

**КОМБИНИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА  
НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ БЕНДЕРА  
С МАСШТАБНОЙ ЧАСТЬЮ ЯВНОГО ВИДА ДО 50 МПА<sup>1</sup>**© 2024 г. П.П. Безверхий<sup>а,\*</sup>, Н.И. Мацкевич<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>\*</sup>e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Предложено комбинированное уравнение состояния метана в реальных переменных давление  $p$  — температура  $T$  — плотность  $\rho$ , позволяющее произвести расчет теплоемкостей  $C_v$ ,  $C_p$  и скорости звука  $W$  в явном виде в однофазных состояниях, включая критическую область. Уравнение содержит регулярную часть в форме уравнения Бендера для  $p(\rho, T)$  с 19 коэффициентами, масштабную часть с шестью коэффициентами и кроссоверную функцию явного вида (два коэффициента). Коэффициенты определены по массиву  $p, \rho, T$ -данных  $\text{CH}_4$  до 30 МПа, данные по  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  не привлекались, кроме зависимости  $C_v(T)$  в идеально-газовом состоянии и значения  $C_v$  при 100 К на ветви жидкости пограничной кривой. В регулярной области расчетные величины  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  близки к экспериментальным и табличным значениям, в критической области расхождения с табличными величинами не более 5%. Среднеквадратичная погрешность давления  $\sigma_p = 0.8\%$ , погрешность в  $C_v$  не более 5%. Результаты расчетов сравнены с кроссоверными уравнениями состояния для  $\text{CH}_4$ . Сделан вывод о преимуществе предлагаемой модели уравнения состояния для расчетов теплофизических свойств метана.

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

**DOI:** 10.31857/S0044453724010036, **EDN:** SGXKPC

Сведения о термодинамических свойствах метана необходимы при обработке природного газа. Исследования проводятся в настоящее время как в чистом метане, так и в жидких и газобразных смесях [1–3]. Расчет справочных таблиц по термодинамическим свойствам  $\text{CH}_4$  проведен по уравнениям состояния (УС) в виде ряда с подгоночными коэффициентами до 54 и более, содержащего члены с целыми и дробными степенями плотности  $\rho$  и температуры  $T$ , члены экспоненциального типа [4–6]. Эти таблицы не включают область критического состояния. Справочные таблицы по свойствам  $\text{CH}_4$  (1991 г.) рассчитаны по регулярному УС (УС-SetW) [6] в виде степенного ряда с 40 коэффициентами и 23 различными показателями, включая члены с экспоненциальными функциями от  $\rho$  и  $T$ . Отдельные зависимости, переходящие к виду по масштабной теории (скейлингу) в критической области, предложены в [6] для кривой равновесия «жидкость — пар» (бинодали). Рост теплоемкости  $C_v$  и падение скорости звука  $W$  в критической области УС-SetW

[6] описывает, несмотря на регулярный вид. Для получения подгоночных констант в УС-SetW используются экспериментальные данные по термическим и калорическим свойствам. Для инженерных расчетов свойств в областях состояния  $\text{CH}_4$ , где справочные таблицы не дают подробных сведений, представляют интерес более простые УС с меньшим числом подгоночных констант. В работе [7] для метана использовано регулярное УС Бендера [8, 9] с 19 подгоночными коэффициентами на основе классического разложения по степеням  $\rho$  и  $T$  с добавлением экспоненциального члена. Удачный выбор коэффициентов УС с помощью  $p, \rho, T$ -данных в [7] позволил рассчитать теплоемкости  $C_v$ ,  $C_p$  и скорость звука  $W$  с погрешностью, близкой к экспериментальной, в широкой области состояний, за исключением критической области. В этих УС критические условия не выполняются точно в реальной критической точке метана. Справочные таблицы [4–6] также не содержат данных в критической области, где  $C_v$  расходится в критической точке согласно

<sup>1</sup> Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

масштабной теории (скейлинга). Попытка объединить простые регулярные УС со скейлингом сделана в [10], где предложена сложная для расчетов модель кроссоверного УС с использованием «классического» кубического УС и масштабных членов неявного вида. Эта модель УС имеет 13 подгоночных параметров и дает более высокую погрешность при расчете  $C_v$ . В [11] для метана предложено кроссоверное УС с 18 подгоночными коэффициентами, для получения которых использовались все имеющиеся данные в критической области. Модель УС [11] имеет неширокую область применения  $0.3 < \rho/\rho_c < 1.7$ ,  $0.95 < T/T_c < 1.3$ , ее недостаток — в сложном способе расчета кроссоверной функции.

Комбинированное уравнение состояния (КУС) с 21 регулируемой константой [12] применено для расчетов  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  метана как в критической области, так и в области регулярного поведения при  $P$  до 30 МПа и  $T$  от 100 К и выше. КУС [12] содержит регулярную и масштабную часть давления ( $p_{\text{reg}}$  и  $p_{\text{scal}}$ ), имеет явную (непараметрическую) форму зависимости от  $\rho$  и  $T$  и регулярную кроссоверную функцию в явном виде. Для  $p_{\text{reg}}$  применена модификация нового регулярного УС [13], которое содержит 13 подгоночных коэффициентов. Как показали расчеты скорости звука в области жидкости [12], недостатком этой модели  $p_{\text{reg}}$  является систематическое завышение расчетных  $W$  относительно экспериментальных значений до 5–7% при  $100 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$  и  $p > 25 \text{ МПа}$ . Наличие  $p_{\text{reg}}$  в КУС позволяет избежать применения неасимптотических членов, которые возникают при расширении области применения скейлинга и заметно усложняют расчеты теплофизических свойств. Масштабное УС для  $p_{\text{scal}}$  в явном виде, предложенное в [14], проще использовать в составе КУС для описания  $p, \rho, T$ -данных в сравнении с уравнениями скейлинга, где переменные  $p, \rho, T$  выражены в параметрическом виде [10]. Аналогичные КУС успешно применены ранее для расчетов термодинамических свойств  $\text{CO}_2$  [15] и  $\text{SF}_6$  [16,17]. Для получения подгоночных коэффициентов в КУС [15–17] использовались только  $p, \rho, T$ -данные, а для расчета  $C_v$  применялись известные зависимости  $C_v(T)$  идеального газа. Величины  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  рассчитаны с использованием коэффициентов КУС с помощью дифференциальных уравнений термодинамики. Среднеквадратичная погрешность расчета давления  $\sigma_p$  в этих КУС не превышает ~0.7% при строгом выполнении в критической точке трех критических условий.

