

УДК 536.71

МЕТОД ОПИСАНИЯ ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПЕРФТОРОКТАНА НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО КРИТИЧЕСКОЙ

© 2024 г. С.В. Рыков^{а, *}, И.В. Кудрявцева^а^аНациональный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург 197101, Россия

*E-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023

После доработки 29.08.2023

Принята к публикации 04.09.2023

Разработана новая модель линии фазового равновесия (ЛФР) перфтороктана (C_8F_{18}), в основе которой лежат уравнение Клапейрона – Клаузиуса и соотношения теории ренормализационной группы (РГ). В отличие от известных ЛФР, при описании плотности насыщенного жидкости, ρ^+ , плотности насыщенного пара, ρ^- , и давления насыщенного пара, p_s , перфтороктана использована система взаимосогласованных уравнений (СВУ): $p_s = p_s(T)$, $\rho^+ = \rho^+(T)$, $\rho^- = \rho^-(T)$, теплоты парообразования $r = r(T)$ и «кажушейся» теплоты парообразования, $r^* = r / (1 - \rho^- / \rho^+)$, которые имеют ряд общих параметров: критические индексы, критические параметры и коэффициенты среднего диаметра, $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ , рассчитанные в рамках современной теории РГ для асимметричных систем. Показано, что на основе предложенного подхода разработана линия насыщения перфтороктана, средний диаметр, d_f , которой описывается в соответствии с теорией РГ зависимостью: $d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau$, где $\tau = 1 - T / T_c$, T_c – критическая температура. Установлено, что $d_f = d_f(T)$ в рамках предложенного подхода – это строго убывающая функция температуры. В рамках предложенной модели ЛФР опытные данные о ρ^+ и ρ^- Хайрулина Р.А. и Станкуса С.В. (2021) передаются в пределах их экспериментальной неопределенности. На основе предложенной модели ЛФР получены новые критические параметры перфтороктана: критическая плотность, $\rho_c = 595.66$ кг/м³, критическая температура, $T_c = 497.01$ К. Для диапазона от тройной до критической точки разработаны термодинамические таблицы, включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r .

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

DOI: 10.31857/S0044453724030033, EDN: QQQJPD

ВВЕДЕНИЕ

Перфтороктан (C_8F_{18}) относится к технически важным веществам. В частности, он широко применяется в химической и электротехнической промышленности, используется для офтальмологических целей [1]. Все это требует знания надежной и точной информации о термодинамических характеристиках C_8F_{18} на линии фазового равновесия (ЛФР). Однако приведенная в [2–16] информация о давлении, p_s , плотности насыщенного пара, ρ^- , плотности насыщенного жидкости, ρ^+ ,

теплоте парообразования, r , и критических параметрах в ряде случаев не согласуется между собой. Например, используемые в [2] методы прогнозирования p_s и расчета температуры кипения, T_b , при нормальном давлении приводят к существенным неопределенностям. Так, для расчета плотности и давления на линии насыщения в [2] использовано уравнение soft-SAFT [9], которое приводит в районе температур, $T \approx 300$ К, к относительным отклонениям $\delta p_s = 9\%$, где $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100\%$, $p_s^{calc} = p_s^{[9]}$ рассчитаны на основе soft-SAFT EoS

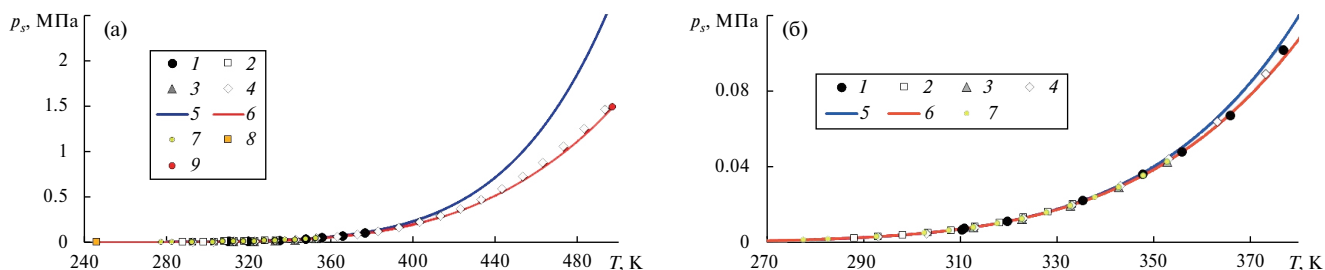


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара: 1 – [3]; 2 – [2]; 3 – (2016) [4]; 4 – [5]; 5 – линия упругости (1), [2]; 6 – (5), табл. 4; 7 – [13, 14]; 8 – тройная точка ($p_{tr} = 0.0013$ МПа, $T_{tr} = 246.15$ К); 9 – критическая точка ($p_c = 1.478$ МПа, $T_c = 497.01$ К).

[9], $p_s^{exp} = p_s^{[2]}$ – экспериментальные данные [2]. Температура кипения при нормальном давлении, $T_b = 375.23$ К, рассчитана в [2] на основе уравнения Антуана:

$$p_s = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) 10^{-3}, \quad (1)$$

где $A = 18.921$, $B = 5892.038$, $C = 36.717$, T – температура, К; p_s – давление, МПа.

Однако из рис. 1 видно (линия 5), что в окрестности 375.23 К данные о $p_s^{calc} = p_s^{(1)}$, полученные на основе (1), завышены относительно экспериментальных данных $p_s^{exp} = p_s^{[3]}$ [3] (рис. 1б, маркеры 1).

