

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

БОДЮЛ ОЛЕНА СТАНІСЛАВІВНА

УДК 536.42;536.71;536.77

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСОВАНИХ ФАЗ МЕТАНУ
ТА ЙОГО ГАЛОЇДОПОХІДНИХ**

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О. С. Бодюл

Науковий керівник
Якуб Лідія Миколаївна,
доктор технічних наук, професор

Примірник дисертації ідентичний
за змістом з іншими примірниками

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 41.088.03
д.т.н., професор



В. І Мілованов

АНОТАЦІЯ

Бодюл О.С. Теплофізичні властивості конденсованих фаз метану та його галоїдопохідних. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2019.

Дисертаційна робота Бодюл О.С. присвячена вирішенню проблеми прогнозування теплофізичних властивостей конденсованих фаз метану і його галоїдопохідних на лініях сублімації і плавлення та в однофазній області в широкому діапазоні температур і тисків.

Метою роботи є розробка засобів розрахунку теплофізичних властивостей криогенних речовин (фреонів метанового ряду) на основі поєднання теоретичних методів розрахунку з комп'ютерним моделюванням Монте-Карло.

Об'єктом дослідження є метан CH_4 та його галоїдопохідні тетрафторметан CF_4 і тетрахлорметан CCl_4 в конденсованому стані.

Предметом дослідження є фазові діаграми в області лінії плавлення та термодинамічні властивості співіснуючих фаз конденсованого метану і його галоїдопохідних у широкому інтервалі температур і тисків.

Основні методи дослідження в роботі – розрахунково-теоретичні, засновані на термодинамічній теорії збурень, а також метод комп'ютерного моделювання Монте-Карло.

У вступі обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, актуальність дослідження, сформульовано мету та задачі дослідження, показаний її зв'язок з існуючими науковими програмами і темами, розглянуто наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів. Наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи та публікації.

Зміст роботи розкривається в чотирьох основних розділах.

Перший розділ присвячений розгляду теоретичних підходів до побудови рівнянь стану конденсованих фаз метану та його галоїдопохідних тетрафторметану CF_4 , тетрахлорметану CCl_4 . Виконано огляд існуючих розрахунково-теоретичних методів дослідження термодинамічних властивостей молекулярних кристалів при високих тисках. Розглянуто термодинамічну теорію збурень як основу побудови рівняння стану твердої та рідкої фаз метану. Наведено короткий аналіз публікацій, щодо теоретичних методів дослідження теплофізичних властивостей молекулярних кристалів. Увагу приділено методам, що дозволяють отримати рівняння стану в області високих тисків, зокрема на лінії плавлення. Розглянуто та проаналізовано основні проблеми, що виникають при розробці рівняння стану сильно стиснутих твердих тіл та виділено напрямки в їх вирішенні. Розглянуто роботи, що присвячені експериментальним дослідженням властивостей метану та його похідних на лініях сублімації та плавлення при високих тисках.

Проаналізовано можливості застосування комп'ютерного експерименту Монте-Карло як інструменту дослідження властивостей конденсованих фаз речовин в області екстремальних параметрів стану.

У другому розділі запропоновано рівняння стану для вільної енергії Гельмгольца конденсованого метану та його галоїдопохідних, побудоване в рамках теорії збурень, де в якості нульового наближення виступає кристал, що складається зі сферичних молекул, а в якості потенціалу збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану. Досліджено одну з фаз кристалічного метану – високотемпературну гранецентровану кубічну (ГЦК) фазу, яка характеризується практично вільним обертанням молекул, що знаходяться в вузлах ґратки. Встановлено, що нецентральный характер взаємодії молекул CH_4 на малих відстанях мало позначається на поведінці кристалічного метану в області високих температур. Відносно невелике значення поправки на октуполь-октупольну взаємодію молекул метану дозволило застосувати термодинамічну теорію збурень, де в якості нульового наближення виступає система сферичних

молекул, а в якості потенціалу збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану. Запропоноване канонічне рівняння стану для метану містить основний внесок у вільну енергію, що відповідає моделі Леннард-Джонсівського кристалу з ГЦК ґраткою, а також поправку на октуполь-октупольну взаємодію. Було встановлено, що розроблене в рамках термодинамічної теорії збурень рівняння стану дозволяє досить надійно розраховувати термодинамічні функції високотемпературної фази метану на лінії сублімації в діапазоні температур від 40 К до 90 К при атмосферному тиску та на лінії плавлення в області температур від 90 К до 300 К та тиску до 10 кбар. Отримані у роботі розрахункові дані з достатньою точністю узгоджуються з експериментальними даними.

Виконані розрахунки дозволили оцінити вклади октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану на лініях сублімації і плавлення, а також чутливість результатів до вибору параметрів потенціалу.

Третій розділ присвячений дослідженню положення лінії плавлення метану на фазовій діаграмі та властивостям співіснуючих фаз при високому тиску. Для прогнозування кривої плавлення використовуються рівняння стану для кристалічної фази та для рідкої фази метану. Обидва рівняння отримані в рамках теорії збурень, в якій кристал або рідина, що складаються зі сферичних молекул, виступають в якості опорної системи, а октуполь-октупольна взаємодія молекул метану є збуренням. В якості рівняння стану опорної системи для рідкого метану було обрано рівняння, запропоноване у роботі Колафи і Незбеди, яке дає найкращий опис даних комп'ютерного моделювання для Леннард-Джонсівського флюїду. Це рівняння було доповнено в дисертаційній роботі поправкою на октуполь-октупольну взаємодію. Температурна залежність тиску плавлення і густини твердої та рідкої фаз на лінії плавлення метану були визначені з використанням стандартних умов механічного (рівності тисків) і матеріального (рівності хімічних потенціалів) балансів при рівності температур.

Результати розрахунків параметрів лінії плавлення метану добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання, отриманих декількома різними обчислювальними методами.

Четвертий розділ дисертації присвячений дослідженню теплофізичних властивостей метану, тетрафторметану та тетрахлорметану методом комп'ютерного моделювання. Наведено результати дослідження методом Монте-Карло, які порівняно з розрахунками термодинамічних властивостей метану та його галоїдопохідних, представленими в розділі 2. Відсутність експериментальних даних при високих тисках, залишає тільки можливість оцінити рівняння стану шляхом порівняння з комп'ютерним експериментом. Розрахунки дозволили не тільки переконатися в надійності застосовуваних теоретично обґрунтованих рівнянь стану, але також дали можливість розширити область їх застосування. Так, було встановлено, що зміна типу кристалічної решітки CF_4 з гранецентрованої на моноклінну не впливає суттєво на величину термодинамічних функцій кристала, оскільки вони визначаються головним чином взаємодією найближчих молекул, розташування яких в цих типах кристалічних структур однакове. Також у четвертому розділі описано оновлену версію автоматизованої системи «ThermoPro-5», призначену для розрахунків теплофізичних властивостей широкого спектру технічно важливих речовин.

В роботі отримано ряд нових результатів, зокрема:

– вперше розраховано термодинамічні властивості кристалічного метану та тетрахлорметану, а також моноклінної структури твердого тетрафторметану на лінії сублімації за допомогою методу Монте-Карло з використанням орієнтаційно-залежного потенціалу взаємодії молекул;

– вперше досліджена можливість прогнозування положення лінії плавлення на фазовій діаграмі метану, застосовуючи окремі рівняння стану для його твердої та рідкої фаз в рамках теорії збурень з використанням єдиного малого параметру;

– отримав подальший розвиток підхід до побудови теоретичних рівнянь стану молекулярних кристалів, що враховують нецентральну октуполь-октупольну взаємодію молекул метану та його галоїдопохідних. Зіставлення результатів розрахунків, що виконані в роботі, з наявними даними експерименту показує, що розроблені в дисертаційній роботі теоретично обґрунтовані рівняння стану можуть бути застосовані до інших холодоагентів, що мають структуру, подібну до метану.