Опыт применения комбинированных УС для описания термодинамических свойств в широкой области состояний жидкости и газа показывает, что основная проблема заключается в выборе адекватного УС для регулярной части  $p_{\text{reg}}$  с минимальным числом подгоночных параметров. Поэ-

тому успешное применение регулярного УС Бендера с 19 подгоночными коэффициентами для расчетов  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  метана [7] в области до 600К и 50 МПа является причиной выбора его в качестве регулярной части КУС в данной работе. Предлагаемое КУС явного вида содержит до 26 регулируемых коэффициентов, для нахождения которых использованы  $p, \rho, T$ -данные. Три из 19 коэффициентов для  $p_{\text{reg}}$  связаны тремя условиями в критической точке и вычисляются по соответствующим формулам, содержащим остальные 16 коэффициентов. Как правило, при соблюдении этих условий для  $p_{\text{reg}}$  возрастает погрешность описания  $p, \rho, T$ -поверхности в регулярной области. Для  $p_{\text{scal}}$  в КУС используется асимметричная скейлинговая форма, примененная ранее в [15–17] совместно с переходной функцией  $Y$  регулярного вида, которая обращается в ноль при  $\rho = 0$  и  $\rho = \rho_t$ .

### Комбинированное уравнение состояния

Комбинированное УС записывается в форме явной функции  $\rho, T$ :

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

УС (1) включает регулярную часть  $p_{\text{reg}}$  в форме УС Бендера [7] для аппроксимации  $p, \rho, T$ -данных в регулярной области, сингулярную масштабную часть  $p_{\text{scal}}$  [14] для критической области и переходную (кроссоверную) функцию

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

где  $t = T/T_c$ ,  $\omega = \rho/\rho_c$ ,  $\omega_t = \rho/\rho_t$ ,  $\rho_t$  — плотность жидкости в тройной точке,  $\tau = t - 1$ ,  $\Delta\rho = \omega - 1$  — относительные «расстояния» от критической точки;  $\lambda$  и  $\mu$  — подгоночные константы, определяющие область влияния  $p_{\text{scal}}$ ,  $\operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|)$  — функция ошибок Лапласа, которая вычислялась с помощью ряда. Функция  $Y$  действует во всей области состояний. Ноль функции  $Y$ , кроме  $\omega = 0$ , находится также и при  $\omega = \omega_t$ , что позволяет более эффективно гасить влияние  $p_{\text{scal}}$  при больших плотностях. Член  $p_{\text{reg}}/p_c$  в (1) играет роль неасимптотической добавки в окрестности критической точки. Функция  $Y$  в данной форме успешно применялась ранее в [15–17].

Форма  $p_{\text{reg}}$  с 19 константами из [7], взятая здесь за основу, имеет вид:

$$p_{\text{reg}} / p_c = \frac{\omega t}{z_c} \left\{ 1 + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 + + E\omega^4 + A_{13}\omega^5 / t + [G\omega^2 + H\omega^4] e^{-\omega^2} \right\}. \quad (3)$$

В уравнении (3)

$$B = A_1 - A_2 / t - A_3 / t^2 - A_4 / t^3 - A_5 / t^4,$$

$$C = A_6 + A_7 / t + A_8 / t^2,$$

$$D = A_9 + A_{10} / t, E = A_{11} + A_{12} / t,$$

$$G = A_{14} / t^3 + A_{15} / t^4 + A_{16} / t^5,$$

$$H = A_{17} / t^3 + A_{18} / t^4 + A_{19} / t^5.$$

Константы  $A_9$ ,  $A_{11}$  и  $A_{13}$  вычислялись по формулам, следующим из условий в критической точке:

$$(p_{\text{reg}}(p_c, T_c))^{calc} = p_c^{exp},$$

$$\left[ \frac{\partial(p_{\text{reg}} / p_c)}{\partial \omega} \right]_{T_c, p_c}^{calc} = 0,$$

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

и по значениям остальных  $A_i$ , получаемых при аппроксимации массива  $p, \rho, T$ -данных:

$$A_9 = 15z_c - 10 - 6r_1 - 3r_2 - A_{10} - (8r_3 + r_4)e^{-1},$$

$$A_{11} = 6z_c - 5 - 4r_1 - 3r_2 - 2A_9 - 2A_{10} - A_{12} - (5r_3 + 3r_4)e^{-1}, \quad (5)$$

$$A_{13} = 4 - 5z_c + 3r_1 + 2r_2 + A_9 + A_{10} + (4r_3 + 2r_4)e^{-1},$$

где  $r_1 = A_1 - A_2 - A_3 - A_4 - A_5,$

$$r_2 = A_6 + A_7 + A_8,$$

$$r_3 = A_{14} + A_{15} + A_{16},$$

$$r_4 = A_{17} + A_{18} + A_{19}.$$

Отметим, что константы  $A_i$  УС Бендера для метана, приведенные в [7], получены подгонкой всех 19 констант при аппроксимации  $p, \rho, T$ -данных и данных по второму вириальному коэффициенту без учета условий (4), поэтому их значения отличаются от величин  $A_i$  в данной работе.

Асимметричная сингулярная (масштабная) часть  $p_{\text{scal}}$  в (1) содержит подгоночные константы  $q, k, M-a_p, C_s, b, a_p$  и величины  $p_c, \rho_c, T_c$  [14]:

$$\begin{aligned} p_{\text{scal}} / p_c &= 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta \rho | \Delta \rho |^{\delta-1} \times \\ &\times [1 + \delta \cdot \Delta \rho / (1 + \delta)] + (k\tau + q_p | \Delta \rho |^{1/\beta})^\gamma \times \\ &\times (\Delta \rho + \Delta \rho^2) - k \int_0^{\Delta \rho} x(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma dx + \quad (6) \\ &+ C_s t^{2-\alpha} / (2 - \alpha) + (M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} \tau + \\ &+ C_1 \tau^2 / 2 - b (M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} h_1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_1 &= -k(q_p - q)^\gamma \Delta \rho | \Delta \rho |^{\delta-1} + \\ &+ k(\tau + q_p | \Delta \rho |^{1/\beta})^\gamma \Delta \rho, \end{aligned}$$

В  $p_{\text{scal}}$  (6) вместо точного вида членов

$$-k \int_0^{\Delta \rho} x(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma dx + C_s \tau^{2-\alpha} / (2 - \alpha)$$

для удобства аппроксимации использовалось выражение

$$-k | \tau |^{\gamma-1} \Delta \rho^2 \left( \tau / 2 + \gamma \beta (1 + 2\beta)^{-1} q_p | \Delta \rho |^{1/\beta} \right),$$

