ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1561–1572

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71

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

© 2023 г. С. В. Рыков[a,*], И. В. Кудрявцева[a], С. А. Рыков[b]

[a]*Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия*

[b]*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, ρ^-, и плотность жидкости, ρ^+, 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 параобразования 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 переделах экспериментальной неопределенности данных Funke M. и др. (2002) в диапазоне от тройной точки (p_{tr}, ρ_{tr}, T_{tr}) до критической точки (p_c, ρ_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 $D_{2\beta}$, η и ϕ, 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, ρ^-, и давлении, p_s, насыщенного пара и плотности насыщенной жидкости, ρ^+, 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 ρ^-, p_s, ρ^+ свойствах, включая высокоточные данные [1] для интервала температур от 180 до 350.3 K для ρ^-, от 90 до 350.3 K для ρ^+, от 95 до 350.3 K для p_s и данные [14], относящиеся к широкой окрестности критической точки. Эта информация позволяет исследовать особенности среднего диаметра d_f:

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

линии насыщения C_2H_6 в ρ^+, в области сильно развитых флуктуаций параметра порядка в рамках теории ренормгруппы (РГ) [22, 23], здесь ρ_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 ρ^-, p_s, ρ^+ 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_τ – индивидуальные постоянные, α, β и Δ – 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 α, β, Δ, ρ_c, T_c и критическому давлению p_c и которая в пределах экспериментальной неопределенности передает высокоточные опытные данные о p_s, ρ^- и ρ^+ [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:

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

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 ΔV 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]:

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

где $t = T/T_c$, $\tau = T/T_c - 1$; a_i ($i = 0,1,2,\ldots 7$) – 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 $\tau \to 0$ 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:

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

где

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

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

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

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

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

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):

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_6}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_2}{a_1}, \quad D_{1-\alpha} = \frac{d_3}{a_1} + (2-\alpha)\frac{a_2}{a_1}, \quad (18)$$

$$D_\tau = -\left(1 - \frac{d_5}{a_1} + 2\frac{a_0}{a_1}\right), \quad D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1}\right)^3 - 2\frac{d_1 d_2}{a_1^2} + \frac{d_4}{a_1}. \quad (19)$$

Чтобы исключить из (17) компоненту $D_{3\beta}|\tau|^{3\beta}$ (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

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

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]: $T_c = 305.322$ K, $p_c = 4.8722$ МПа, $\rho_c = 206.18$ кг/м^3. Эти параметры отличаются от критических параметров принятых в [24], где $T_c = 305.32$ K, $p_c = 4.8718$ МПа, $\rho_c = 206.58$ кг/м^3. 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:

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

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

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

При описании линии фазового равновесия этана мы рассмотрели несколько вариантов поиска коэффициентов уравнений (16) и (21), включая соотношения (23) и (24). При этом мы использовали данные о p_s, ρ^- и ρ^+ [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, ρ^- или ρ^+; $Q_{x,j}$ – "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, $d_f^{[1]}$, 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_τ (рис. 1, линия *7*):

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

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_τ, 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 $\rho_j^- - T_j$, $j \in \{1, 2, \ldots, N\}$;