Наукове значення мають наступні результати дослідження:

- отримане рівняння стану, що адекватно описує властивості метану в широкій області температур і тисків та на лінії плавлення;
- оцінений суттєвий внесок октуполь-октупольної взаємодії у властивості метану на лініях сублімації і плавлення;
- виявлена узгодженість отриманих результатів комп'ютерного моделювання Монте-Карло із застосуванням потенціалу взаємодії, запропонованого в роботі, з наявними даними експерименту;
- одержані результати розрахунку термодинамічних властивостей метану та його галоїдопохідних у широкому інтервалі температур і тисків.

Практичне значення мають представлені в роботі таблиці термодинамічних властивостей метану і його галоїдопохідних, а також оновлена версія автоматизованої системи розрахунку термодинамічних властивостей технічно важливих для низькотемпературної техніки речовин «ThermoPro-5», де реалізовані розрахунково-теоретичні методи, запропоновані в дисертації.

Ключові слова: теплофізичні властивості, фазова діаграма, рівняння стану, лінія плавлення, метан, метод Монте-Карло, октуполь-октупольна взаємодія, потенціал Леннард-Джонса, автоматизована система розрахунку.

ABSTRACT

Bodiul O.S. Thermophysical properties of condensed phases of methane and its halogen derivatives. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.14.06 – Technical Thermophysics and Industrial Heat Power Engineering. – Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, 2019.

The thesis is devoted to the complex theoretically-based study of thermophysical properties of the condensed phases of methane and its halogen derivatives on their melting lines and in single-phase regions over a wide range of temperatures and pressures.

The purpose of the work is to develop the means for calculating the thermophysical properties of cryogenic substances (methane series freons) on the basis of a combination of theoretical calculation methods with the Monte Carlo computer simulation.

The object of the study is methane CH_4 and its halogenated tetrafluoromethane CF_4 and carbon tetrachloride CCl_4 in a condensed state.

The subject of the study is the phase diagrams in the melting line and the thermodynamic properties of the coexisting phases of the condensed methane and its halogen derivatives in a wide range of temperatures and pressures.

The main methods of research in the work – calculated and theoretical, based on the thermodynamic theory of perturbations, as well as the method of computer modeling Monte Carlo.

The introduction substantiates the choice of the topic of dissertation work, the relevance of the research, formulates the purpose and objectives of the study, shows its connection with existing scientific programs and topics, reviews the scientific novelty and the practical value of the results obtained. The data on the personal contribution of the applicant, testing of work and publication are given.

The content of the work is revealed in four main sections.

The first section is devoted to the consideration of theoretical approaches to the construction of equations of state of condensed phases of methane, tetrafluoromethane and tetrachloromethane. A review of existing dissection-theoretical methods of studying the thermodynamic properties of molecular crystals at high pressures is performed. The thermodynamic theory of perturbations is considered as the basis for constructing an equation of state of solid and liquid phases of methane. A brief analysis of publications, on theoretical methods of investigation of thermophysical properties of molecular crystals is given. Attention is paid to methods that allow us to obtain a state equation in the region of high pressures, in particular on the melting line. The main problems that arise in developing the equation of the state of strongly compressed solids are considered and analyzed and the directions in their solution are highlighted. The paper devoted to the experimental study of the properties of methane and its derivatives on the sublimation and melting lines at high pressures is considered.

The possibilities of using the Monte Carlo computer experiment as an instrument for studying the properties of condensed phases of substances in the field of extreme state parameters are analyzed.

In the second section, the equation for the free energy of a Helmholtz of condensed methane and its halogen derivatives is proposed, constructed in the framework of the perturbation theory, where the crystal consisting of spherical molecules acts as a zero approximation, and the octupole-octupole interaction of methane molecules acts as a potential for perturbation. One of the phases of crystalline methane - a high-temperature, fcc-phase, which is characterized by the practically free rotation of molecules located in the nodes of the lattice, is studied. It was established that the noncentral nature of the interaction of CH_4 molecules at small distances affects the behavior of crystalline methane in the region of high temperatures. The relatively small correction value for the octupole-octupole interaction of methane molecules allowed the use of the thermodynamic perturbation theory, where the system of spherical molecules acts as a zero approximation, and as octupole-octupole interaction of methane molecules as a potential of perturbation. The proposed canonical state of

equation for methane contains the main contribution to free energy, which corresponds to the Lennard-Johnson crystal model with the fcc lattice, as well as the correction for the octupole-octupole interaction. It has been established that the state of the equation developed in the framework of the thermodynamic perturbation theory allows to reliably calculate the thermodynamic functions of the high-temperature phase of methane on the sublimation line in the temperature range from 40 K to 90 K at atmospheric pressure and on the melting line in the temperature range from 90 K to 300 K and pressure up to 10 kbar. The calculated data obtained in the work with sufficient accuracy are consistent with the experimental data.

The performed calculations made it possible to estimate the contributions of octupole-octupole interaction in the thermodynamic properties of solid methane in the sublimation and melting lines, as well as the sensitivity of the results to the selection of potential parameters.

The third section is devoted to the study of the position of the melting line of methane on the phase diagram and the properties of coexisting phases at high pressure. To predict the melting curve, the state equation for the crystalline phase and for the liquid phase of methane are used. Both equations are obtained in the theory of perturbations, in which a crystal or a liquid composed of spherical molecules act as a reference system, and the octupole-octupole interaction of methane molecules is perturbation. As the equation of the state of the reference system for liquid methane, the equation proposed in the Kolafi and Bezsudi work was chosen, which gives the best description of computer modeling data for the Lennard-Jones fluids. This equation was supplemented in the dissertation by the correction for the octupole-octupole interaction. The temperature dependence of the melting pressure and the density of the solid and liquid phases on the melting line of methane were determined using the standard mechanical (equivalence of pressure) and material (equalities of chemical potentials) balances for temperature equilibrium.

The results of calculations of the parameters of the melting line of methane are in good agreement with the data of computer simulation obtained by several different computational methods.

The fourth section of the dissertation is devoted to the study of thermophysical properties of methane, tetrafluoromethane and tetrachloromethane by computer modeling. The results of the Monte Carlo method are presented, which are compared with the calculations of the thermodynamic properties of methane and its halogen derivatives. The lack of experimental data at high pressures leaves only the possibility to estimate the state equation by comparison with a computer experiment. The calculations allowed not only to verify the reliability of the theoretically grounded state equations, but also to expand the scope of their application. Thus, it was found that a change in the type of crystalline lattice CF_4 from a centered monoclinic does not significantly affect the magnitude of the thermodynamic functions of the crystal, since they are determined predominantly by the interaction of the nearest molecules, the positions of which in these types of crystalline structures are the same. Also, the fourth section describes the updated version of the automated system «ThermoPro-5», intended for calculations of thermophysical properties of a wide range of technically important substances.

A new results were obtained in the work:

- for the first time thermodynamic properties of crystalline methane and tetrachloromethane were calculated, as well as the monoclinic structure of solid tetrafluoromethane on the sublimation line using the Monte Carlo method using the orientation-dependent molecular interaction potential;

- for the first time the possibility of forecasting the position of the melting line on the phase diagram of methane was studied, using separate state equations for its solid and liquid phases within the theory of perturbations using a single small parameter;

- received a further development approach to the construction of theoretical equations of the state of molecular crystals, taking into account the noncentral octupole-octupole interaction of methane molecules and their halogen derivatives. The

comparison of the calculated and experimental data shows that the developed equations of state can be applied also to other refrigerants having structure similar to methane.