которое получается при разложении подынтегральной скобки  $(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma$  с точностью до членов первого порядка ввиду  $\gamma \approx 1$  и последующего интегрирования. Для расчета поведения  $C_v, C_p$  в критической области по производным от  $p_{\text{scal}}$  по температуре следует пользоваться выражением (6), содержащим этот интеграл (а не его разложение). В (6)  $k$  есть коэффициент сжимаемости в асимптотической зависимости  $p_c K_T = \tau^{-\gamma} / k$  на критической изохоре. Величина  $q$  в (6) является коэффициентом пограничной кривой (бинодали) в асимметричной форме  $\Delta \rho_{\text{bin}} = \pm (-\tau/q)^\beta + B_1(-\tau)^{1-\alpha}$ ,  $B_1 = -bk \cdot 2.5314112\gamma\beta / q^{2\beta}$ ,  $q_p = 4.0015q$  [14]. Значения  $q = 0.191519$ ,  $B_1 = -0.60439$  получены аппроксимацией экспериментальной бинодали  $\text{CH}_4$  [18]. Критические показатели  $\gamma, \beta, \alpha$  и  $\delta = (\gamma + \beta) / \beta$ , их теоретические значения  $\beta = 0.3255, \gamma = 1.239, \alpha = 0.11$  взяты для трехмерной модели Изинга [19].  $C_s = k\beta\gamma V(\alpha - 1, 2\beta) / q_p^{2\beta}$ ,  $V(\alpha - 1, 2\beta) = 2.6396$  (при данных  $\alpha, \beta$ ) — бета-функция Эйлера [20],  $\alpha$  — индекс теплоемкости в зависимости  $C_v(\tau)$  на критической изохоре  $\rho = \rho_c, M - a_p = s_c T_c / p_c - a_p, s_c$  — значение критической энтропии на единицу объема,  $a_p$  — константа преобразований Покровского [21]. Коэффициент асимметрии  $b$  в УС (6) связан с асимметричным членом в выражении для бинодали ( $bk = -0.2018609$ ) и зависит от значения  $k$ , получаемого при аппроксимации всего массива  $p, \rho, T$ -данных.

### Экспериментальные $p, \rho, T$ -данные и константы уравнения состояния

Коэффициенты комбинированного УС получены аппроксимацией экспериментальных  $p, \rho, T$ -данных  $\text{CH}_4$  в интервалах их измерений ( $0 < \rho/\rho_c < 2.7$ ,  $100\text{ K} < T < 520\text{ K}$ ,  $0 < p \leq 30\text{ МПа}$ ). Аппроксимационный  $p, \rho, T$ -массив (677 точек) для  $\text{CH}_4$  сформирован из  $p, \rho, T$ -данных [18, 22–24], полученных одним методом измерения плотности в широкой области состояний  $\text{CH}_4$ . Эти данные, по нашему мнению, являются наиболее точными и согласованными (обзор  $p, \rho, T$ -данных приведен в [6]). К сожалению,  $p, \rho, T$ -данные [24] малочисленны и разрежены в широкой окрестности критической точки. Параметры критической и тройной точек для  $\text{CH}_4$  взяты из [6]:  $T_c = 190.564\text{ K}$ ,  $\rho_c = 162.66\text{ кг/м}^3$ ,  $p_c = 4.5992\text{ МПа}$  (как близкие к экспериментальным из [18, 24]),  $z_c = p_c/(\rho_c RT_c) = 0.2862887$ ,  $T_t = 90.6941\text{ K}$ ,  $\rho_t = 451.48\text{ кг/м}^3$ ,  $\omega_t = \rho_t/\rho_c = 2.775706$  (здесь и далее нижний индекс «с» означает критическое значение, индекс «t» — значение в тройной точке).

Константы КУС (1) приведены в таблице 1 в сравнении с константами регулярного УС из работы [7]. Большинство констант  $p_{\text{рег}}$  из (3) являются близкими или совпадают с константами УС [7]. Различия связаны с учетом условий (4, 5), наличием в (1) масштабной части  $p_{\text{scal}}$  и со структурой квадратичного функционала для минимизации отклонений давления, примененного в данной работе по сравнению с [7]. Из-за недостатка экспериментальных изотерм в критической области параметр  $\lambda$  в кроссоверной функции  $Y$ , отвечающий за температурный интервал влияния масштабных законов и определяемый по  $p, \rho, T$ -данным, оказался меньше, чем величина  $\lambda$ , необходимая для корректного описания околокритической изохоры  $C_v$ . Константа  $A_{19} = -0.252457215$ , определенная по  $p, \rho, T$ -данным, применялась для расчета  $p_{\text{рег}}$  и производных от  $p_{\text{рег}}$ , однако для корректного расчета  $C_v$  на ветви жидкости бинадали величина  $A_{19} = -0.269914830$  была определена по экспериментальному значению  $C_v$  [25] на этой ветви при  $T = 100\text{ K}$  и применялась только для расчетов регулярной части  $C_v$ . Как показали расчеты, вклад члена с  $A_{19}$  в  $C_v$  становится заметным при  $\rho > 370\text{ кг/м}^3$  и  $T < 140\text{ K}$ , в других областях этот член и его производные малы. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации  $p, \rho, T$ -данных  $\text{CH}_4$  по давлению  $\sigma_p = 0.79\%$ , среднее абсолютное отклонение (AAD)  $p_{\text{calc}}$  от  $p_{\text{exp}}$   $0.42\%$ , AAD по плотности —  $0.77\%$ , при этом принималось, что значения  $T_{\text{exp}}$ ,  $\rho_{\text{exp}}$  не содержат погрешностей. Отклонения  $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}}$ , которые оценивались по линейным отклонениям давления  $\Delta p$  согласно формуле  $(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}} = (\Delta p/p)/[(\rho/p)(\partial p/\partial \rho)_T]$ , не превышают  $0.1\%$  в области жидкости  $1.5 < \omega < 2.8$ , при  $\omega < 1$  — до  $1\%$ , в критической области

при  $\omega \sim 1$  возрастают до  $5\%$  из-за малости производной  $(\partial p/\partial \rho)_T$ . Расчет давления по константам регулярного УС Бендера [7] (см. таблицу 1), в котором не выполняются условия (4) и все 19 констант УС [7] являются подгоночными, показал, что в области жидкости расчетные давления  $p_{\text{calc}}$  на изотермах  $100$ – $140\text{ K}$  отклоняются от  $p_{\text{exp}}$  до  $100\%$  при малых  $p_{\text{exp}}$ , а AAD по давлению достигает  $8.4\%$