Анализ литературных источников показывает, что до сих пор не разработаны уравнения линии упругости и кривой сосуществования перфтороктана для диапазона от тройной точки, T_{tr} , до критической, T_c . Например, в литературных источниках и на интернет-сайтах до сих пор рекомендуется пользоваться термодинамическими таблицами [5], которые не согласуются с данными [6]. Например, на жидкостной ветви линии насыщения отклонение экспериментальных значений плотности ρ^+ [6] от табличных данных [5] носит систематический характер и монотонно растет от 1.39% ($T = 293.15$ К) до 12.14% ($T = 493.15$ К). Аналогичная картина наблюдается и на паровой ветви линии насыщения. Так, при $T = 493.15$ К относительное отклонение $\rho_{[5]}^-$, табличных данных [5], от $\rho_{[6]}^-$, опытных данных [6], составляет 20%.

Таким образом, задача разработки ЛФР перфтороктана требует разработки метода, в рамках которого имеется возможность согласовать на основе физических закономерностей, общих для широкого круга веществ, разрозненные

и зачастую противоречивые данные о критических параметрах, p_s , ρ^- , ρ^+ и r .

В работах [17–22] на основе системы взаимосогласованных уравнений (СВУ), в которую входят уравнение линии упругости, уравнения паровой и жидкостной ветвей линии насыщения, уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования, $r^* = r^*(T)$, разработаны линии фазового равновесия для хорошо изученных в термодинамическом плане веществ: этан [17], R32 [18], R236ea [19], R1234yf [20], R245fa [21], шестифтористая сера [22].

В данной работе на основе результатов [17–22], физических закономерностей, характеризующих поведение вещества в окрестности тройной точки и критической точки, решается задача разработки метода построения СВУ, описывающей ЛФР перфтороктана в диапазоне температур от T_{tr} до T_c и удовлетворяющей следующим условиям:

а) в окрестности критической точки средний диаметр, d_f , и параметр порядка, d_s , линии насыщения удовлетворяют требованиям теории ренормализационной группы для асимметричных систем [23, 24]:

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

$$d_s = D_\beta \tau^\beta + D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta}; \quad (3)$$

б) выполняются степенные законы масштабной теории критической точки (МТ) [25]; в уравнения линии упругости и линии насыщения входят одни и те же критические индексы (α , β , Δ) и критические параметры (T_c , ρ_c , p_c);

в) средний диаметр строго убывает и удовлетворяет неравенству $d_f > 0$ во всем темпера-

турном диапазоне, кроме критической точки, в которой $d_f = 0$;

г) опытные данные [6] описываются с точностью, соответствующей неопределенности этих данных;

д) выполняются основные закономерности, характеризующие поведение вещества в окрестности тройной точки.

Метод описания плотности и давления перфтороктана на линии насыщения

В основе подхода к описанию ЛФР перфтороктана лежит метод [26], на базе которого строится система, включающая уравнения линии упругости, паровой и жидкостной ветвей линии насыщения, «кажущейся» теплоты парообразования, r^* . В рамках предлагаемого подхода, как и в работах [17–22], для описания плотности насыщенного пара применяется уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r(T)} \frac{dp_s(T)}{dT}. \quad (4)$$

Производная $p'_s(T)$ в (4) рассчитывается на основе уравнения [27]:

$$p_s(T) = p_c \exp(-a_0 \tau^2 / t) \times \\ \times (1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3), \quad (5)$$

где $t = T / T_c$; a_i ($i = 0, 1, \dots, 4$) – постоянные коэффициенты; α – критический индекс изохорной теплоемкости; β – критический индекс линии насыщения; Δ – поправочный критический индекс.

Введем в (4) «кажущуюся» теплоту парообразования:

$$r^* = r \left(1 - \frac{\rho^-}{\rho^+} \right)^{-1}, \quad (6)$$

в результате получим:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} \frac{dp_s(T)}{dT}. \quad (7)$$

Функцию $r^*(T)$ зададим следующим выражением:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(\frac{d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} + d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{12} d_i \tau^{m(i)}}{\rho_c} \right), \quad (8)$$

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

С целью удовлетворить соотношениям (2) и (3) выберем функцию $\rho^+(T)$ в виде:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(\frac{1 + D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_3 \tau^{2\beta} + D_4 \tau^{1-\alpha} + D_5 |\tau|^{3\beta} + D_6 \tau + \sum_{i=7}^{12} D_i \tau^{m(i)}}{\rho_c} \right). \quad (9)$$

Для определения коэффициентов $D_1, D_2, \dots, D_6$ мы использовали разложение в ряд (7), предварительно подставив в (7) выражения (5) и (8), по малому параметру, τ , при условии $T \rightarrow T_c$:

$$\frac{\rho^-(T \rightarrow T_c)}{\rho_c} = 1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + \\ + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_{3\beta} \tau^{3\beta} + D_\tau \tau, \quad (10)$$

где

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_2}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_3}{a_1}, \quad (11)$$

$$D_{1-\alpha} = \frac{d_4}{a_1} + (2 - \alpha) \frac{a_2}{a_1},$$

$$D_\tau = - \left(1 - \frac{d_6}{a_1} + 2 \frac{a_0}{a_1} \right), \quad D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_2}{a_1^2} + \frac{d_4}{a_1}. \quad (12)$$

Так как в (2) компонента, пропорциональная $\tau^{3\beta}$, отсутствует, то потребуем выполнения в (9) и (12) условий $D_5 = 0$ и $D_{3\beta} = 0$, что приводит к следующему требованию:

$$d_4 = 2 \frac{d_1 d_2}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (13)$$