The following results have a scientific importance:

- the equation of state that adequately describes the properties of methane in a wide range of temperatures and pressures and on the melting line is adequately described;

- appreciated the significant contribution octupole-octupole interaction in the properties of methane on the sublimation and melting lines;

- the co-ordination of the obtained results of Monte-Carlo simulation was revealed using the interaction potential proposed in the work, with available experimental data;

- obtained results of calculation of thermodynamic properties of methane and its halogen derivatives in a wide range of temperatures and pressures.

Practical significance are presented in the table of thermodynamic properties of methane and its halogen derivatives, as well as an updated version of the automated system for calculating the thermodynamic properties of «ThermoPro-5» technically important substances for low-temperature technology, where the calculation and theoretical methods proposed in the dissertation are implemented.

Key words: thermodynamic properties, phase diagram, equation of state, melting line, methane, Monte Carlo method, octupole-octupole interaction, the Lennard-Jones potential, an automated calculation system.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. A.A. Vasserman, A.G. Slyenko, S.V. Bodyul, Yu.V. Gondarenko, E.S. Bodyul. Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids. // International Journal of Thermophysics. – 2001. – Vol. 22, No. 2. – P.478-484.
2. Vasserman A.A., Bodyul S.V., Bodyul E.S. The Automated System for Calculating Thermophysical Properties of Fluids and Thermal Processes of Cryogenic Plants. // International Journal of Thermophysics. – 2004.–Vol. 25, Iss. 2. – P. 371-377.
3. Вассерман А.А., Бодюл С.В., Бодюл Е.С. Информационное обеспечение проектирования и оптимизации низкотемпературных установок. // Холодильная техника и технология. –2006. –№ 2 (100).– С. 44-47.
4. Yakub L.N., Bodiul O.S. Low-temperature equation of state of solid methane. // Refrigeration engineering and technology. – 2016 . –Vol. 52, iss. 1. – PP.73-77.
5. Якуб Л.Н., Бодюл Е.С. Термодинамические свойства метана при высоких давлениях. // Технические газы. –2016. – Том 16, № 2.– С. 54-59.
6. Yakub L.N., Bodiul E.S. Melting line parameters and thermodynamic properties of methane at high pressures. // Journal of Low Temperature Physics. – 2017. –Vol. 187, iss. 1. –P. 33-42.
7. Бодюл Е.С. Автоматизированная система для определения теплофизических свойств технических веществ. // Холодильная техника и технология. –2017. –Том 53, выпуск 5. – С. 63-67.
8. Якуб Л.М., Бодюл О.С. Рівняння стану конденсованого метану при високих тисках. / Л.М. Якуб, О.С. Бодюл // Холодильна техніка та технологія. – 2018. – Том 54, випуск 4.– С. 52-57.
9. Yakub, L.N , Bodiul, O.S. Thermodynamic properties of CH₄, CCl₄ and CF₄ on the melting line. Theory and computer simulation. / L.N. Yakub, O.S. Bodiul // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45, iss. 3.

Публікації апробаційного характеру

1. A.A.Vasserman, A.G.Slynko, S.V.Bodyul, Yu.G.Gondarenko, E.S. Bodyul. Thermophysical Databank for Technically Important Gases and Liquids. // Abstracts of the 14-th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Co, USA (25-30 June, 2000). – 2000. – P. 442.

2. Vasserman A.A., Bodyul S.V., Bodyul E.S. The Automated System for Calculating Thermophysical Properties of Fluids and Thermal Processes of Cryogenic Plants. // Abstracts of the Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties, June 22-27, 2003, Boulder, Colorado USA. Compiled and Edited by: D.G. Friend and M.L. Huber. National Institute of Standards and Technology. –2003. –P. 237, 258.

3. Yakub, L.N., Bodiul, O.S. Thermodynamic properties of methane and its derivatives on the melting line. // Abstracts of the 7th International Conference «Physics of liquid matter: modern problems» (May 27-30, 2016). 2016. –P. 208.

4. Yakub, L.N., Bodiul, O.S. Melting Line Parameters and Thermodynamic Properties of Methane at High Pressures. // 11th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 18-24 August, 2016. Book of Abstracts. – 2016. – Turku, Finland. – P. 21

5. Якуб Л.Н., Бодюл Е.С. Плавлення і свойства сосуцествуючих фаз метана при високих давлениях. Праці XVI Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології» (5-7 жовтня 2016 року). –2016. –С. 69-71.

6. Bodiul O.S., Yakub L.N. Thermodynamic properties of tetrafluoromethane in the solid phase I. // VIII International Conference for Professionals & Young Scientists «Low temperature physics» (ICPYSLTP 2017) (May 29 - June 2, 2017, Kharkiv): Conference Program and Book of Abstracts. – 2017. – P. 124.

7. Yakub L.N., Bodiul O.S. Solidification Line and Properties of Liquid Methane at High Pressures. / L.N. Yakub, O.S. Bodiul // Abstracts of the 8th

International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems», May 18-22, 2018, Taras Shevchenko National University of Kyiv. – 2018. – Kyiv. – P. 178.

8. Yakub L.N., Bodiul E.S. Thermodynamic Properties of CH₄, CCl₄ and CF₄ on the Melting Line. Theory and Computer Simulation. / L.N. Yakub, E.S. Bodiul // 12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 26-31, 2018. Abstract book. – 2018. – Wrocław / Wojanów, Poland. – P. 46 (M4.12).

9. Якуб Л.М., Бодюл О.С. Термодинамічні властивості отверділих метану CH₄, перфторметану CF₄ та перхлорметану CCl₄. // Матеріали XVII Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», 26-29 вересня 2018 року. – 2018. – Одеса. – С. 183-184.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНДЕНСОВАНИХ ФАЗ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ	28
1.1 Емпіричні рівняння стану твердих тіл і рідин в області високих тисків	28
1.2 Теоретичні підходи до побудови рівнянь стану молекулярних твердих тіл	33
1.3 Комп'ютерний експеримент як інструмент дослідження властивостей кристалів в області високих тисків	40
1.4 Експериментальні дослідження властивостей і фазових діаграм метану і його галоїдопохідних	46
РОЗДІЛ 2 РІВНЯННЯ СТАНУ ОТВЕРДІЛОГО МЕТАНУ	58
2.1 Потенціальна модель взаємодії молекул.....	58
2.2 Рівняння стану класичного ГЦК-кристала.....	62
2.3 Термодинамічні властивості метану на лініях сублімації і плавлення	68
РОЗДІЛ 3 РОЗРАХУНКИ ЛІНІЇ ПЛАВЛЕННЯ МЕТАНУ	87
3.1 Рівняння стану рідкої фази метану	87
3.2 Розрахунок властивостей рідкого метану в області високих тисків	91
3.3 Оцінка залежності температури плавлення леннард-джонсівського кристалу від тиску	97
3.4 Розрахунок лінії плавлення та молярних об'ємів твердої фази і флюїду метану	102
РОЗДІЛ 4 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ МЕТАНУ І ЙОГО ГАЛОЇДОПОХІДНИХ.....	107

4.1 Дослідження властивостей молекулярних кристалів CH_4 , CF_4 і CCl_4 методом Монте-Карло	107
4.2 Термодинамічні властивості твердих фаз CH_4 , CF_4 та CCl_4 на лінії плавлення і сублімації. Порівняння теорії та комп'ютерного експерименту ...	116
4.3 Автоматизована система розрахунку теплофізичних властивостей речовин «ThermoPro-5»	132
ВИСНОВКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	147
ДОДАТОК А	163
ДОДАТОК Б	181
ДОДАТОК В.....	186