### Расчет теплоемкостей $C_v$ , $C_p$ и скорости звука $W$

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

$$C_v = C_{v,\text{reg}} - z_c \text{Rt} \left\{ \int_0^{\omega_1} Y \left[ \frac{\partial^2(\Delta p_{sr})}{\partial t^2} \right]_{\omega} \times \right. \\ \times \omega^{-2} d\omega + 2 \int_0^{\omega_1} \left[ \frac{\partial(\Delta p_{sr})}{\partial t} \right]_{\omega} (\partial Y / \partial t)_{\omega} \times \\ \left. \times \omega^{-2} d\omega + \int_0^{\omega_1} (\Delta p_{sr}) (\partial^2 Y / \partial t^2)_{\omega} \omega^{-2} d\omega \right\}, \quad (7)$$

где  $\Delta p_{sr} = (p_{\text{scal}} - p_{\text{рег}}) / p_c$ ,  $\omega_1$  есть заданное значение  $\omega$  на верхнем пределе при интегрировании по  $\omega$ ,  $\partial Y/\partial t$ ,  $\partial^2 Y/\partial t^2$  от  $Y$  (2) имеют явный вид и не содержат интегралов. Интегралы в (7) не выражаются в элементарных функциях (за исключением регулярной части теплоемкости  $C_{v,\text{рег}}$ ) и считались численно. Регулярный вклад  $C_{v,\text{рег}}$  в (7) рассчитывался с учетом значений  $A_3, A_4, A_5, A_8, A_{14}, A_{15}, A_{16}, A_{17}, A_{18}$  и  $A_{19}^b$  (см. таблицу 1) по выражению:

$$C_{v,\text{рег}} = C_v^{\text{id}} - \text{Rt} / t^3 \times \\ \times \left\{ (-2A_3 - 6A_4 / t - 12A_5 / t^2) \omega + A_8 \omega^2 - \right. \\ - (6A_{14} / t + 12A_{15} / t^2 + 20A_{16} / t^3) \times \\ \times e^{-\omega^2} / 2 - (6A_{17} / t + 12A_{18} / t^2 + \\ + 20A_{19} / t^3) (\omega^2 + 1) e^{-\omega^2} / 2 + \\ + 3(A_{14} + A_{17}) / t + 6(A_{15} + A_{18}) / t^2 \\ \left. + 10(A_{16} + A_{19}) / t^3 \right\}, \quad (8)$$

где  $C_v^{\text{id}}$  — вклад теплоемкости разреженного газа, который для  $\text{CH}_4$  вычислялся по интерполяционной формуле [6].

Таблица 1. Константы комбинированного уравнения состояния (1)

Константы	Регулярное УС (3)	УС Бендера [7]
$A_1$	0.55104457	0.55104457
$A_2$	1.50480587	1.50480587
$A_3$	-0.24026687	-0.24026687
$A_4$	0.51991547	0.52042250
$A_5$	-0.08055833	-0.08055833
$A_6$	0.11590331	0.129375740
$A_7$	-0.10888514	-0.10932413
$A_8$	0.29251222	0.29241625
$A_9$	0.13150041 –расчет по (5)	0.10604835
$A_{10}$	-0.037539896	-0.00261980
$A_{11}$	0.03372831 –расчет по (5)	0.038262988
$A_{12}$	-0.154455451	-0.16899818
$A_{13}$	0.05555033 –расчет по (5)	0.056551167
$A_{14}$	0.4522700	0.45227466
$A_{15}$	-0.5204300	-0.51483472
$A_{16}$	0.11012334	0.11012346
$A_{17}$	-0.71519943	-0.72248008
$A_{18}$	1.22695012	1.20824752
$A_{19}^a$	-0.25245722 <sup>a</sup>	-0.26491483
$A_{19}^b$	-0.26991483 <sup>b</sup>	-
	Масштабное УС (6)	
$M-a_p$	6.25075551	-
$q$	0.191519	-
$k$	11.578	-
$C_1$	-10.50	-
$a_p$	0.26	-
$b$	-0.2018609/ $k$	-
	Кроссоверная функция $Y(2)$	
$\lambda^a$	230.528 <sup>a</sup>	-
$\lambda^b$	750.530 <sup>b</sup>	-
$\mu$	28.57	-
$\omega_t$	2.775606	-
AAD <sub>p</sub>	0.42%	8.4%

<sup>a</sup> — значения  $A_{19}$  и  $\lambda$  для расчета давления и производных от давления;

<sup>b</sup> — значения  $A_{19}$  для расчета регулярной части теплоемкости  $C_{v,reg}$ ,  $\lambda$  — для расчета  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$ .

Температурные производные от  $p_{scal}$ , входящие в (7), содержат интегралы по плотности, которые при вычислении заменялись быстросходящимися рядами, имеющими разную форму при  $\tau < 0$  и  $\tau > 0$  [17].

При расчете  $C_v$  по (7) в области жидкого состояния ( $\omega_1 > 1.5$ ) было обнаружено недостаточно быстрое убывание вкладов в  $C_v$  от интегралов в (7), содержащих  $\Delta p_{sr}$ ,  $\partial(\Delta p_{sr}) / \partial t$ , которые дают некоторый остаток при прохождении критической области вдоль околоскритических изотерм при численном интегрировании по  $\omega$  от нуля до заданного значения  $\omega_1$ . Поэтому применялись процедуры «обрезания» сингулярного вклада в  $C_v$  при расчетах вдоль изохор в области состояний жидкости для температур, близких к  $T_c$ , которые подробно описаны в [12].

Вычисление  $C_p$  проводилось в согласии с общей формулой термодинамики:

$$C_p = C_v + z_c R t \omega^{-2} \frac{[\partial(p/p_c) / \partial t]_{\omega}^2}{[\partial(p/p_c) / \partial \omega]_t}, \quad (9)$$

где

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

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

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

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

где

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

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

$$Cp3 = (\omega / z_c) \{ 1 + (B + tdB / dt) \omega + \\ + (A_6 - A_8 / t^2) \omega^2 + A_9 \omega^3 + A_{11} \omega^4 + \\ + (G + tdG / dt) \omega^2 + \\ + (H + tdH / dt) \omega^4 \} \exp(-\omega^2),$$

$$Cp4 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \left[ (1 - \omega / \omega_t) / (1 - 1/\omega_t) \right]^2 \times \\ \times \left[ (1 - 2\omega / \omega_t) (1 - \omega / \omega_t)^{-1} - 2\mu\omega(\Delta\rho) \right] \times \\ \times e^{-\mu(\Delta\rho)^2} (\Delta p_{sr}),$$