Теперь СВУ (5), (7)–(9) передает диаметр d_f и параметр порядка d_s в соответствии с (2) и (3), если коэффициенты (9) удовлетворяют равенствам:

$$D_1 = \frac{d_1}{d_0}, D_2 = \frac{d_2}{d_0}, D_3 = \frac{d_1^2}{d_0^2} - \frac{d_3}{d_0},$$

$$D_4 = -\left[\frac{d_4}{d_0} + \frac{a_2}{d_0}(2 - \alpha)\right], \quad (14)$$

$$D_5 = 0, D_6 = -2\frac{a_0}{d_0} - 1 + \frac{d_6}{d_0}.$$

Анализ экспериментальных данных и расчет коэффициентов СВУ

При разработке СВУ мы использовали данные [2–4, 6, 13–16]. В [2] представлены экспериментальные данные о p_s в диапазоне от 312.78 К до 352.86 К. Измерения p_s проводились на теплофизической установке, в которой реализован статический метод, предложенный авторами [2]. Исследуемый образец перфтороктана предварительно очищался от примесей, его чистота составила 98% по массе. Точность измерения температуры ампулы с образцом составляет ± 0.05 К, а давление определялось с помощью кварцевого датчика давления с неопределенностью $\pm 0.01\%$. Плотность перфтороктана измерена в диапазоне температур (288.15–313.15) К с неопределенностью, которая, по оценке авторов [2], составила $\pm 5 \cdot 10^{-2}$ кг/м³. Для расчета плотности на жидкостной ветви линии насыщения перфтороктана в [2] предложено уравнение:

$$\rho^+ = \rho_c + A_1 \tau^{1/3} + A_2 \tau^{2/3}, \quad (15)$$

где $\tau = 1 - T / T_c$; T_c – критическая температура ($T_c = 498.5$ К [2]); ρ_c – критическая плотность ($\rho_c = 610.9$ кг/м³ [9]); $A_1 = 1.04566$ и $A_2 = 0.70186$ [2].

В [4] представлены экспериментальные данные о p_s в диапазоне от 312.78 К до 352.86 К, указано, что при $T = 298$ К $\rho^+ = 1757$ кг/м³ [10], а также приведены критические параметры, $T_c = 502.2$ К и $p_c = 1.478$ МПа [4, 12]. В измерениях [4] использован перфтороктан с чистотой не менее 99%. Расширенная неопределенность рассчитана авторами [4] в соответствии с рекомендациями [10] и составляет для температуры и давления $U(T) = 0.07$ К и $U(p) = 0.03$ кПа соответственно.

В [2] в графическом виде представлена экспериментальная информация о p_s [3] для температурного диапазона (310–377) К. Отклонения значений $p_s^{(1)}$, рассчитанных по уравнению (1)

от p_s [3], как отмечено выше, достигают -5% (рис. 1).

В [6] представлена экспериментальная информация о плотности перфтороктана на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения для температурного диапазона (293–496) К. Максимальная неопределенность измерения плотности оценивается в ± 1.5 кг/м³ [6, 28, 29]. Однако при высоких температурах ($T_c - 3$ К, T_c), как указывают авторы [5], сказывается особый характер поведения вещества вблизи критической точки [25] и имеет место дополнительная неопределенность в 1–2 кг/м³.

В [7] приведены 4 экспериментальных значения ρ^+ для интервала температур (393.15–453.15) К, однако не дана оценка неопределенности этих данных. В [13] исследовано давление p_s в интервале (277.72–347.85) К, выполнена оценка точности измерений на основе расширенной неопределенности: $U(T) = 0.09$ К, $U(p > 0.1$ МПа) = 0.01 МПа, $U(p < 0.1$ МПа) = 0.2 кПа [13]. В [14] приведены опытные данные о p_s в интервале (277.72–352.86) К. Непосредственно для перфтороктана данные о точности измерения не приводятся. Оценить точность приведенных в [14] данных о p_s перфтороктана можно по значениям расширенной неопределенности, $U(T) = 0.09$ К, $U(p) = 0.02$ МПа, приведенной в [14] для R116, этана и этилена, давление насыщенных паров которых исследовалось на той же установке, что и p_s перфтороктана.

В [15] приведено одно экспериментальное значение плотности $\rho^+ = 1755$ кг/м³ и из базы NIST TDE [30], $\rho^+ = 1757$ кг/м³, при $T = 298.15$ К и приведены расширенные неопределенности измерений: $U(T) = 0.05$ К; $U(\rho^+) = 0.001$ г/см³. В [15] также исследовано давление насыщенных паров перфтороктана в интервале температур (283.15–323.16) К с точностью $U(T) = 0.07$ К; $U(p) = 0.1$ кПа. Отметим, что, в отличие от экспериментальных данных [4, 13, 15], опытные значения p_s для интервала (283.15–323.16) К практически тождественны NIST TDE [30] и авторы [15] никак не объясняют этот результат.

Наибольшую сложность при разработке ЛФР вызывает существенное расхождение в критических параметрах перфтороктана: $p_c = 1.660 \pm 0.001$ МПа (Ермаков Г.В., Скрипов В.П. (2009, 2021)) [31, 32], $p_c = 1.548 \pm 0.02$ МПа (Vandana V. (1994)) [11], $p_c = 1.478$ МПа

(2010–2019) [4, 12, 14, 15], $T_c = 496.97 \pm 0.05$ К (2021) [6], $T_c = 496.98 \pm 0.05$ К (2009) [33], $T_c = 498.5 \pm 0.3$ К, (Vandana V. (1994)) [11], $T_c = 502$ К ((2010–2019) [4, 12, 14, 15]), $T_c = 502.25 \pm 0.2$ К (1967) [31, 32], $\rho_c = 596.6 \pm 3.5$ кг/м³ (2021) [6], $\rho_c = 596 \pm 3$ кг/м³ (2009) [33], $\rho_c = 611 \pm 5$ кг/м³ (Vandana V. (1994) [11]), $\rho_c = 618.7$ кг/м³ (1990) [5]).