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

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

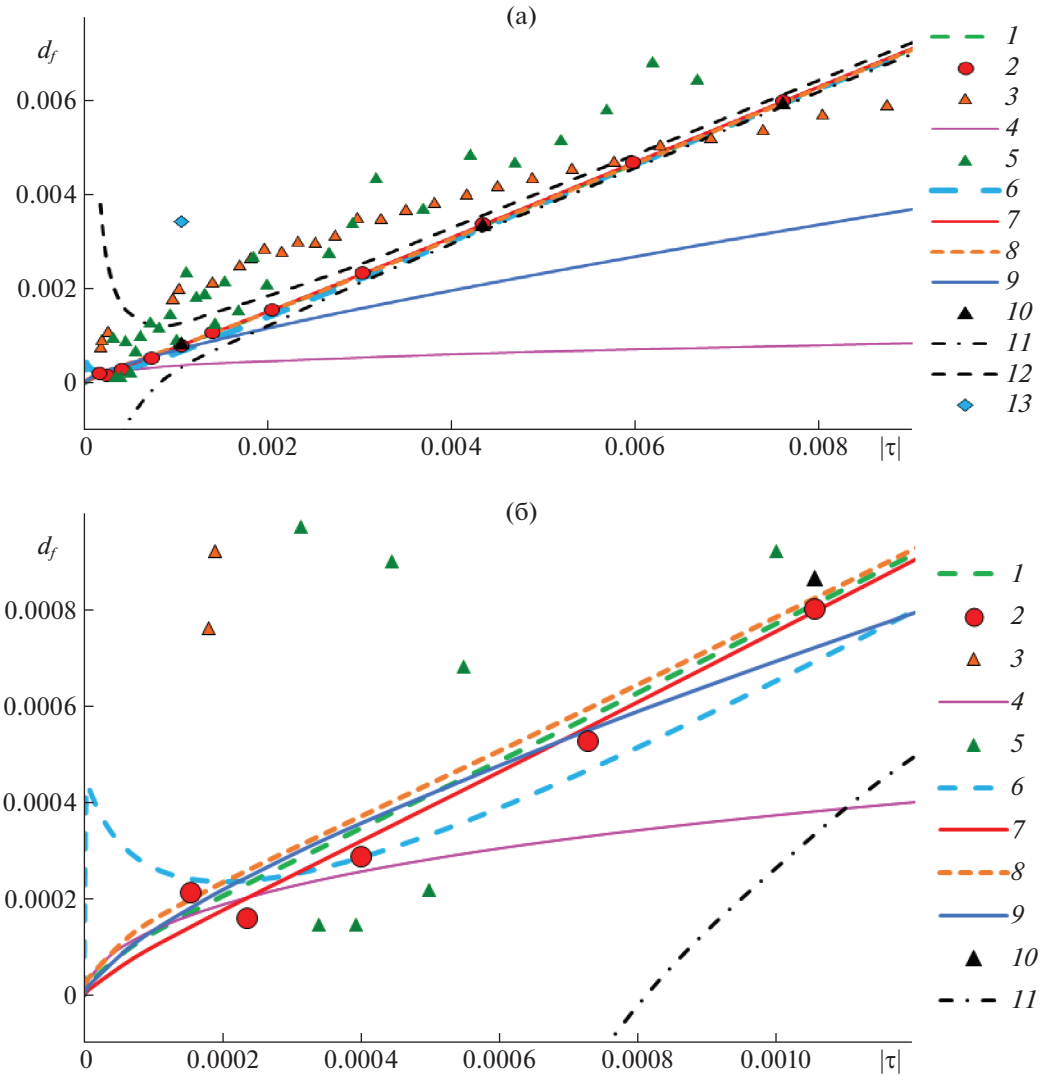


Рис. 1. Модели среднего диаметра: *1* – модель (16), (21) с параметрами (23), $d_f^{(\mathrm{III})}$; *2* – данные $d_f^{[1]}$ [1]; *3* – d_f, рассчитанные на основе РГ (23) [24]; *4* – расчет по локальному уравнению (3) с параметрами (23); *5* – данные [32]; *6* – расчет d_f по локальным уравнениям [1]; *7* – модель (16), (21) с параметрами (27), $d_f^{(\mathrm{I})}$; *8* – модель (16), (21) с параметрами (24), $d_f^{(\mathrm{II})}$; *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 $D_{2\beta} = 0.0039$.

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

среднее квадратическое отклонение, RMS:

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

абсолютное среднее отклонение, AAD:

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

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][a]	53	0.0565	0.0158	−0.0114	0.0559
[1][b]	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

[a]Экспериментальные данные и значение критической точки работы [1].

[b]Экспериментальные данные [1].

стандартное отклонение, SDV:

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

систематическое отклонение, BIAS:

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

где $\Delta y_i = y_{\mathrm{exp}}^{(i)} - y_{\mathrm{calc}}^{(i)}$; $\delta y = 100\Delta y_i / y_{\mathrm{exp}}^{(i)}, \%$, $y_{\mathrm{exp}}^{(i)} = y_{\mathrm{exp}}(T_i)$ и $y_{\mathrm{calc}}^{(i)} = y_{\mathrm{calc}}(T_i)$ – 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, ε_{d_f}, по формуле:

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

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

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

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):

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

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):

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

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, ρ^- и ρ^+, 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, ρ^- и ρ^+ [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 ρ^- и ρ^+ [1]) модели (3) с параметрами (23) составляет $\tau \le 0.00105$, а с параметрами (24) эта область несколько шире: $\tau \le 0.00138$. В области $0.0003 \le \tau \le 0.0005$ 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 расчете 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).

Таблица 5. Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенного пара ρ^- этана, рассчитанные по уравнению (16)

Ссылка	n	RMS, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[1][a]	45	0.303	0.125	0.0132	0.306
[1][b]	32	0.107	0.0537	0.0387	0.101
[1][c]	21	0.0152	0.013	−0.0004	0.0155
[14][d]	39	0.944	0.804	0.804	0.501
[14][e]	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

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

[b]Экспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией в окрестности критической точки.