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка;

КР – комбінаційне розсіювання;

МК – комп’ютерне моделювання за методом Монте-Карло;

ТТЗ – термодинамічна теорія збурень;

РС – рівняння стану;

Ab initio – з першооснов, з перших принципів;

NPT – статистичний (канонічний) ансамбль з постійними N (кількість частинок),
 P (тиск) і T (температура);

DFT – теорія функціонала густини (Density Functional Theory);

α_p – коефіцієнт теплового розширення;

β_T – коефіцієнт ізотермічної стисливості;

γ – параметр (коефіцієнт) Грюнайзена;

δ – відносне відхилення;

ε – глибина потенціальної ями;

ε/k – параметр потенціальної функції міжмолекулярної взаємодії;

η – динамічна в’язкість, Па·с;

Ω – октупольний момент;

Ω^* – зведений октупольний момент;

ρ – густина, кг/м³;

ρ^* – зведена густина, $\rho^* = \rho\sigma^3$;

σ – відстань, на якому енергія взаємодії стає рівною нулю;

$\Phi(r)$ – потенціал взаємодії молекул;

a, b, c – коефіцієнти рівнянь;

c_v – ізохорна теплоємність, Дж/(моль·К);

c_p – ізобарна теплоємність, Дж/(моль·К);

E – внутрішня енергія;

h – питома ентальпія, кДж/моль;

M, m – молекулярна маса, кг/кмоль;

p – тиск, МПа;

p^* – зведений тиск, $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

s – питома ентропія, Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

T^* – зведена температура, $T^* = kT/\varepsilon$;

t – температура, °С;

U_N – потенціальна енергія системи N молекул;

$u(r)$ – потенціал «збурення»;

Δu – енергія «збурення»;

v – молярний об'єм, см³/моль;

w_{ij} – парний кореляційний потенціал.

Індекси:

i, j – індекси коефіцієнтів;

m – індекс параметра на лінії плавлення.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Рішення цілого ряду прикладних завдань низькотемпературної техніки, теплофізики, астрономії неможливо без надійної інформації про термодинамічні властивості метану та його галоїдопохідних. При проектуванні багатьох технологічних процесів необхідні дані щодо термодинамічних властивостей метану, зокрема при низьких температурах і високих тисках. При експлуатації апаратури, що використовується для переробки метану, потрібні точні дані про його термодинамічні властивості при низьких температурах, як в рідкій так і в твердій фазах. Поряд з іншими джерелами холоду, широко використовуються системи заходження – кріостати на затверділих газах, в яких за рахунок сублімації фазового переходу у твердому стані або плавлення холодоагенту відбувається відбір тепла від охолоджуваного елемента приладу. Дані про теплофізичні властивості метану є дуже важливими для попередження гідратуутворення та промерзання поверхонь тертя обладнання газорозподільчих станцій у системах транспорту природного газу, основним компонентом якого є метан. При проектуванні установок кріогенної техніки та обладнання з розділення атмосферних газів інформація про властивості фреонів метанового ряду та інших кріогенних речовин в конденсованому стані також є необхідною [1, 2].

В останні роки виник великий інтерес до властивостей молекулярних кристалів, таких як метан і бінарні суміші, що включають метан, при високому тиску після того, як було встановлено, що метан у конденсованому стані існує не тільки на Землі, але і на деяких планетах Сонячної системи, наприклад, на супутнику Сатурна – Титані [3]. Метан CH_4 є найбільш поширеною органічною речовиною у Всесвіті. Знання властивостей конденсованих форм метану, а також його фазової діаграми має велике значення не тільки для планетарної фізики, а і для ряду інших галузей науки і техніки.

Тетрафторметан (CF_4) та тетрахлорметан (CCl_4) є аналогами метану, комерційне значення яких нещодавно значно збільшилося після розробки технології сухого травлення в мікроелектроніці [4]. CF_4 також використовується в процесі ректифікації при розділенні газових сумішей в якості речовини-посередника.

Ще однією сферою застосування цих даних є пошук нових енергоємних молекулярних систем на основі вуглецевих матеріалів, придатних для зберігання і легкого вилучення з них молекулярного водню як палива, що вимагає знання термодинамічних властивостей цих речовин при високому тиску [5].

Для вирішення всіх цих завдань необхідно мати надійні рівняння стану конденсованих речовин в широкій області температур і тисків. Обмежені можливості експериментальних досліджень в області низьких температур і високого тиску роблять необхідним проведення теоретичних досліджень властивостей метану і його галоїдопохідних, а також комп'ютерного експерименту.

У дослідження термодинамічних властивостей конденсованих фаз CH_4 , CF_4 , CCl_4 , (фреонів R50, R10 та R14 метанового ряду) зробили великий внесок науковці Одеської школи теплофізики: Вассерман О.А., Недоступ В.І., Геллер В.З.; вчені ФТІНТ НАН України, наукова школа академіка В.Г. Манжелія: Прохватулов А.І., Багацький М.І, а також німецькі науковці Інституту термо- і флюїддинаміки (Ruhr University Bochum): Зетцманн (U. Setzmann), В. Вагнер (W. Wagner) та ін.

У дослідження фазових діаграм при високих тисках значний внесок зробили Р. Біні (R. Bini), Е. Абрамсон (E. Abramson), М. Ченг (M. Cheng), В. Дениелс (W. Daniels), В. Бін (V. Bean), С. Сасаки (S. Sasaki), І. Ікеда (Y. Ikeda), Т. Ягі (T. Yagi).

Властивості метану при середньому тиску мають вирішальне значення для моделювання та розуміння формування і стабільності вуглеводнів в мантії Землі та земної кори [6].

Тетрафторметан CF_4 (фреон R14) – молекулярний аналог метану, завдяки своїй простоті і високій симетрії привертає увагу багатьох дослідницьких груп. Відзначається значний обсяг досліджень його властивостей в різних інтервалах температур і тисків. Тетрафторметан також є побічним продуктом детонації і розуміння його хімічних і фізичних властивостей має вирішальне значення для моделювання фізики вибухових речовин.

Тетрахлорметан CCl_4 (фреон R10) відноситься до числа висококиплячих речовин. Його термодинамічні властивості добре вивчені в рідкій фазі та на лінії насичення, але обсяг експериментальних даних твердої фази вкрай обмежений.

Систематизації теплофізичних властивостей зазначених речовин присвячені фундаментальні монографії, зокрема «Термодинамические свойства метана» В.В. Сичова, А.А. Вассермана, В.А. Загорученка та ін. [7]. У цій монографії міститься докладний аналіз наявних на час її видання експериментальних даних, а також таблиці розрахункових значень термічних і калоричних властивостей рідкої фази метану. В монографії також представлений невеликий обсяг експериментальних даних на лінії затвердіння.

Обмежений обсяг експериментальних досліджень твердого метану пов'язаний з цілою низкою методичних труднощів в проведенні експериментів при вкрай низьких температурах. Слід зазначити, що за роки, які минули з моменту виходу монографії [7], обсяг опублікованих результатів експериментальних досліджень помітно збільшився, але є недостатнім для побудови емпіричних рівнянь стану.

У монографії «Термодинамические свойства фреонов» під редакцією С.Л. Ривкіна (автори В.В. Алтунін, В.З. Геллер) [8] наведені вичерпні дані про теплофізичні властивості цих фреонів в рідкому стані на лініях насичення і кипіння, але практично відсутні дані по твердій фазі CCl_4 , та наведені лише малочислені експериментальні дані по CF_4 .