Коэффициенты и параметры СВУ мы нашли с помощью программы SVD [34] на основе опытных данных [2–4, 6, 13–16] путем поиска минимального значения выражения:

$$\Phi^{(Y)} = \sum_{n=1}^N \left[Q_n^{(Y)} (Y_n^{exp} - Y_n^{calc}) \right]^2 = \min, \quad (16)$$

где Y принимает значения соответственно p_s , ρ^+ или ρ^- ; $Q_n^{(Y)}$ – «вес» опытной точки $Y_n^{exp}(T_n)$ [2–19]; $Y_n^{calc} = Y(T_n)$.

Экспериментальные значения $\rho_c = 596.6$ кг/м³, $T_c = 496.97$ К, как показано в [6], на данный момент можно считать наиболее точными, поэтому на первом этапе именно они использованы при поиске коэффициентов СВУ.

Предварительные расчеты на основе СВУ (5), (7)–(9) и (16) позволили установить, что при заданных ρ_c и T_c [6] наиболее точно условия а)–е) выполняются при $p_c = 1.478$ МПа [4, 12] (обозначим такой выбор критических параметров как вариант I) (рис. 2). Критические индексы выбраны в соответствии с МТ [25]: $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$ и $\Delta = 0.51$, а значения $D_{2\beta}$, $\eta = D_{2\beta} / D_{1-\alpha}$, $\phi = D_{2\beta} / D_\tau$ – в соответствии с теорией РГ [23, 24]:

$$D_{2\beta} = 0.1, \quad \eta = -0.14, \quad \phi = 0.13. \quad (17)$$

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

Средний диаметр $d_f = d_f^{(I)}$, разработанный в рамках варианта I, положительный и строго убывает, что согласуется с теорией РГ [23, 24] и результатами [35, 36]. Однако в области низких температур «кажущаяся» теплота парообразования r^* должна убывать, а она, в рамках варианта I, в области низких температур растет (рис. 3, линия 3), что физически неверно.

На следующем этапе (вариант II), с целью улучшить расчетные характеристики СВУ, мы зафиксировали $\rho_c = 596.6$ кг/м³ [6] и $p_c = 1.478$ МПа [4, 12], а критическую температуру увеличили на $\Delta T = 0.04$ К, $T_c = 497.01$ К, при этом

Таблица 1. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.925616	4	–19.58629
1	8.0135284	3	–46.130888	–	–

Таблица 2. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.950505	9	5888521.5
2	25.00313	6	14.222219	10	–1877656.3
3	17.823418	7	312720.64	11	404362.75
4	–60.285465	8	–4642148.5	12	–85888.889

Таблица 3. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5245216	6	10/13	11	593456.72
2	3.120115	7	122014.47	12	–345840.34
3	0.1	8	–2348194.8	13	104931.37
4	–10/14	9	3239554.6	–	–
5	0	10	–1365922.1	–	–

оставались в пределах неопределенности T_c [6], которая составляет ± 0.05 К. Коэффициенты СВУ рассчитали на основе (16) (табл. 4–6). В результате улучшилось описание теплоты парообразования (рис. 3, линия 1), однако средний диаметр на некотором интервале температур стал отрицательным, $d_f^{(II)} < 0$ (рис. 2б, линия 3), что противоречит результатам [23, 36, 41].

Отметим, что в рамках варианта II теплота парообразования, в отличие от варианта I, в окрестности тройной точки монотонно убывает.

С целью улучшить описание среднего диаметра мы уменьшили критическую плотность таким образом, чтобы условие $d_f > 0$ выполнялось при $T \in [T_{tr}, T_c]$. В результате получили следующий набор критических параметров (вариант III): $\rho_c = 595.66$ кг/м³, $T_c = 497.01$ К. Значения критических индексов, $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.51$, и параметров $D_{2\beta}$, $\eta = D_{2\beta} / D_{1-\alpha}$, $\phi = D_{2\beta} / D_\tau$ выбраны такими же, как в вариантах I и II (17).

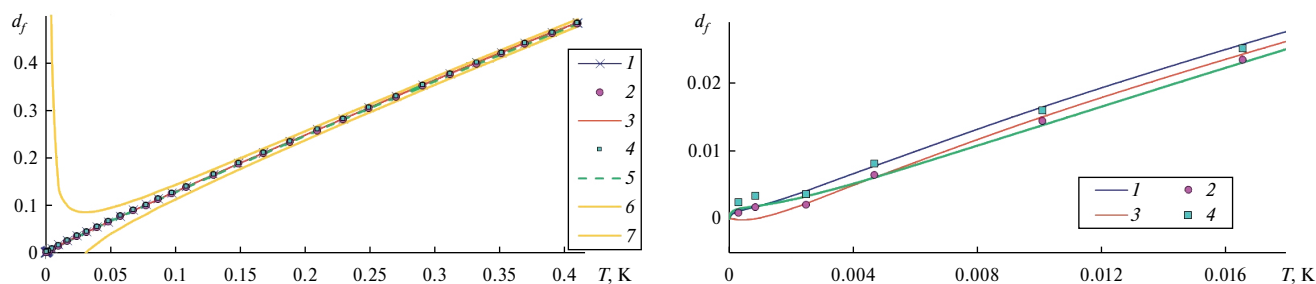


Рис. 2. Зависимости среднего диаметра от температуры в окрестности критической точки: 1 – вариант III, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 497.01$ К и $\rho_c = 595.66$ кг/м³ [6]; 2 – d_f , данные [6], $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 3 – вариант II, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 497.01$ К и $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 4 – d_f , данные [6], $\rho_c = 595.66$ кг/м³; 5 – вариант I, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 496.97$ К и $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 6 и 7 – границы неопределенности экспериментальных значений d_f [6].