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

$$Cp6 = \left[ \partial(p_{\text{рег}} / p_c) / \partial \omega_t \right] = tz_c^{-1} \{ 1 + 2B\omega + \\ + 3C\omega^2 + 4D\omega^3 + 5E\omega^4 + 6A_{13}\omega^5 / t + \\ + [3G\omega^2 + 5H\omega^4 - 2\omega(G\omega^3 + H\omega^5)] e^{-\omega^2} \}.$$

Равновесная адиабатическая скорость звука  $W$  рассчитана по стандартной формуле:

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

Экспериментальные и табличные данные по  $C_p$ ,  $C_v$  [1–4, 6, 25–29] и скорости звука  $W$  [30–34] для  $\text{CH}_4$  на изохорах и изобарах привлекались в этой работе только для сравнения с расчетными значениями  $C_v$ , по формулам (7)–(10). Исключение составляет использование аппроксимационной формулы для расчета  $C_{v,\text{id}}$  и одного значения  $C_{v,\text{liq}}$  (100 К) [25] на ветви жидкости бинодали для определения константы  $A_{19}$  при расчете  $C_{v,\text{рег}}$  (8).

### Обсуждение результатов расчета модельных кривых $C_p$ , $C_v$ и $W$

На рис. 1 представлено сравнение рассчитанных по (7) значений  $C_v$  (кривая 1) на околоритической изохоре, с экспериментальными данными [25] в критической области и с данными [26], где получены подробные значения  $C_v$  вблизи  $T_c$  при  $\rho \sim \rho_c$ . Величины  $\tau = (T - T_c) / T_c$  рассчитаны с учетом значения  $T_c$ , принятого в этой работе. Модельные кривые 2 и 3 (рис. 1) рассчитаны вдоль экспериментальных изохор в газовой области ( $\rho = 128.0 \text{ кг/м}^3$ ) и области жидкости ( $\rho = 230.0 \text{ кг/м}^3$ ). Модельная кривая 1 хорошо согласуется с данными [25, 26] во всей области значений  $\tau$ , но кривые 2 и 3 на далеких от  $\rho_c$  изохорах, где масштабный вклад в  $C_v$  мал, при  $\tau < 0.05$  идут ниже экспериментальных значений, что связано с поведением регулярной части  $C_{v,\text{рег}}$  (8). Сравнение с работой [12] (тонкие линии) показывает, что на изохорах 2 и 3 поведение  $C_v$  с учетом регулярной части КУС [12] лучше соответствует эксперименту, чем поведение  $C_v$ , рассчитанное по (8) с коэффициентами  $p_{\text{рег}}$  (жирные линии) или для регулярной модели УС Бендера [7] (пунктирные линии).

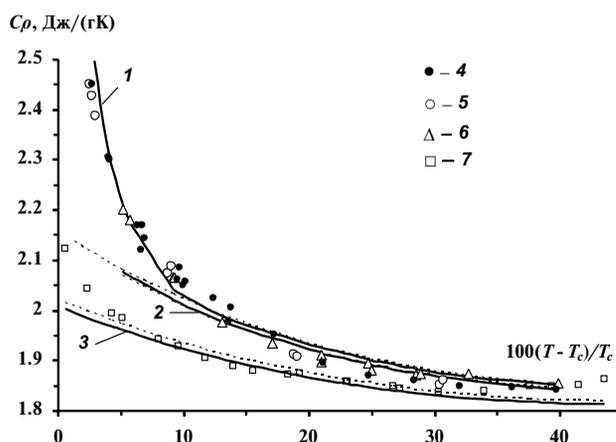
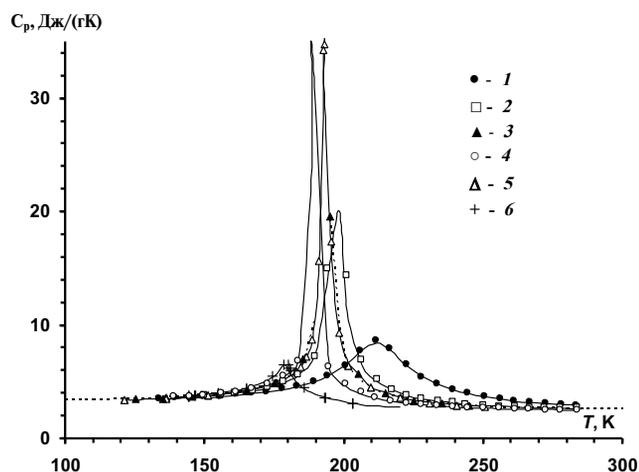


Рис. 1. Теплоемкость  $C_v$  на изохорах вблизи и вдали от  $\rho_c = 162.66 \text{ кг/м}^3$ . Расчетные жирные кривые: 1 – 160.7, 2 – 128.0, 3 – 230.0  $\text{кг/м}^3$ . При расчете  $\tau$  принято  $T_c = 190.564 \text{ К}$ . Тонкие линии – расчет по модели КУС [12], пунктирные линии – расчет по модели УС Бендера [7]. Эксперимент: 4 –  $\rho = 163.0 \text{ кг/м}^3$  [25]; 5 –  $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$  [26]; 6 – 128.0, 7 – 230.0  $\text{кг/м}^3$  [25].

Результаты расчета  $C_p$  (9) на изобарах в критической области (рис.2) показывают хорошее совпадение модельных кривых  $C_p$  (9) с экспериментальными данными [27, 29], которые не использовались при нахождении коэффициентов КУС (1), и с табличными данными [6], которые рассчитаны по УС-SetW. Для набора констант  $A_i$  регулярного УС Бендера [7] (см. таблицу 1) рассчитать поведение  $C_p$  и скорость звука  $W$  в крити-

ческой области невозможно из-за невыполнения условий (4), поскольку производная  $(\partial p_{\text{рег}}/\partial \rho)|_T < 0$  в реальной критической точке метана.

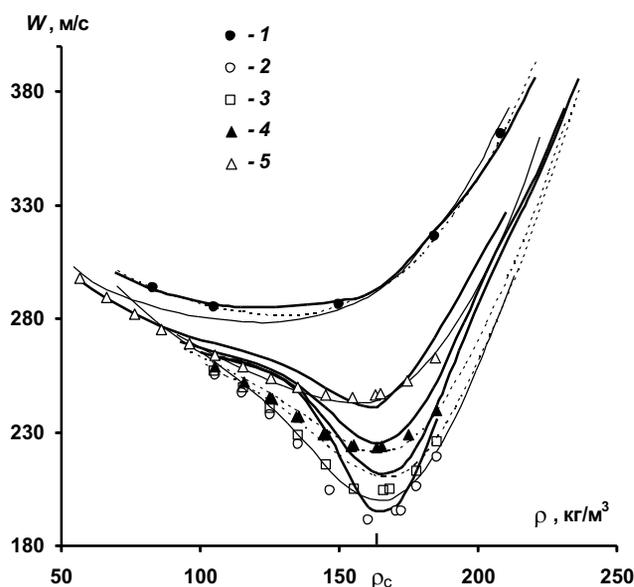


**Рис. 2.** Теплоемкость  $C_p$  на изобарах в критической области. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по (9), пунктирная линия — расчет по многоконстантному УС-SetW [6] при  $p = 5$  МПа. Эксперимент: 1 — 8.274, 2 — 5.516, 3 — 5.00, 4 — 4.30 МПа, [27]; 5 — 5.00, 6 — 3.20 МПа [29].