Для вирішення таких завдань необхідно мати надійні рівняння стану конденсованих речовин в області високих тисків. Обмежені можливості

експериментальних досліджень в області низьких температур і високих тисків роблять актуальним проведення розрахунково-теоретичних досліджень властивостей метану і його галоїдопохідних, а також комп'ютерного експерименту. Дослідження, виконані в дисертаційній роботі, компенсують дефіцит даних в однофазній області існування твердої фази і на лініях плавлення при високих тисках.

У дисертаційній роботі виконано комплексне дослідження теплофізичних властивостей конденсованих фаз метану та його похідних на основі поєднання теоретичних методів та комп'ютерного моделювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно із Законом України «Про енергозбереження», затвердженим Постановою Верховної Ради України №74/94 01.07.1994 р., «Основних положень енергетичної стратегії України на період до 2030 р.», прийнятих Кабінетом Міністрів України 15.03.2006 р.; Законом Кабінету Міністрів України № 148 від 05.02.97 р., що затвердив «Комплексну Державну Програму Енергозбереження».

Дисертаційна робота виконана на кафедрі теплофізики та прикладної екології Інституту холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського Одеської національної академії харчових технологій МОН України. Дослідження, що увійшли до змісту даної роботи, виконувались відповідно до кафедральної тематики «Теоретичне дослідження фазових діаграм твердого метану і його похідних в області високих тисків» та фундаментальної держбюджетної роботи по проекту «Наукові основи прогнозування аномальних властивостей наноструктурованих та енергоємних надкритичних рідин» МК-16/01 ДР № 0116U004685.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є прогнозування термодинамічних властивостей кристалічних фаз метану і його галоїдопохідних (фреонів метанового ряду CF_4 та CCl_4) на лінії сублімації і

плавлення в області високих тисків, де відсутні надійні експериментальні дані, на основі фізично-обґрунтованих рівнянь стану і комп'ютерного моделювання.

Для досягнення поставленої мети потрібно було сформулювати та вирішити наступні основні задачі:

- визначити сучасний стан експериментальних та теоретичних досліджень конденсованих фаз фреонів метанового ряду;

- в рамках термодинамічної теорії збурень отримати теоретичний вираз для вільної енергії Гельмгольца, а також термічного та калоричного рівнянь стану і провести оцінку можливості їх застосування у широкому діапазоні температур і тисків;

- оцінити можливий вплив октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану та його галоїдопохідних у широкому діапазоні параметрів стану, у тому числі на лініях сублімації і плавлення;

- визначити температурну залежність тиску метану на лінії плавлення використовуючи побудовані рівняння стану для вільної енергії Гельмгольца у твердій та рідкій фазах;

- розрахувати термодинамічні властивості метану і його галоїдопохідних в широкому діапазоні температур і тисків;

- провести комп'ютерне моделювання Монте-Карло та розрахунки термодинамічних функцій метану, тетрафторметану та тетрахлорметану в області, де відсутні надійні експериментальні дані;

- перевірити надійність застосованого розрахункового методу порівнянням з прямими обчисленнями термодинамічних властивостей методом Монте-Карло;

- модернізувати та адаптувати до практичного використання автоматизовану систему розрахунку теплофізичних властивостей для холодоагентів у конденсованому стані.

Об'єкт дослідження: криогенні речовини – метан CH_4 та його галоїдопохідні тетрафторметан CF_4 та тетрахлорметан CCl_4 в конденсованому стані.

Предмет дослідження: фазові діаграми в області лінії плавлення та термодинамічні властивості співіснуючих фаз конденсованого метану і його галоїдопохідних у широкому інтервалі температур і тисків.

Методи дослідження: основні методи дослідження в роботі –розрахунково-теоретичні, засновані на термодинамічній теорії збурень, а також методи комп'ютерного моделювання Монте-Карло.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі отримано ряд нових результатів, зокрема:

– **вперше** розраховано термодинамічні властивості кристалічного метану та тетрахлорметану CCl_4 , а також моноклінної структури твердого тетрафторметану CF_4 на лінії сублімації за допомогою методу Монте-Карло з використанням орієнтаційно-залежного потенціалу взаємодії молекул;

– **вперше** досліджена можливість прогнозування положення лінії плавлення на фазовій діаграмі метану, застосовуючи окремі рівняння стану для його твердої та рідкої фаз в рамках теорії збурень з використанням єдиного малого параметру;

– **отримав подальший розвиток** підхід до побудови теоретичних рівнянь стану молекулярних кристалів, що враховують нецентральну октуполь-октупольну взаємодію молекул метану та його галоїдопохідних.

Наукове значення мають наступні результати дослідження:

– отримане рівняння стану, що адекватно описує властивості метану в широкій області температур і тисків та на лінії плавлення;

– оцінений суттєвий внесок октуполь-октупольної взаємодії у властивості метану на лініях сублімації і плавлення;

– виявлена узгодженість отриманих результатів комп'ютерного моделювання Монте-Карло із застосуванням потенціалу взаємодії, запропонованого в роботі, з наявними даними експерименту.

– одержані результати розрахунку термодинамічних властивостей метану та його галоїдопохідних у широкому інтервалі температур і тисків.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та результатів проведених у роботі досліджень підтверджується використанням теоретично-обґрунтованих підходів до прогнозування і згодою їх значень з обмеженими даними натурного та отриманими в роботі даними комп'ютерного експерименту.

Практичне значення мають представлені в роботі таблиці термодинамічних властивостей (густини, ентальпії, ентропії та коефіцієнта ізотермічного розширення) метану і його галоїдопохідних, а також розроблена автоматизована система розрахунку термодинамічних властивостей технічно важливих для низькотемпературної техніки речовин «ThermoPro-5», де реалізовані розрахунково-теоретичні методи, запропоновані в дисертації. Цей програмний продукт використовується в навчальному процесі Одеської національної академії харчових технологій при виконанні лабораторних робіт та під час дипломного проектування.

Рівняння стану метану і його галоїдопохідних, а також таблиці теплофізичних властивостей впроваджені у ВКФ «Кріопром» ТОВ.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, які характеризуються науковою новизною і становлять предмет захисту, належать особисто автору. При виконанні дисертаційного дослідження був удосконалений метод складання рівнянь стану ангармонічних молекулярних кристалів в області високих тисків, що раніше був запропонований науковим керівником. Особисто здобувачем виконано: збір та аналіз експериментальних даних для метану і його галоїдопохідних на лінії плавлення та в однофазній області; розрахунки термодинамічних властивостей на лініях сублімації і плавлення, адаптація комп'ютерної програми, що реалізує машинний експеримент Монте-Карло;

розробка нової версії автоматизованої системи для розрахунку теплофізичних властивостей «ThermoPro-5».

Апробація результатів дисертації

Основні результати досліджень були представлені автором на семінарах та наукових конференціях (в тому числі дев'яти міжнародних): 14-му Симпозіумі з теплофізичних властивостей 25-30 червня, м. Боулдер, США, 2000 р.; 15-му Симпозіумі з теплофізичних властивостей, 22-27 червня, м. Боулдер, США, 2003 р.; VI Міжнародному семінарі «CH₄-2016», 7-10 червня, м. Одеса, Україна, 2016 р.; 7-й Міжнародній конференції «Physics of liquid matter: modern problems», 27-31 травня, м. Київ, Україна, 2016 р.; 11-й Міжнародній конференції по кріокристалам і квантовим кристалам, 18-24 серпня, м. Турку, Фінляндія, 2016 р.; XVI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», 5-7 жовтня, м. Одеса, Україна, 2016 р.; 77-й Науковій конференції педагогічного складу ОНАХТ, 18-21 квітня, м. Одеса, Україна, 2017 р.; Міжнародній конференції для професіоналів і молодих вчених «Low temperature physics» (ICPYS LTP 2017), 29 травня – 2 червня, м. Харків, Україна, 2017 р.; 8-й Міжнародній конференції «Physics of liquid matter: modern problems», 18-22 травня, м. Київ, Україна, 2018 р.; 12-й Міжнародній конференції по кріокристалам і квантовим кристалам, 26-31 серпня, м. Вроцлав, Польща, 2018 р.; XVII Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», 26-29 вересня, м. Одеса, Україна, 2018 р.