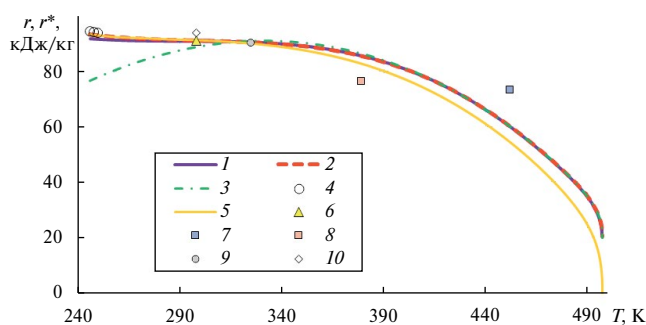


Рис. 3. Теплота парообразования и r^* как функция температуры: 1 – r^* , вариант II; 2 – r^* , вариант III; 3 – r^* , вариант I; 4 – r , расчет по (18); 5 – r , вариант III; 6 – [2]; 7 – Дукуй J. и др. [37]; 8 – Majer V. и др. [38]; 9 – Stephenson и др. (1987) [39]; 10 – Varushchenko и др. [40].

Остальные коэффициенты и параметры СВУ приведены в табл. 4, 7 и 8.

Выбор меньшей, по сравнению с вариантами I и II, критической плотности обусловлен тем, что в этом случае, согласно зависимости $d_f = (\rho^+ + \rho^-) / (2\rho_c) - 1$, средний диаметр растет, $d_f^{(III)} > d_f^{(II)}$ (рис. 2, линии 1 и 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках варианта III не только выполняются условия а–г, но и учитываются особенности поведения в окрестности тройной точки теплоты парообразования, r , и ее производной, $r'(T)$ [42, 43]. Согласно [42], в указанной области параметров состояния поведение насыщенного пара с высокой точностью описывается уравнением Клапейрона – Менделеева, $p = \rho RT$, где R – газовая постоянная. Подставим $p = \rho RT$

в (4), учтем, что в указанной области $\rho^- \ll \rho^+$, и придем к выражению [43]:

$$r = RT^2 \frac{p'_s(T)}{p_s(T)}. \quad (18)$$

Следовательно, в окрестности тройной точки должно выполняться условие: значения теплоты парообразования, рассчитанные на основе (4) и (18), должны быть согласованы.

В [43] на основе термодинамического анализа также установлено, что функция $f(T) = |dr / dT|$ должна удовлетворять следующему условию: $f(T)$ принимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки.

Таким образом, мы конкретизировали условие д), которое теперь можно сформулировать следующим образом: д) в окрестности тройной точки:

- значения теплоты парообразования, рассчитанные на основе уравнения Клапейрона – Клаузиуса и (18), должны быть согласованы;
- модуль производной dr / dT принимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки;
- давление, p_s , и плотность, ρ^- , рассчитанные на основе СВУ, согласуются с уравнением Клапейрона – Менделеева.

Наши расчеты показали, что СВУ в рамках варианта III удовлетворяет всем пунктам условия д). Это подтверждается информацией, представленной на рис. 3 (линия 5 и маркеры 4) и рис. 4 (линия 2).

В [43] показано, что в области низких температур производная dr / dT удовлетворяет равенству:

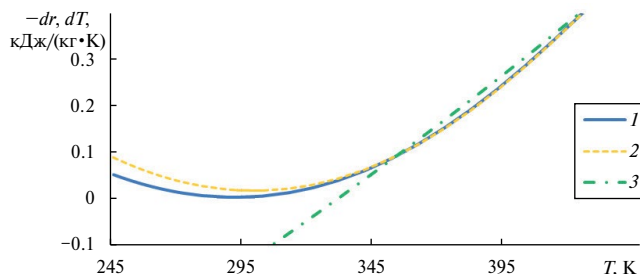


Рис. 4. Графическое представление производной $f(T) = -dr / dT$, рассчитанной в рамках вариантов I–III моделей ЛФР: 1 – вариант II; 2 – вариант III; 3 – вариант I.

$$C'_x - C_p^0 = -\frac{dr}{dT}, \quad (19)$$

где C'_x – теплоемкость насыщенной жидкости, C_p^0 – идеально-газовая теплоемкость.

Согласно (19), функция $f(T) = -dr / dT$ позволяет оценить значение $\Delta C_x = C'_x - C_p^0$ в окрестности тройной точки. В рамках варианта III в асимптотической окрестности тройной точки $\Delta C_x \simeq 0.09$ кДж/(кг К) (рис. 4).

СВУ включает уравнение линии упругости и ее производную по температуре, модифицированное уравнение Клапейрона – Клаузиуса, включающее «кажущуюся» теплоту парообразования, r^* , уравнение жидкостной ветви линии насыщения. Все перечисленные уравнения согласованы по критическим индексам, критическим параметрам и ряду коэффициентов, включая параметры (1) и (2), которые входят в (8) и (9).

Оценка точности описания p_s , ρ^- , ρ^+ и r перфтороктана на основе СВУ (5), (7)–(9) выполнена путем сравнения с данными [2–4, 6, 13–16] на основе статистических характеристик, AAD (абсолютное среднее отклонение), BIAS (систематическое отклонение), SDV (стандартное отклонение) и RMS (среднее квадратическое отклонение) [44]:

$$\text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}, \text{BIAS} = \frac{\sum \delta y_i}{n},$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - \text{BIAS})^2}{n-1}}, \text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{n}}, \quad (20)$$

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 ($y = \rho^+$, $y = \rho^-$ или $y = p_s$) из [2–4, 6,

Таблица 4. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.879607	4	–19.554120
1	8.0078023	3	–46.058273	–	–

Таблица 5. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.991126	9	–6472111.4
2	25.00313	6	14.23235	10	2640219.9
3	17.837308	7	–221516.69	11	–840750.25
4	–60.202599	8	4662884.79	12	231337.09

Таблица 6. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5256117	6	10/13	11	–377901.47
2	3.1223461	7	–44664.238	12	244943.74
3	0.1	8	1047924.6	13	–78911.374
4	–10/14	9	–1517863.7	–	–
5	0	10	726468.74	–	–