В критической области поведение кривых  $W_{\text{calc}}$  (10) по нашей модели в зависимости от плотности на изотермах, близких к  $T_c$ , показано на рис. 3 (жирные линии) в хорошем соответствии с экспериментальными данными [30, 33] и кривыми УС-SetW [6] (штриховые линии). Более крутое падение расчетных кривых  $W_{\text{calc}}$  (10) к минимальным значениям при  $\rho_c$  по сравнению с экспериментальными кривыми в газовой области  $120 \text{ кг/м}^3 < \rho < \rho_c$  при  $T \sim T_c$ , вероятно, связано с малочисленностью  $p, \rho, T$ -данных в этой области. Вследствие этого температурная область перехода к масштабным законам для производных давления, регулируемая коэффициентом  $\lambda^a$  в  $Y$  (2), — более узкая, чем при величине  $\lambda^b$  для расчета  $C_p, W$ .

Тонкими линиями на рис. 3 для изотерм 200.16 К, 193.05 К, 190.86 К показано поведение кривых  $W_{\text{calc}}$  по кроссоверной модели УС (8 регулярных и 4 масштабных подгоночных коэффициента) [35] в критической области при  $90 \text{ кг/м}^3 < \rho < 230 \text{ кг/м}^3$ . Вне этого интервала заметны растущие отклонения расчетных кривых [35] от значений  $W_{\text{exp}}$ .

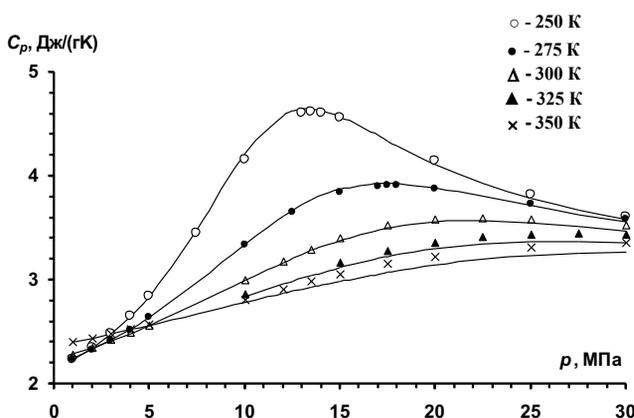
В регулярной области состояний при  $p$  от 1 до 30 МПа расчеты  $C_p$  по (9) показали совпадение с экспериментальными данными [1, 2, 3, 27, 29] (общий массив данных — 220 точек) в пределах от  $-2\%$  до  $2\%$  в интервале температур от 100 К до 400 К. В критической области отклонения расчетных  $C_p$  (9) от табличных значений [6] на изобаре 5 МПа достигают  $\pm 5\%$ , что объясняется наличием в КУС (1) масштабной части  $p_{\text{scal}}$



**Рис. 3.** Скорость звука  $W$  на изотермах вблизи  $T_c$  в зависимости от плотности. Жирные линии — расчет по (10), тонкие линии (200.16 К, 193.05 К, 190.86 К) — расчет по кроссоверному УС [35], штриховые (200.16 К, 191.46 К, 190.86 К) — расчет по УС SetW [6]. Эксперимент: 1 — 200.16 К [30]; 2 — 190.63 К, 3 — 190.86 К, 4 — 191.46 К, 5 — 193.05 К [33].

в отличие от регулярного УС-SetW [6], в котором не соблюдены критические условия (4).

На рис. 4 представлены  $C_p$ -данные в зависимости от давления [1] (символы) на изотермах вдали от  $T_c$  в регулярной области состояния. Модельные кривые  $C_p$  (9) (линии) хорошо аппроксимируют поведение экспериментальных кривых, максимальная погрешность описания —  $2.5\%$ .



**Рис. 4.** Поведение расчетных кривых  $C_p$  (9) (линии) на изотермах в сравнении с экспериментом [1] (символы) в зависимости от давления в регулярной области состояния метана.

Поведение расчетных кривых  $C_v$  и  $W$  вдоль ветвей пограничной кривой «жидкость — пар» (бинодали) является важной характеристикой пригодности модели КУС (1) в регулярной области состояний. На рис. 5 дано сравнение поведения модельных кривых  $C_v$  (7) (жирные линии) на бинодали вдоль ветви газа и жидкости с табличными данными [6] (тонкие линии) и [4] (пунктирные линии). Экспериментальные данные  $C_v$  на бинодали имеются только для ветви жидкости (кружки) [25]. При расчете  $C_{v,reg}$  (8) применен коэффициент  $A_{19} = -0.269914830$ , определенный по экспериментальному значению  $C_v$  при 100 К [25]. Максимальное отклонение значений  $C_v$  (7) на ветви жидкости в интервале  $110 \text{ К} < T < 140 \text{ К}$  от кривой [6] (тонкая линия) не превышает 5%, что находится в пределах погрешности данных [25]. Кривые  $C_v$  на газовой ветви бинодали, рассчитанные по регулярным УС [4] и УС-SetW [6], в регулярной области лежат близко к модельной кривой  $C_v$  (7), которая в критической области ввиду учета масштабного вклада, по нашему мнению, лучше отражает реальное поведение  $C_v$ . Штриховые линии на рис. 5 показывают поведение  $C_v$  вдоль ветвей жидкости и газа, рассчитанное с помощью коэффициентов регулярного УС Бендера [7], причем штриховая кривая вдоль ветви газа совпадает во всем интервале температур с модельной кривой  $C_v$  (7), за исключением критической области.