Публікації. Основний зміст дисертації представлено у 9 публікаціях (одна без співавторів) в наукових журналах, які відповідають вимогам ДАК МОН України, та чотири з яких включено до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, а також у 9 тезах доповідей в збірниках праць міжнародних та регіональних конференцій.

Обсяг і структура дисертації

Дисертаційна робота викладена на 187 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 3 додатків, у яких наведені таблиці термодинамічних властивостей. Обсяг основного тексту дисертації складає 158 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 25 таблицями, 29 рисунками. Список використаних джерел містить 141 найменування, з них 33 кирилицею та 108 латиницею.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНДЕНСОВАНИХ ФАЗ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

1.1 Емпіричні рівняння стану твердих тіл і рідин в області високих тисків

Для опису термодинамічних властивостей твердих тіл історично першими були запропоновані модельні теорії Ейнштейна і Дебая [9], ці моделі свого часу дозволили отримати ряд важливих результатів для багатьох кристалів. При розгляді твердого стану з перших принципів вкрай рідко вдається отримати рівняння стану, придатне для конкретних розрахунків термодинамічних властивостей. Зазвичай на основі тієї чи іншої моделі отримують рівняння, що містить ряд параметрів, значення яких визначаються на основі наявних експериментальних даних.

Для опису кристалічного стану часто використовується рівняння Грюнайзена (Grüneisen) [10]. Простота рівняння і досить добре узгодження з експериментом роблять його зручним для прогнозування якісних закономірностей. Потрібно відзначити, що метод Грюнайзена описує ангармонічні ефекти лише частково, ангармонічні члени беруть участь не явно, а тільки через залежність других похідних вільної енергії від об'єму. Тому теорія Грюнайзена дає лише напівкількісний опис термодинамічних властивостей кристала, що залежать від об'єму.

Труднощі експериментального дослідження теплофізичних властивостей речовин в умовах високого тиску [6] ведуть до зростання ролі теоретичних методів прогнозування їх поведінки [11]. Наявність адекватних рівнянь стану набуває особливої важливості у зв'язку з необхідністю застосування таких рівнянь для прогнозування положення ліній фазових переходів в області високих температур, у т.ч. ліній плавлення. Емпіричні багатопараметричні рівняння

стану, які використовувалися як в наукових, так і в інженерних застосуваннях, широко обговорювалися в літературі [9, 11, 12, 13].

Для чистих речовин необхідно розрізняти емпіричні еталонні рівняння стану і технічні рівняння стану [13]. У той час як еталонні рівняння стану в 90-і роки 20-го століття використовувалися в основному для розрахунку таблиць термодинамічних властивостей, сьогодні найбільш точні еталонні рівняння використовуються безпосередньо в аналітичному вигляді в широкому спектрі наукових і технічних додатків.

Основна ідея концепції еталонних емпіричних рівнянь стану полягає в тому, що одне рівняння має бути в змозі описати всі експериментальні дані термодинамічних властивостей, відомих для певної рідини або твердого тіла в межах їх експериментальної невизначеності. Таким чином, рівняння стану саме по собі може використовуватися як джерело даних про термодинамічні властивості [13].

Рівняння стану зазвичай формулюються в термінах вільної енергії Гельмгольца як функції канонічних змінних – об'єму v і температури T : $F = F(T, v)$.

У рівнянні для вільної енергії Гельмгольца виділяється частина, яка описує поведінку гіпотетичного ідеального газу при заданих значеннях температури і густини, і частина, яка описує поведінку надлишкових властивостей реальної рідини або твердого тіла. Значення коефіцієнтів в емпіричних рівняннях визначаються шляхом підгонки їх до експериментальних даних; відповідні методи розроблялися протягом тривалого часу [13].

На жаль, для вирішення завдань, що розглядаються в дисертаційній роботі, такі методи не підходять. Головна причина цього полягає у відсутності достатньої кількості дослідних даних при високих тисках.

Проблема рівняння стану речовини в екстремальних умовах виникла вже досить давно, в першу чергу в зв'язку з розробкою технічних пристроїв в атомній промисловості [12]. У завданнях опису дослідних даних в екстремальних умовах,

зокрема, при обробці даних стиснення твердих тіл сильними ударними хвилями, багато простих рівнянь стану призводять до неправильної передачі співвідношень між тепловими складовими тисків і енергій і не дають правильної асимптотики при переході до граничних станів [14].

Використання таких емпіричних і напівемпіричних рівнянь стану, часто побудованих на базі найпростіших фізичних моделей, обмежено, в основному, областю станів, що відповідають великим значенням густини і відносно низьким, або навпаки, надвисоким температурам [12].

Зазвичай такі емпіричні (або напівемпіричні) рівняння стану записуються в формі, де перший доданок характеризує статичну складову (енергію при температурі $T = 0$ K); а друге пов'язане з тепловими коливаннями атомів і збудженням електронів. Відповідно, стандартним підходом при побудові таких моделей є поділ вільної енергії Гельмгольца на так звану «холодну складову» і внесок, обумовлений термічним збудженням:

$$F(T, V) = F_0(V) + F_T(T, V) \quad (1.1)$$

Тут конкретний вид окремих внесків залежить від того, чи використовується будь-яка з теоретичних або напівемпіричних моделей. Оскільки при $T = 0$ різниці між вільною і внутрішньою енергією немає, а всі речовини, за винятком гелію, при нульовій температурі тверднуть, то «холодну складову» вільної енергії в рівнянні (1.1) можна інтерпретувати як енергію статичної ґратки кристала відповідного твердого тіла.

Однак при цьому виникає певна складність в інтерпретації «холодної складової» як енергії статичної ґратки, тому що у твердій фазі в загальному випадку можливі поліморфні переходи між різними твердими фазами і при даній температурі може реалізуватися зовсім не та кристалічна структура, яку при температурі $T = 0$ має дана речовина.

При відносно невисоких температурах і стисненні до тисків в десятки ГПа для твердих тіл успішно застосовується квазігармонічна модель рівняння стану Мі – Грюнайзена. Зазвичай рівняння стану в такій моделі записують у вигляді

$$P(V, E) = P_0(V) + \frac{\gamma}{V}(E - E_0(V)), \quad (1.2)$$

де $\gamma = \gamma(V)$ – параметр (коефіцієнт) Грюнайзена.

Однак зіставлення різних способів незалежного розрахунку параметра Грюнайзена з експериментальними даними ударно-хвильового стиску показує, що жодна з квазігармонічних моделей не забезпечує вирішальної переваги в описі динамічного експерименту. Настільки ж незадовільні результати при порівнянні з дослідними даними дає і найбільш часто використовувана в розрахунках найпростіша апроксимація $\gamma/V = \text{const}$.