Таблица 7. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.991126	9	–7711874.6
2	25.00313	6	14.23235	10	3088530.4
3	17.837308	7	–276130.45	11	–962330.45
4	–60.202599	8	5599870.8	12	262012.24

Таблица 8. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5256117	6	10/13	11	–291363.76
2	3.1223461	7	–28695.277	12	193308.71
3	0.1	8	729616.87	13	–63033.678
4	–10/14	9	–1074631.9	–	–
5	0	10	534795.57	–	–

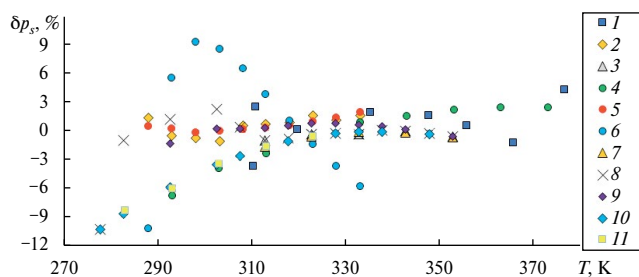


Рис. 5. Относительные отклонения $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100\%$ значений p_s^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных p_s^{exp} [2–10]: 1 – опытные данные Kreglewski A. [3]; 2 – опытные данные Dias A.M.A. [2]; 3 – опытные данные Nelson W.M. [4]; 4 – [5]; 5 – рассчитаны по уравнению Antoine (1) [2]; 6 – расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 7 – табличные данные Kroenlein K. [2, 10]; 8 – экспериментальные данные, Bengesai P.N. (2016) [13, 14]; 9 – PR-MC EOS, Bengesai P.N. (2016) [14]; 10 – NIST TDE [30]; 11 – экспериментальные данные, Hassanalizadeh R. и др. (2019) [15].

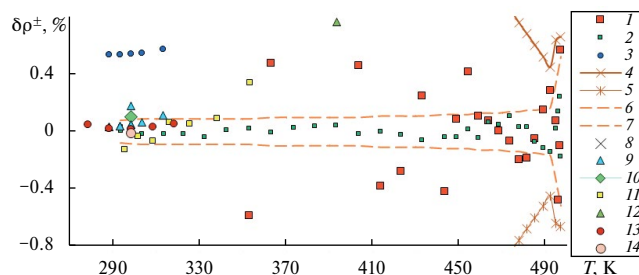
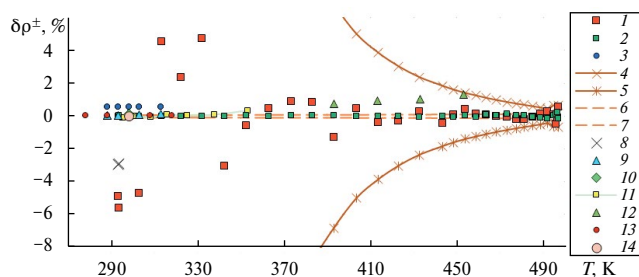


Рис. 6. Относительные отклонения $\delta X_n = (X_n^{exp} - X_n^{calc}) / X_n^{exp} 100\%$ значений X_n^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных X_n^{exp} [2, 4, 6, 8]: 1 – $X = \rho^-$, опытные данные [6]; 2 – $X = \rho^+$, опытные данные [6]; 3 – $X = \rho^+$, опытные данные [2]; 4 и 5 – границы неопределенности данных $X = \rho^-$ [6]; 6 и 7 – границы неопределенности данных ρ^+ [6]; 8 – значение $X = \rho^-$, рассчитанное по уравнению Клапейрона – Менделеева; 9 – $X = \rho^+$, расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 10 – $X = \rho^+$, расчет [2, 10]; 11 – $X = \rho^+$, опытные данные [8]; 12 – $X = \rho^+$, опытные данные [7]; 13 – $X = \rho^+$, опытные данные [16]; 14 – $X = \rho^+$, опытные данные [2].

Таблица 9. Статистические характеристики (5), (7)–(9)

Ссылка	Свой-ство	n	AAD	BIAS	SDV	RMS
[3]	p_s	8	1.91	0.53	2.36	2.27
[2]	p_s	10	0.985	0.501	0.972	1.05
[4]	p_s	5	0.496	–0.496	0.369	0.596
[13]	p_s	10	1.68	–0.940	3.41	3.37
[13] ^a	p_s	9	0.727	0.096	1.01	0.96
[14]	p_s	14	1.35	–0.82	2.86	2.87
[14] ^b	p_s	13	0.664	–0.093	0.908	0.877
[15]	p_s	5	4.03	–4.03	3.18	4.93
[5]	p_s	21	3.06	1.75	2.97	3.38
[6]	ρ^-	26	0.588	–0.383	1.2	1.24
[5]	ρ^-	21	27.3	–25.2	52.2	56.8
[6]	ρ^+	32	0.062	0.0135	0.0886	0.0882
[16]	ρ^+	5	0.0744	0.0744	0.0212	0.0768
[2]	ρ^+	5	0.583	0.583	0.0137	0.583
[7]	ρ^+	4	1.0	1.0	0.238	1.02
[8]	ρ^+	7	0.0858	0.0573	0.11	0.116
[5]	ρ^+	21	2.87	2.87	2.49	3.76
[2] ^c	ρ^+	5	0.583	0.583	0.012	0.583
[2] ^d	ρ^+	5	0.064	0.064	0.0135	0.0652

^{a, b} Из расчета исключена экспериментальная точка ($T_{exp} = 277.72$ К, $p_{exp} = 0.00107$ МПа), в которой $\delta p_s = -10.3\%$

^c Расчет по степенному уравнению [2]

^d Расчет по soft-SAFT уравнению состояния [11]

13–16] или рассчитанных на основе СВУ (5), (7)–(9).

