $\Delta C_x$  [41]; 3 –  $\Delta C_x$  [42]; 4 –  $\Delta C_x$  [43]; 5 – расчет по локальным уравнениям ЛФЗ [1]; 6 – расчет по табличным данным об энтальпии на линии насыщения [30]; 7 –  $f(T)$ , вариант II; 8 –  $f(T)$ , вариант III.

$|dr/dT|$  [30] (рис. 6, маркеры 6) перестает удовлетворять (34).

То, что предложенная модель ЛФР адекватно воспроизводит наиболее точную информацию о теплоте парообразования, [29], и теплоемкости насыщенной жидкости,  $C'_x$  [41–43] (в окрестности тройной точки), свидетельствует о том, что модель “не переобучена”. Действительно, в случае вариантов I–III коэффициенты (10), (16) и (21) устанавливались только на основе информации о  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  [1]. Поэтому могла возникнуть ситуация, когда модель ЛФЗ “переобучена”, т.е. с высокой точностью воспроизводит исходную информацию, ( $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  [1]), а информацию, которая не использовалась, ( $r$ ,  $C'_x$ , а в вариантах II–III, и  $d_f$ ), описывается моделью с недопустимо большой погрешностью. Примером такой “переобученной” модели может служить модель ЛФЗ этана [1], которая с высокой точностью описывает опытные значения  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  [1], а  $r$  и  $C'_x$  воспроизводит с недопустимо большой неопределенностью (рис. 5 и 6), а также не удовлетворяет (34). Признаком, что модель ЛФЗ [1] “переобучена” в асимптотической окрестности критической точки, что при приближении к критической точке наблюдается рост  $d_f$  [1] (рис. 16, линия 6), а должен, согласно результатам РГ [24], строго убывать. В отличие от моделей ЛФЗ [1] и [30], модель ЛФЗ (10), (16) и (21) в пределах неопределенности экспериментальных данных [1, 41–43] описывает  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$ ,  $d_f$  и  $C'_x$ , данных о теплоте парообразования [30], удовлетворяет (34)

и результатам, полученным в рамках теории РГ [22–25].

Таким образом, на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса (9), структурно включающего “кажущуюся” теплоту парообразования (13) и производную  $p'_s(T)$  от давления насыщенного пара  $p_s$  (10), описана плотность на паровой ветви линии насыщения и разработано выражение для жидкостной ветви линии насыщения (21). Установлено, что на основании только экспериментальных данных, включая [1], о плотности насыщенных жидкости и пара нельзя сделать однозначный вывод о знаке среднего диаметра в асимптотической окрестности критической точки (рис. 46). На основе термодинамического анализа установлено, что условие  $d_f > 0$  выполняется в диапазоне от  $T_{tr}$  до  $T_c$ . В критической точке  $d_f = 0$ . Показано, что уравнения (10), (16) и (21) удовлетворяют требованиям современной теории критических явлений, передают поведение среднего диаметра и параметра порядка в соответствии с зависимостями (3) и (4), разработанными на основе теории РГ для асимметричных систем. При этом СВУ позволяет в пределах экспериментальной неопределенности описать прецизионные данные этана о  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$  и  $d_f$ , включая [1, 6, 9, 15], в диапазоне от тройной точки и до критической точки. Отмечается численное согласие полученных результатов с результатами теории РГ для реальной жидкости. Так, в рамках варианта II для определения коэффициентов среднего диаметра (3) использовались только результаты РГ. Предложенный метод может быть востребован

при обработке данных на линии упругости и кри-  
вой сосуществования малоизученных в термоди-  
намическом плане веществ, например, перфтор-  
октана [46]. Метод позволяет с малой неопреде-  
ленностью рассчитать теплоемкость насыщен-  
ной жидкости в окрестности тройной точки, тепло-  
ту парообразования, обеспечить согласованность  
( $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$ ,  $r$ ,  $d_f$ ,  $d_s$ ,  $r^*$ ,  $C_x$ ) данных, критических  
параметров и критических индексов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Funke M., Kleinrahn R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2017.
2. Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D. // Fluid Phase Equilib. 1988. V. 40. P. 169.
3. Barclay D.A., Flebbe J.L., Manley D.B. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 135.
4. Straty G.C., Tsumura R. // J. Res. NBS. 1976. V. 80A. P. 35.
5. Gugnoni R.J., Eldridge J.W., Okay V.C., Lee T.J. // AI-ChE J. 1974. V. 20. P. 357.
6. Douslin D.R., Harrison R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 491.
7. Kahre L.C. // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. P. 267.
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, Houston, 1972.
9. Chui C.-H., Canfield F.B. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 2933.
10. Van Hook W.A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 234.
11. Beattie J.A., Hadlock C., Poffenberger N. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 93.
12. Porter F. // J. Am. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 2055.
13. Maass O., Wrigh C.E. // Ibid. 1921. V. 43. P. 1098.
14. Pestak M.W., Goldstein R.E., Chan M.H.W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 599.
15. Sliwinski P. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1969. V. 63. P. 263.
16. Shinsaka K., Gee N., Freeman G.R. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 1111.
17. Orrit J.E., Laupretre J.M. // Adv. Cryog. Eng. 1978. V. 23. P. 573.
18. Haynes W.M., Hiza M.J. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 179.
19. McClune C.R. // Cryogenics. 1976. V. 16. P. 289.
20. Leadbetter A.J., Taylor D.J., Vincent B. // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2930.
21. Mason S.G., Naldrett S.N., Maass O.A. // Can. J. Res. 1940. V. 18. P. 103.
22. White J.A. // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 75. P. 53.
23. Salvino L.W., White J.A. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4559.
24. Wang L., Zhao W., Wu L. et al. // Ibid. 2013. V. 139. P. 124103.
25. Zhou Z., Cai J., Hu Y. // Molecular Physics. 2022. V. 120. P. e1987541.
26. Yata J., Hori M., Niki M. et al. // Fluid Phase Equilib. 2000. V. 174. P. 221.
27. Vorob'ev V.S., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F. et al. // High Temp. 2020. V. 58. P. 333.
28. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012017.
29. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2022. № 4. С. 76.
30. Bucker D., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 205.
31. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
32. Weiner J., Langley K.H., Ford N.C. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 879.
33. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
34. Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д. и др. Таблицы стандартных справочных данных. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...625 К и давлениях 0.1...70 МПа. ГСССД 196—01. Москва: Стандартинформ, 2008. 36 с.
35. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9—15.
36. Соловьев Г.В., Суханин Г.И., Столяров Н.Н., Чашкин Ю.Р. // Холодильная техника. 1978. № 6. С. 30.
37. Vorobev V.S., Ochkov V.F., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012016.
38. Rykov S.V., Kudriavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2285. P. 030070.
39. Miyazaki T., Hejmadi A.V., Powers J.E. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 105.
40. Dana L.I., Jenkins A.C., Burdick J.N., Timm R.C. // Refrig. Eng. 1926. V. 12. P. 387.
41. Wiebe R., Hubbard K.H., Brevoort M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 611.
42. Roder H.M. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1976. V. 80A. P. 739.
43. Witt R.K., Kemp J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 273.
44. Шнильрайн Э.Э. // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. С. 450.
45. Клецкий А.В. Исследование и описание взаимосогласованными уравнениями состояния термодинамических свойств и вязкости холодильных агентов // Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1978. 48 с.
46. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 529.