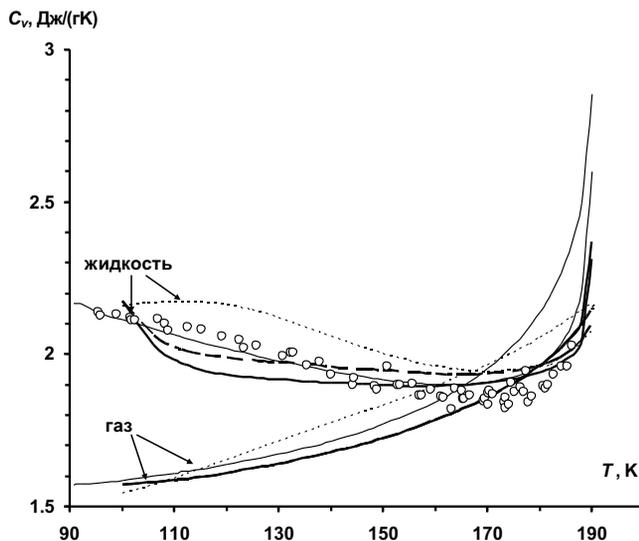


Рис. 5. Поведение  $C_v$  на ветвях бинодали: эксперимент (кружки) — [25]; жирные линии (7) — данная работа, тонкие линии — УС SetW [6]; пунктирные линии — табличные данные [4]. Штриховые линии — расчет  $C_v$  с использованием констант регулярного УС Бендера [7].

Для оценки пригодности применяемой модели уравнения состояния проведены расчеты

скорости звука, которая является наиболее чувствительным свойством по сравнению с другими экспериментальными данными. Скорости звука  $W_{calc}$ , рассчитанные по (10) вдоль газовой ветви и ветви жидкости пограничной кривой (рис. 6, жирные линии), показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными [31, 33] и со справочными данными [6] (тонкие линии). В критической области на ветви газа имеется отличие  $W_{calc}$ , связанное с более узкой областью перехода к теоретическим зависимостям по скейлингу. Отклонения модельных кривых  $W_{calc}$  (10) от справочных данных [6] меньше 1% в регулярной области поведения и достигают 10% в критической области. Отметим, что данные по скорости звука не привлекались для получения коэффициентов КУС (1).

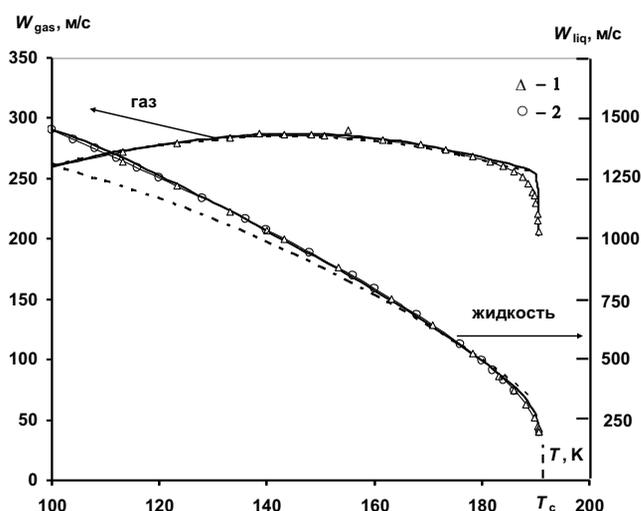
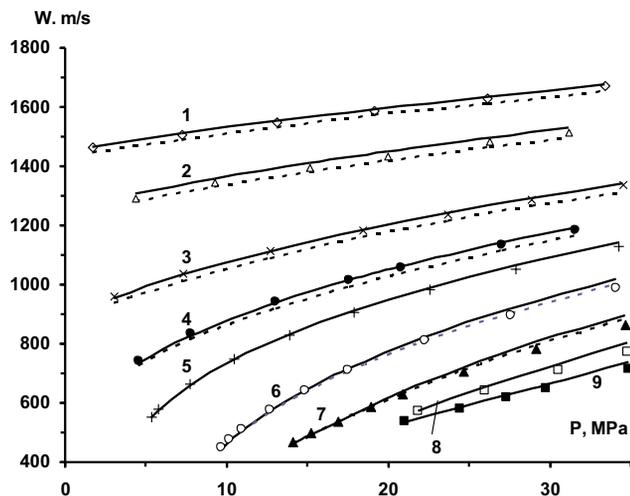


Рис. 6. Скорость звука  $W$  вдоль бинодали. Кривые: жирные — расчет по (10), данная работа, тонкие — УС SetW [6], штриховые — табличные данные [4]. Эксперимент: 1 — [33], 2 — [31].

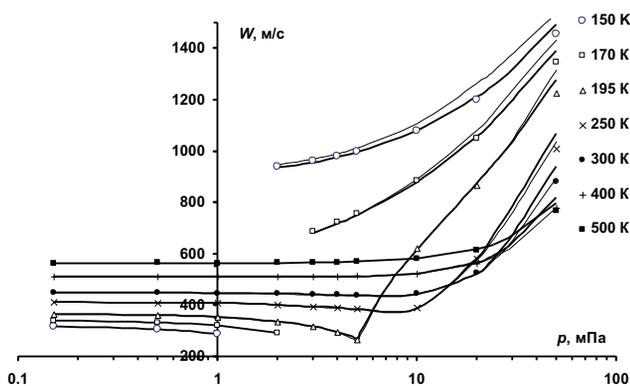
Поведение модельных кривых  $W(p)$ , рассчитанных по (10) вдоль изотерм в регулярной области состояния, показано на рис. 7 в сравнении с экспериментальными данными Straty [31], измеренными в широком интервале температур от 100 К до 300 К и давлений до 35 МПа. Модельные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными кривыми, отклонения расчетных значений  $W_{calc}$  от данных  $W_{exp}$  [31] менее 1%, на изотермах 240–300 К — не более 3.5%. Пунктирные линии (рис. 7) рассчитаны по регулярному УС Бендера [7], которые хорошо соответствуют сплошным линиям, но расположены немного ниже в пределах экспериментальной погрешности. Сравнение расчета  $W$  по УС [7] с модельными кривыми (10) показывает, что вклад в  $W_{calc}$  от масштабной части КУС (1) мал

в регулярной области, а их различие объясняется разными коэффициентами регулярной части  $p_{\text{рег}}$  КУС (1) и УС Бендера [7] (см. таблицу 1).



**Рис. 7.** Скорость звука  $W$  на изотермах в регулярной области состояний метана,  $T = 100$  (1), 120 (2), 150 (3), 170 (4), 184 (5), 210 (6), 240 (7), 270 (8), 300 К (9). Символы — эксперимент [31]; сплошные линии — расчет по (10), данная работа; пунктирные линии — расчет по коэффициентам регулярного УС Бендера [7].