Рівняння стану Мі – Грюнайзена (1.2), що описує властивості твердих тіл при відносно невисоких температурах, в емпіричному варіанті містить дві невідомі функції – $P_0(V)$ і $\gamma(V)$, які визначаються на основі експериментальних даних – наприклад, ударної адіабати. При цьому різні аналітичні вирази, що однаково добре описують вхідну ударнохвильову інформацію, дають рівняння стану, в яких характер залежності $\gamma(V)$ якісно різний. Ряд таких рівнянь проаналізований в роботі [14], ці рівняння в граничних випадках переходять в рівняння Мі – Грюнайзена для твердого тіла. Тому, коли мова йде про опис термодинамічних параметрів речовини в широких діапазонах їх зміни, слід використовувати інші, більш складні і більш інформативні напівемпіричні рівняння стану. Для кристалів в області високої густини і помірних температур найбільш істотні труднощі – необхідність одночасного обліку сильних ангармонічних ефектів і кореляцій між зміщеннями частинок з вузлів ґратки.

Ще однією проблемою в описі сильно стиснутих молекулярних твердих тіл є наявність вже згаданого вище великого числа поліморфних фазових переходів в них. Крім того, без детальних даних про поведінку термодинамічних

характеристик твердих тіл поблизу кривих плавлення неможлива побудова послідовної теорії плавлення [15].

Повертаючись до рівняння Мі – Грюнайзена (1.2), слід зауважити, що воно прогнозує лінійну залежність тиску від внутрішньої енергії. Для визначення коефіцієнта Грюнайзена (як параметра або як функції об'єму) можуть бути використані моделі, засновані на методах статистичної теорії, наприклад, припущення про гармонійний характер коливань частинок кристала. Тоді можна говорити вже не про емпіричну, а напівемпіричну версію цього рівняння.

В області помірних густин і температур для опису термодинамічних функцій твердих тіл використовується також ряд інших модельних рівнянь стану. Так, у відомій монографії Рабиновича, Вассермана, Недоступа і Векслер [16] для опису властивостей отверділих інертних газів також використовується рівняння стану твердої фази, засноване на моделі Грюнайзена.

Зазвичай при обговоренні рівняння стану передбачається, що мова йде про кристал, який має тільки трансляційними ступенями свободи, таким як, наприклад, затверділі інертні гази. В роботі [17] показано, як можна в рамках модифікованого рівняння стану Грюнайзена врахувати обертальний рух молекул в кристалі. У цій роботі запропоновано рівняння Грюнайзена для параводню і ортодейтерію, при цьому автори змушені були використовувати експериментальні дані про густину твердого параводню на лінії плавлення до тиску 34 МПа, також залучалися і інші експериментальні дані.

На основі цього короткого огляду емпіричних і напівемпіричних рівнянь стану можна зробити висновок, що для поставленої в дисертаційній роботі задачі такий підхід не дозволяє отримати надійне рівняння стану, що описує властивості метану, тетрафторметану і тетрахлорметану в області високих тисків.

Однак можливий і інший шлях. Так в роботі Л. М. Якуб [18] для опису особливостей полімерної *cubic gauche*-фази кристалічного вуглецю була

запропонована модифікація рівняння стану Мі – Грюнайзена зі змінним параметром Грюнайзена.

В цьому випадку в зв'язку з відсутністю експериментальних даних, були виконані розрахунки за допомогою методу Монте-Карло, засновані на потенціальній моделі (калібрований на даних *ab initio* квантово-механічних розрахунків), результати яких і використовувалися для визначення констант рівняння. У наступному підрозділі будуть більш детально розглянуті можливості застосування такого підходу до вирішення завдань, поставлених в даній роботі.

1.2 Теоретичні підходи до побудови рівнянь стану молекулярних твердих тіл

Теоретичні дослідження термодинамічних властивостей твердого тіла при високих температурах ґрунтуються на динамічній теорії кристалічних ґраток в гармонійному наближенні [19]. Мікроскопічна теорія механічних і теплових властивостей кристалів [20] є основою для розрахунків термодинамічних властивостей твердих тіл при низьких і помірних температурах і тисках.

У статистичній теорії класичних кристалів існують дві основні проблеми: проблема ефективного обліку кореляцій в зсувах атомів з вузлів ґратки і проблема ангармонічних ефектів.

При підвищенні температури роль квантових ефектів поступово знижується, але роль ангармонічних ефектів різко зростає. Роль ангармонічних ефектів особливо важлива в області високих температур, в т.ч. на лініях сублімації і плавлення.

У роботах І. П. Базарова [21, 22] розвивається метод розрахунку термодинамічних властивостей класичних сильно ангармонічних кристалів, заснований на ідеї мультиплікативного представлення їх функцій розподілу (самоузгодженого поля). Ідея застосування методу самоузгодженого поля до опису кристалів була розвинена І. П. Базаровим в роботі [22].

У роботі В. І. Зубова та ін. [23] був запропонований подальший розвиток статистичної теорії сильно ангармонічних кристалів. Цей напрямок був заснований на висунутій Я. П. Терлецьким ідеї про функції розподілу, несиметричні щодо перестановок однакових часток. Основи цієї теорії, названої авторами кореляційним методом несиметризованого самоузгодженого поля, закладені в роботах Я. П. Терлецького і В. І. Зубова.

Альтернативний підхід заснований на побудові теорії збурень, що використовує малість ангармонічних внесків в енергію. Багато авторів намагалися розробити ефективні теоретичні підходи для сильно ангармонічного кристала, використовуючи гармонійне наближення в якості базового наближення [24]. Однак на цьому шляху було досягнуто лише обмежений успіх, який не дає можливість якісного прогнозування властивостей кристалів поблизу лінії плавлення.

Одночасно з роботами В. І. Зубова [23] в роботі Л. М. Якуб [25] був запропонований ще один підхід до дослідження структури і термодинаміки сильно ангармонічних кристалів, заснований на узагальненні методу Боголюбова [26] розкладання функцій розподілу кристала за малим параметром.

У цьому методі розкладання проводиться за малим параметром, який представляє собою відношення куба середнього зміщення частинки з вузла ґратки до питомого об'єму [27], який залишається малим навіть в сильно ангармонічних кристалах.

Цей метод дозволив дослідити функції розподілу класичних одноатомних кристалів і отримати рівняння стану сильно ангармонічних кристалів в області високих температур і тисків. Рівняння стану, отримане розкладанням термодинамічних функцій за таким малим параметром, в першому і другому наближеннях теорії успішно використовувалося для розрахунку властивостей отверділих інертних газів в широкому діапазоні температур і густин [27].

Разом з тим вже в другому наближенні теорії виникли значні труднощі, пов'язані з обчисленням тричасткових функцій розподілу, що не дозволило в

рамках цього методу просунути в напрямку обліку потрібних кореляцій між зміщеннями частинок кристала.

В роботі [28] був вперше запропонований новий підхід до вирішення проблеми обліку бінарних, потрійних і т. д. кореляцій між зміщеннями частинок. Цей підхід до розрахунку вільної енергії Гельмгольца сильно ангармонічних високотемпературних кристалів заснований на узагальненні маєровського групового розкладання на тверді тіла.

Такий підхід не дає нам можливість вивчати структуру кристала, але має перевагу в тому, що він приводить до отримання рівняння для вільної енергії Гельмгольца, яке дозволяє послідовно враховувати кореляції не тільки між зміщеннями пар, а й трійок і т.д. атомів з їх рівноважних положень в вузлах ґратки.

Обидва методи – метод розкладання за малим параметром [27] і запропоноване пізніше групове розкладання [28] – в першому наближенні призводять до одного й того ж рівняння стану, що відповідає так званій теорії вільного об'єму [29, 30].