Точность СВУ оценивалась также на основе графического представления неопределенностей $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100, \%$ (рис. 5), $\delta \rho^- = (\rho_{exp}^- - \rho_{calc}^-) / \rho_{exp}^- 100, \%$ и $\delta \rho^+ = (\rho_{exp}^+ - \rho_{calc}^+) / \rho_{exp}^+ 100, \%$ (рис. 6).

Согласно результатам, представленным на рис. 2–6, табл. 9 (вариант III), точность описания p_s , ρ^- , ρ^+ , r , d_f соответствует неопределенности опытных данных [2, 4, 6, 8, 16].

Температура кипения при нормальном давлении, $T_b = 377.907$ К, и ацентрический фактор, $\omega = 0.621529$, рассчитаны по зависимости (5), для ω также использована формула [44]:

$$\omega = -\log_{10}(p_s(T_0) / p_c) - 1, \quad (21)$$

где $T_0 = 0.7T_c = 347.907$ К.

В литературе [2, 5, 43] и на интернет-сайтах [45, 46] приводятся другие значения T_b : 375.23 К [2], 377.15 К [5, 43], 376.55 К [45]; 379.0 К [46]. Ацентрический фактор приводится в [4], $\omega = 0.508376$. Следует отметить, что в [2, 4, 5, 43, 45, 46] не указано, каким образом получены приведенные в этих работах значения T_b и ω .

Наибольшее расхождение при описании p_s мы имеем с NIST TDE [30] и данными [15], которые совпадают с [30]. Вместе с тем в настоящее время при расчете термодинамических данных на линии упругости широко используются зависимости NIST TDE [30]. Поэтому представляет интерес рассмотреть вариант модели (5), для которой в (16) используются только данные [30]. Отметим, при поиске коэффициентов модели p_s (5) (варианты I–III) в базу данных для поиска минимума выражения (16) не включались табличные значения [5, 30].

Параметры (5), которые мы рассчитали на основе NIST TDE [30], приведены в табл. 10. Значения p_s , рассчитанные на основе (5) с коэффициентами табл. 10, систематически занижены относительно экспериментальных данных [2, 3, 14] (рис. 7). Заметим, мы рассмотрели различные варианты p_c и T_c , которые перечислены в разделе 3 (Анализ экспериментальных данных и расчет коэффициентов СВУ). Точность описания данных [2, 3, 13, 14] во всех вариантах оказалась практически одинаковой, поэтому мы приводим здесь только один вариант расчета

Таблица 10. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.879607	4	−19.554120
1	8.0078023	3	−46.058273	−	−

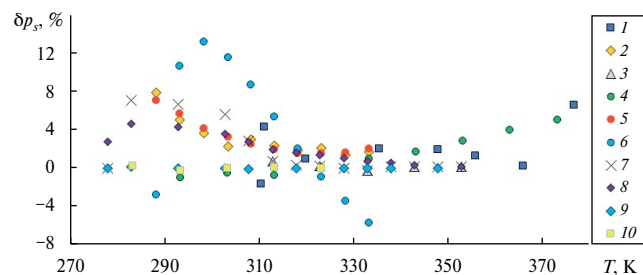


Рис. 7. Относительные отклонения $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100, \%$ значений p_s^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных p_s^{exp} [2–10]: 1 – опытные данные [3]; 2 – опытные данные [2]; 3 – опытные данные [4]; 4 – [5]; 5 – рассчитаны по уравнению Antoine (1) [2]; 6 – расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 7 – опытные данные [13, 14]; 8 – PR-MC EOS [14]; 9 – NIST TDE [30]; 10 – экспериментальные данные [15].

при $p_c = 1.66$ МПа, $T_c = 502.2$ К. Оказалось, что (5), с параметрами табл. 10, уступает по точности вариантам II и III (табл. 4): AAD=3.1% [2] и AAD=0.985%, AAD=2.4% [3] и AAD=1.9%; AAD=2.3% [14] и AAD=1.35%.

На основе уравнений (5), (7)–(9) мы рассчитали таблицы (вариант III), включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r для диапазона температур от T_{tr} до T_c . Температура тройной точки, $T_{tr} = 246.15$ К, выбрана в соответствии с [46]. Заметим, в [47] приводится $T_{tr} = 248.15$ К, поэтому в табл. 11 мы включили и эту температуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СВУ (5), (7)–(9) с более высокой точностью, чем [5, 8, 10, 30], передает опытные данные о p_s , ρ^- и ρ^+ [2–4, 6, 13, 14, 16] (рис. 5, рис. 6 и табл. 9) в диапазоне от 277 К до T_c . При этом СВУ передает средний диаметр линии насыщения перфтороктана в соответствии с современной теорией РГ для асимметричных систем [23, 24] (2), d_f монотонно убывает и остается положительным при любой температуре от тройной

Таблица 11. Термодинамические свойства C_8F_{18} на линии насыщения

T , К	p_s , МПа	ρ^- , кг/м ³	ρ^+ , кг/м ³	r^* , кДж/кг	r , кДж/кг
246.15	0.00013	0.027	1874.1	93.24	93.24
248.15	0.00015	0.032	1870.2	93.07	93.07
250	0.00017	0.036	1866.4	92.92	92.92
260	0.00036	0.074	1845.4	92.24	92.23
270	0.00072	0.14	1823.1	91.75	91.75
280	0.00136	0.251	1799.6	91.42	91.41
290	0.00242	0.431	1775.2	91.19	91.16
300	0.00415	0.712	1749.9	91	90.97
310	0.00687	1.139	1723.7	90.82	90.76
320	0.01099	1.768	1696.8	90.59	90.5
330	0.01709	2.674	1669.2	90.26	90.11
340	0.02589	3.948	1641	89.78	89.56
350	0.03827	5.70	1612	89.09	88.77
360	0.05529	8.06	1582.2	88.15	87.7
370	0.07818	11.18	1551.6	86.91	86.28
380	0.1083	15.25	1520	85.32	84.46
390	0.1471	20.46	1487.2	83.33	82.18
400	0.1962	27.06	1452.8	80.89	79.39
410	0.2571	35.37	1416.6	77.98	76.04
420	0.3313	45.78	1378.1	74.56	72.09
430	0.4201	58.8	1336.6	70.6	67.5
440	0.5247	75.2	1291.3	66.09	62.24
450	0.6463	96.1	1241.1	61.03	56.3
460	0.7857	123.28	1184.4	55.42	49.65
470	0.9437	159.88	1118.1	49.29	42.24
480	1.1215	212.3	1036.3	42.56	33.84
490	1.3213	301.17	916.66	34.55	23.2
497.01	1.478	595.66	595.66	19.87	0