Как показали расчеты  $W_{\text{calc}}$  вдоль изотерм (рис. 8), в области экстраполяции от 30 МПа до 50 МПа значения  $W_{\text{calc}}$  (50 МПа) от 2.5 % до 5% выше табличных данных  $W$ , рассчитанных по многоконстантному УС [6]. В остальных областях состояний  $W_{\text{calc}}$  находятся в превосходном согласии с табличными величинами. На рис. 8 для сравнения показаны тонкими линиями зависимости  $W(p)$ , аналогично рассчитанные по модели КУС с регулярной частью, содержащей 13 подгоночных констант [12].



**Рис. 8.** Скорость звука  $W$  на изотермах в регулярной области состояния метана до 50 МПа. Символы — табличные данные [6], жирные линии — соответствующие изотермы, рассчитанные по (10). Тонкие кривые — расчет  $W$  по модели КУС [12].

Предложено комбинированное УС в явной форме, включающее 19-константное УС Бендера для регулярной области и масштабное 6-константное УС для критической области, с помощью которого получено описание термических и калорических свойств  $\text{CH}_4$ . Описание  $p, \rho, T$ -данных получено в однофазной области газо- и жидкого состояний в интервалах до 50 МПа и от 100 К до 520 К с  $\sigma_p \sim 0.8\%$ . Рассчитаны теплоемкости  $C_v, C_p$  и скорость звука  $W$  в широком диапазоне параметров однофазного состояния, включая критическую область, с использованием коэффициентов комбинированного УС. Расчетные величины  $C_v$  показывают хорошее согласие с экспериментальными данными по  $C_v$  у разных авторов с отклонениями в пределах до 5% в регулярной области состояния и до 8–10% в критической области. 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 вне критической области. Показано, что расчетные  $C_v, C_p$  и  $W$  по регулярному УС Бендера [7] и по комбинированному УС (1) близки или совпадают в регулярной области поведения. В критической области, в отличие от УС [7] для регулярной части  $p_{\text{рег}}$ , в КУС (1) в форме УС Бендера точно выполняются три условия (4) в критической точке, что позволяет использовать  $p_{\text{рег}}$  в качестве неасимптотической добавки к масштабным зависимостям в критической области.

Для расчета сингулярного поведения  $C_v, C_p$  и  $W$  в критической области применялись критические индексы, теоретически рассчитанные для трехмерной модели Изинга. Сравнение расчетного поведения  $W$  по комбинированному УС (1) с расчетами по кроссоверной модели УС для  $\text{CH}_4$  [35] показывает расхождение расчетных кривых по обеим моделям и с экспериментом в критической области не более 5%. По сравнению с нашим КУС кроссоверные УС [11, 35] пригодны в ограниченной области вокруг критической точки и неудобны для практических расчетов из-за неявной формы производных от давления и кроссоверной функции.

По нашему мнению, регулярная часть с 19 константами в форме УС Бендера позволяет точнее рассчитывать  $C_v, C_p$  и  $W$  в области состояний жидкости до 50 МПа, чем предложенная ранее нами новая форма  $p_{\text{рег}}$  [12] с 13 константами в КУС (1), однако в околоскритической области состояний  $p_{\text{рег}}$  [12] позволяет более точно описать поведение  $C_v$ .

Комбинированное УС в явной форме с относительно небольшим числом подгоночных констант позволяет проще рассчитывать термодинамические свойства  $\text{CH}_4$  в разных областях состояния на уровне погрешности эксперимента.

Данные по  $C_v$ ,  $C_p$  и  $W$  не привлекались для получения подгоночных коэффициентов для данной модели УС. Поэтому применение предлагаемого способа для расчетов теплофизических свойств других жидкостей требует меньше данных и является более практичным.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 601. doi:10.1006/jcht.2000.0740
2. Syed T.H., Hughes T.J., Marsh K.N., May E.F. // J. of Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. No. 12. P. 3573. Dx. doi.org/10.1021/je300762m
3. Xiong Xiao, Al Ghafri Saif Z.S., Rowland D. et al. // Fuel. 2021. V. 296. 120668. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120668
4. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства метана. ГСССД. Серия: Монографии. М.: «Изд. стандартов», 1979. 348 с.
5. Friend Daniel G., Ely James F. and Ingham Hepburn // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 18. No. 2. P. 583.
6. Setzmann U., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. No. 6. P. 1061.
7. Sievers U. and Schulz S. // Fluid Phase Equilib. 1980. V. 5. P. 35. https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80042-2
8. Bender E. // Amer. Soc. Mech. Engrs. New York: 1970. P. 227.
9. Bender E. // Cryogenics. 1975. V. 15. P. 667.
10. Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 252. P. 57.
11. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б. // Химия и химическая промышленность. 2010. № 3. С. 52.
12. Безверхий П.П., Дутова О.С. // Теплофиз. и аэромехан. 2023. Т. 30. № 1. С. 147.
13. Meshalkin A.B., Dutova O. S. // J. of Phys.: Conference Series. 2020. V. 1677. 012171. doi:10.1088/1742-6596/1677/1/012171.
14. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 2 (8). С. 311.
15. Bezverkhii P.P., Martynets V.G., Kaplun A.B. et al. // Int. J. of Thermophys. 2020. V. 41: 2. https://doi.org/10.1007/s10765-019-2576-3.
16. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б. et al. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 706.
17. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б. et al. // Там же. 2017. Т. 55. № 5. С. 716.
18. Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 739. https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90108-4
19. Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. 026125.
20. Градитейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962. 1097 с.
21. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: «Наука», 1982. 382 с.
22. Haendel G., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 685. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80076-X
23. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. // Ibid. 2001. V. 33. P. 251. https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0711
24. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1986. V. 18. P. 1103. https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90158-8
25. Younglove B.A. // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1974. V. 78A. № 3. P. 401.
26. Анисимов М.А., Бекетов В.Г., Воронов В.П. и др. Теплофизические свойства веществ и материалов. М: «Изд-во стандартов», 1982. Вып. 16. С. 124–135.
27. Jones M.L.; Mage D.T.; Faulkner R.C. et al. // Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1963. V. 59. No. 44. P. 52.
28. Roder H.M. // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1976. V. 80A. No. 5–6. P. 739.
29. Kasteren H.G., Zeldenrust H. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979. V. 18. No. 4. P. 339.
30. Sivaraman A., Gammon B.E. // Gas Research Institute Report. 1986. No. 86-0043.
31. Straty G.C. // Cryogenics. 1974. V. 14. P. 367.
32. Ewing M.B., Goodwin A.R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. No. 12. P. 1257. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80266-6
33. Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 203. http://dx.doi.org/10.1063/1.431952
34. Trusler J.P.M., Zarari M. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. No. 9. P. 973. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80008-4
35. Kurumov D.S., Olchowoy G.A., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. No. 1. P. 73.