[c]Экспериментальные данные.

[d]Использованы критические параметры [14]: $T_c = 305.2692$ K, $\rho_c = 206$ кг/м^3.

[e]Использованы критические параметры данной работы: $T_c = 305.322$ K, $\rho_c = 206.18$ кг/м^3.

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

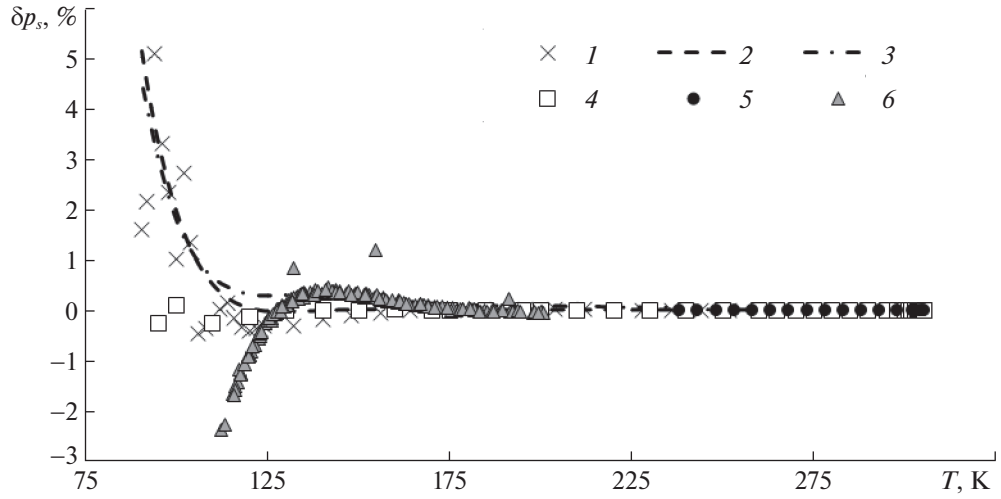


Рис. 2. Относительные отклонения $(p_{s,e} - p_{s,calc})/p_{s,e} \times 100\%$, давления $p_{s,calc}$, рассчитанного по уравнению (10), от: а) расчетных значений, $p_{s,e}$: *1* – [30]; *2* – [1]; *3* – [34]; б) опытных данных, $p_{s,e}$: *4* – [1]; *5* – [6]; *6* – [10].

Таблица 6. Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенной жидкости ρ^+ этана, рассчитанные по уравнению (21)

Ссылка	n	RMS, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[1][a]	43	0.0602	0.0265	−0.0172	0.0584
[1][b]	32	0.0609	0.00871	−0.00086	0.0103
[14][c]	39	0.0102	0.551	−0.546	0.509
[14][d]	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

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

[b]Экспериментальные данные.

[c]Использованы критические параметры [14]: T_c = 305.2692 K, ρ_c = 206 кг/м^3.

[d]Использованы критические параметры данной работы: T_c = 305.322 K, ρ_c = 206.18 кг/м^3.

Таблица 7. Коэффициенты уравнения (13)

i	d_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	D_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: $d_f^{[1]} = D_1\tau^{\beta_1} + D_2\tau^{\beta_2} + o\left(\tau^{\beta_2}\right)$ и $d_s = D_1\tau^{\beta_1} - D_2\tau^{\beta_2} + o\left(\tau^{\beta_2}\right)$, 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 $0.001 \le \tau \le 1 - T_{tr}/T_c$ (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, ρ^-, ρ^+ 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 ρ^- и ρ^+ [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: $|\text{BIAS}| = 0.0004\%$ и $|\text{BIAS}| = 0.000871\%$ соответственно. Если значения AAD и BIAS по модулю близки, AAD $\simeq |\text{BIAS}|$, 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. 1б, линии *1* и *8*), чем $d_f^{(I)}$, описывают данные о $d_f^{[1]}$ [1], но также не выходят за границы экспериментальной неопределенности $d_f^{[1]}$ (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, ρ^- и ρ^+ [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 K < T < T_c и T_{tr} < T < 150 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 изобарная теплоемкость, C_p^0, и производная, $r'(T)$, связаны зависимостью [45]:

$$C_x' - C_p^0 = -\frac{dr}{dT}. \qquad (34)$$

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

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	–	–

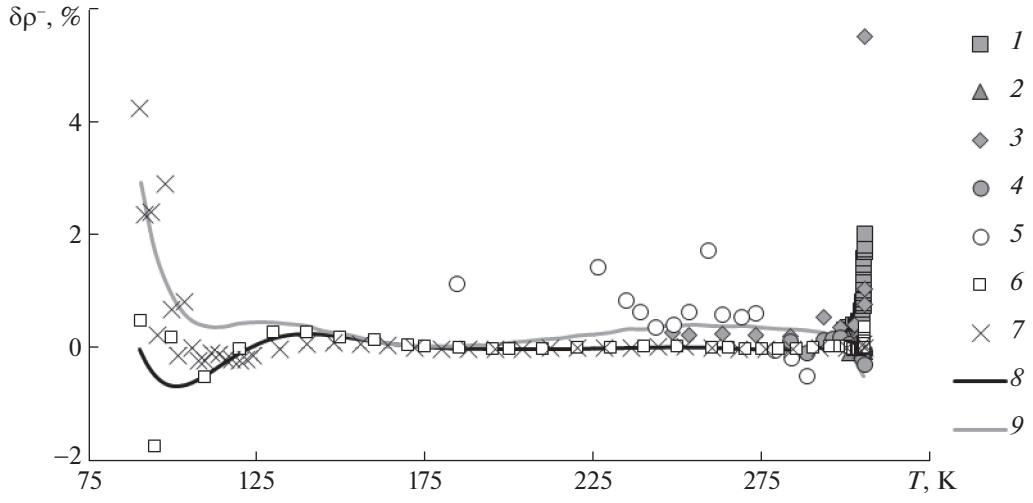


Рис. 3. Относительные отклонения $(\rho_e^- - \rho_{calc}^-)/\rho_e^- \times 100\%$, плотности ρ_{calc}^- насыщенного пара, рассчитанные по (16), от: а) опытных данных, ρ_e^-: *1* – [14]; *2* – [14] (с критическими параметрами данной работы); *3* – [6]; *4* – [15]; *5* – [12]; *6* – [1]; б) расчетных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

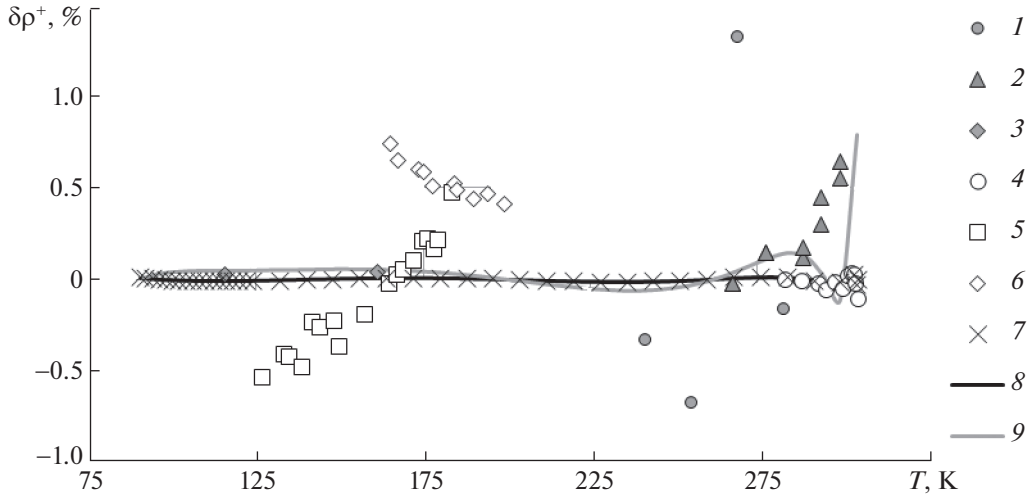


Рис. 4. Относительные отклонения $(\rho_e^+ - \rho_{calc}^+)/\rho_e^+ \times 100\%$ плотности ρ_{calc}^+ жидкости на линии насыщения, рассчитанные по уравнению линии насыщения (21), от: а) экспериментальных данных, ρ_e^+: *1* – [5]; *2* – [7]; *3* – [9]; *4* – [15]; *5* – [20]; *6* – [13]; б) расчетных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