точки и до критической точки, за исключением самой критической точки, в которой $d_f = 0$. В рамках предложенной модели СВУ согласованы критические параметры перфтороктана: $p_c = 1.478$ МПа, $\rho_c = 595.66$ кг/м³, $T_c = 497.01$ К; рассчитаны таблицы, включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r в температурном диапазоне от T_{tr} до T_c .

Предложенный метод может быть использован при разработке линии фазового равновесия веществ, недостаточно исследованных в термодинамическом отношении и для которых имеются противоречивые данные о критических параметрах, p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* и r .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu A.-L., Chuang L.-H., Chen K.-J. et al. // Int. Ophthalmol. 2019. V. 39. P. 2767.
2. Dias A.M.A., Caco A.I., Coutinho J.A.P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 225. P. 39–47.
3. Kreglewski A. Bulletin de L'academie Polonaise des Sciences X. 1962. P. 629–631.
4. Nelson W.M., Tebbal Z., Naidoo P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 408. P. 33–37.
5. Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд. / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. Л.: Химия, 1990. 445 с.
6. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 529.
7. Мустафаев М.Р., Назиев Я.М., Каграманов М.К. // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. С. 359.
8. Синицын Е.Н., Михалевич Л.А., Янковская О.П. и др. Теплофизические свойства фторорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета: Справочник. Екатеринбург: Наука, 1995. 178 с.
9. Dias A.M.A., Pâmies J.C., Coutinho J.A.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 1450–1457.
10. Kroenlein K. NIST ThermoData Engine, Thermodynamics Research Center (TRC), National Institute of Standards and Technology, USA, 2015.
11. Vandana V., Rosenthal D., Teja A. // Fluid Phase Equilib. 99 (1994) 209–218.
12. AspenTech, Aspen Technology, Massachusetts, USA, 2010.
13. Bengesai P.N., Nelson W.M., Naidoo P., Ramjugernath D. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 3363.
14. Bengesai P. // A thesis for the degree Master of Science in Engineering (Chemical Engineering) in the College of Agriculture, Engineering and Science. University of KwaZulu-Natal, Durban. 2016. 134 p.
15. Hassanalizadeh R., Nelson W.M., Naidoo P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 485. P. 146.
16. Morgado P., Colaço B., Santos V. et al. // Molecular Physics. 2020. P. 118. P. e1722270.
17. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2021. № 2. С. 98.
18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Холодильная техника. 2017. № 3. С. 26.
19. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2019. № 3. С. 87.
20. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2285. P. 030070.
21. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Попов П.В., Нурдыева М. // Вестн. Международной академии холода. 2021. № 3. С. 65.
22. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012010.
23. Wang L., Zhao W., Wu L. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 124103.
24. Zhou Z., Cai J., Hu Y. // Molecular Physics. 2022. V. 120. P. e1987541.
25. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
26. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012017.
27. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2022. № 4. С. 76.
28. Stankus S.V., Khairulin R.A. // Int. J. Thermophys. 2006. V. 27. P. 1110–1122.
29. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719.
30. Frenkel M., Chirico R.D., Diky V. et al. NIST ThermoData Engine 6.0, National Institute of Standards and Technology; NIST Applied Chemicals and Materials Division: Thermodynamics Research Center (TRC), 2005.
31. Ermakov G.V., Skripov V.P. // Russ. J. Phys. Chem. 1967. V. 41. P. 39.
32. Ермаков Г.В., Скрипов В.П. Теплофизика. Вып. 1. Тр. отд. физ.-техн. проблем Уральского научного центра АН СССР. Свердловск, 1971.
33. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Вестн. СибГУТИ. 2009. № 3. С. 117.
34. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
35. Vorob'ev V.S., Ochkov V.F., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012016.
36. Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S. et al. // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. P. 020101(R).
37. Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R.C. et al. Vapor Pressure of Chemicals: Part A. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons and Sulfur, Selenium, Tellurium and Hydrogen Containing Organic Compounds. Springer, Berlin, 1999. 373 p.
38. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1985. 300 p.
39. Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. 1987. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>

40. *Varushchenko R.M., Bulgakova L.L., Minzabekyants P.S., Makarov K.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 1981. V. 55. P. 1480. агентов // Автореф. дис. ... уч. ст. доктора техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1978. 48 с.
41. *Vorob'ev V.S., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F. et al.* // High Temp. 2020. V. 58. P. 333–341.
42. *Шпильрайн Э.Э.* // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. С. 450–451.
43. *Клецкий А.В.* Исследование и описание взаимосогласованными уравнениями состояния термодинамических свойств и вязкости холодильных 44. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1421–1427.
45. [https://f2chemicals.com/pdf/sds/Perfluoro-n-octane\(307-34-6\).pdf](https://f2chemicals.com/pdf/sds/Perfluoro-n-octane(307-34-6).pdf)
46. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C307346&Mask=4#Thermo-Phase>
47. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.* 4 Aufl. Br. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1918. 984 s.