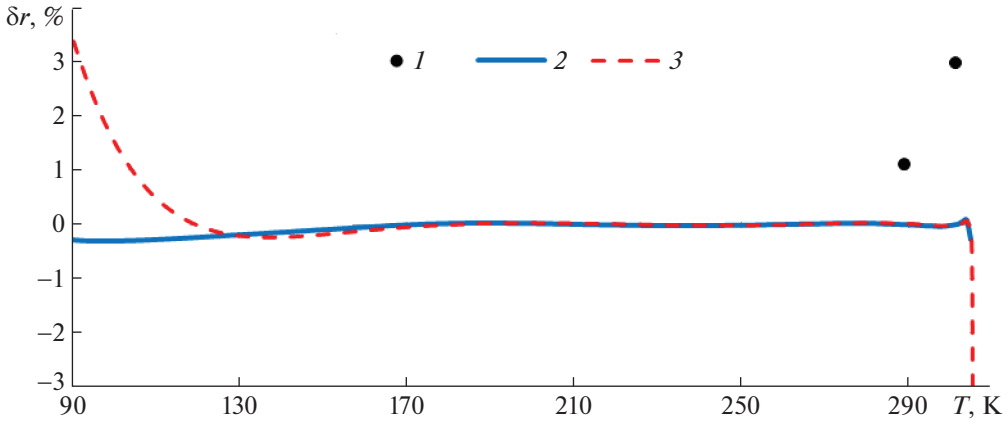


Рис. 5. Относительные отклонения $\delta r = (r_e - r_{calc})/r_e \times 100,\%$, теплоты парообразования r_{calc}, рассчитанной по (9), от опытных [39] и расчетных [1, 30] данных r_e: *1* – [39]; *2* – [30]; *3* – [1].

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 показывают, что $|dr/dT|$ имеет минимум в области низких температур. Однако, значения $|dr/dT|$, рассчитанные на основе [1] и [30], согласуются между собой только до $T \approx 135$ K (рис. 5). Начиная с $T \approx 135$ K, 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

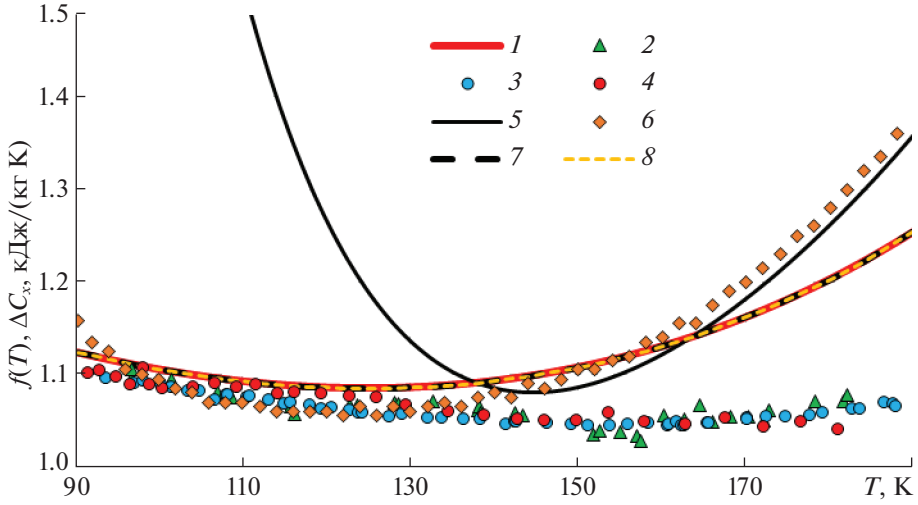


Рис. 6. Поведение $\Delta C_x = C'_x - C^0_p$ и $f(T) = |dr/dT|$ в окрестности тройной точки: *1* – $f(T)$, вариант I; *2* – ΔC_x [41]; *3* – ΔC_x [42]; *4* – ΔC_x [43]; *5* – расчет по локальным уравнениям ЛФЗ [1]; *6* – расчет по табличным данным об энтальпии на линии насыщения [30]; *7* – $f(T)$, 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, ρ^-, ρ^+ [1]. Поэтому могла возникнуть ситуация, когда модель ЛФЗ "переобучена", т.е. с высокой точностью воспроизводит исходную информацию, (p_s, ρ^-, ρ^+ [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, ρ^-, ρ^+ [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. 1б, 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, ρ^-, ρ^+, 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. 4б). 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, ρ^-, ρ^+ 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 кривой сосуществования малоизученных в термодинамическом плане веществ, например, перфтороктана [46]. Метод позволяет с малой неопределенностью рассчитать теплоемкость насыщенной жидкости в окрестности тройной точки, теплоту парообразования, обеспечить согласованность (p_s, ρ^-, ρ^+, r, d_f, d_s, r^*, C_x) данных, критических параметров и критических индексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Funke M., Kleinrahm 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.* // AIChE 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. *Шпильрайн 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.