Метод, узагальнюючий маєровський підхід на тверді тіла, був розвинений в роботі [28]. Розглядається ідеальний кристал, тобто система N атомів з попарно-адитивним потенціалом взаємодії $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, вміщена в об'єм v при температурі T .

У першому наближенні теорії [28] кристал представляється сукупністю незалежних ангармонічних осциляторів, а його термодинаміка описується добре відомою теорією вільного об'єму [29], яка зіграла свого часу помітну роль у розвитку статистичної теорії рідин [30].

На відміну від оригінальної роботи Маєра (J.E. Mayer) [31], f -функція $f_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^{-w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)/kT} - 1$, яка вводиться в роботі [28], містить замість парного потенціалу взаємодії між молекулами так званий парний кореляційний потенціал w_{ij} , який виражається як різниця

$$w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) - \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|) + \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|). \quad (1.3)$$

Тут \mathbf{r}_i – радіус-вектор, який визначає миттєве положення центру молекули, а \mathbf{R}_i – радіус-вектор, що задає положення вузла кристалічної ґратки, поблизу якого знаходиться ця молекула.

Особливістю кореляційного потенціалу w_{ij} є те, що він дорівнює нулю щоразу, коли у вузол ґратки потрапляє хоча б одна із взаємодіючих молекул.

Другий і наступні члени групового розкладу вільної енергії кристала враховують парні, потрійні і т.д. кореляції між зміщеннями атомів і були отримані в [28] із загального формально точного вираження для вільної енергії.

Обмежуючись лише внесками від пар і трійок частинок і проводячи стандартні для відомого маєровського групового розкладання [31, 32] обчислення числа різних діаграм з урахуванням перелічених вище особливостей, в роботі [28] були отримані в вираженні для вільної енергії ряд послідовних внесків, що враховують парні і потрійні кореляції між зміщеннями частинок з вузлів ґратки.

Відмінність групового розкладу для твердого тіла від класичного маєровського підходу для неідеального газу складається, по-перше, в тому, що f -функції містять не парний, а кореляційний потенціал, по-друге, в тому, що усереднення проводиться по одночастковим функціям розподілу ейнштейнівського кристала, і по-третє, в наявності відмінностей (нееквівалентності) положень окремих частинок в кристалі.

Слід зазначити, що як метод розкладання за малим параметром, так і запропоноване пізніше групове розкладання в першому наближенні приводять до одного і того ж рівняння стану, що відповідає теорії вільного об'єму.

Висновки щодо можливості прогнозування абсолютної вільної енергії Гельмгольца для сильно ангармонічних твердих тіл, що зроблені для класичного леннард-джонсівського кристала, мають досить загальний характер [25]. Вони можуть бути поширені і на інші термодинамічні властивості, включаючи

ентропію і внутрішню енергію. Це відноситься до ліній сублімації і плавлення, де облік ангармонізму коливань атомів стає критично важливим. Процедура розрахунку, описана вище на прикладі ГЦК-кристала з гранецентрованою кубічною граткою, може бути легко поширена і на інші кубічні структури твердих речовин, наприклад метан.

Проблема отримання рівнянь стану, які надійно описують властивості речовин в конденсованих фазах, є надзвичайно важливою, оскільки точність термодинамічних величин, що розраховуються, залежить в першу чергу від точності застосовуваних рівнянь стану. В першу чергу це стосується твердого стану, оскільки навіть прості молекулярні кристали мають багату фазову діаграму, перехід з однієї кристалічної структури в іншу супроводжується поліморфними фазовими переходами. Дослідження кожної кристалічної структури вимагає адекватного рівняння стану, побудованого з урахуванням особливостей цієї структури.

Для вирішення ряду поставлених в дисертації завдань, пов'язаних з описом плавлення та інших фазових переходів в конденсованому стані, важливо мати не тільки теоретично обґрунтовані рівняння стану твердих тіл, але і рідин.

Первісне розуміння природи рідкого стану речовини пов'язано з рівнянням стану, сформульованому Ван дер Ваальсом. Ван дер Ваальс вперше врахував різні ролі сильної короткодіючої відштовхувальної та притягальної міжмолекулярної взаємодії при формуванні рівноважних властивостей густих рідин. Згідно цій картині, відштовхувальні взаємодії визначають структуру флюїду високої густини. Хоча внесок відштовхувальної взаємодії є ентропійним, внесок притягальної взаємодії в основному енергетичний і його можна розглядати як збурення.

На основі статистичної механіки був розроблений ряд рівнянь стану, заснованих на так званій термодинамічній теорії збурень, які дозволяють надати теоретичну основу методу Ван дер Ваальса і обчислювати термодинамічні властивості речовини, виходячи із заданого потенціалу взаємодії молекул [29]. У

загальному випадку теорія збурень – метод наближеного рішення задач теоретичної фізики, який можна застосовувати в тому випадку, коли в завданні присутній малий параметр, причому в нехтуванні цим параметром завдання має точне рішення.

Будь-яка фізична величина A , розрахована за теорією збурень, може бути записана у вигляді ряду

$$A = A^{(0)} + \varepsilon \cdot \Delta A^{(1)} + \varepsilon^2 \cdot \Delta A^{(2)} + \dots, \quad (1.4)$$

де $A^{(0)}$ – рішення незбуреного завдання, ε – малий параметр. Коефіцієнти $\Delta A^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots$ виражають поправки послідовних наближень.

В рамках термодинамічної теорії збурень (ТТЗ) парний потенціал взаємодії молекул $\Phi(\mathbf{r})$ розділяється на дві частини:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi^{(0)}(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

де $\Phi^{(0)}(\mathbf{r})$ – потенціал взаємодії молекул так званої «опорної» системи (нульове наближення ТТЗ), а $u(\mathbf{r})$ – потенціал «збурення». Відповідно, потенціальна

енергія системи N молекул $U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(\mathbf{r}_{ij})$ представляється у вигляді суми

$$U_N = U_N^{(0)} + \Delta u, \quad (1.6)$$

де $U_N^{(0)} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi^{(0)}(\mathbf{r}_{ij})$ – потенціальна енергія «опорної» системи, а Δu – енергія «збурення».

В рамках ТТЗ вільна енергія подається у вигляді наступного ряду:

$$F(V, T) = F^{(0)}(V, T) + \langle \Delta u \rangle - \frac{1}{2kT} \left[\langle \Delta u^2 \rangle - \langle \Delta u \rangle^2 \right] + \dots \quad (1.7)$$

У термодинамічній теорії збурень для простої рідини вільна енергія системи (а разом з нею і всі термодинамічні функції) розкладається за ступенями «збурюючого» потенціалу, причому в якості незбуреного доданка вибирається потенціал твердих куль.

Перша послідовна теорія рідин на основі ідеї Ван дер Ваальса була запропонована Баркером і Хендерсоном (J.A. Barker and D. Henderson) у роботі [33]. В рамках цієї теорії міжмолекулярний потенціал поділяється на відштовхувальні та притягальні частини. Відштовхувальний внесок описаний в рамках моделі твердих сфер, в той час як притягальна частина включена в рамках теорії збурень.

Кілька років по тому Вікс, Чандлер і Андерсен (J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen) [34] розробили дещо іншу теорію рідини на основі підходу ван дер Ваальса. У цій теорії міжмолекулярні взаємодії також поділялися на відштовхувальні та притягальні частини. Однак автори [34] використовували оптимізоване кластерне розкладання замість високотемпературної теорії збурень для обліку сил притягання.

Перший член поправки теорії збурення, пов'язаного з високотемпературним наближенням, в обох теоріях ідентичний за винятком того, що відштовхувальні та притягальні взаємодії в них не зовсім одне й те саме. Коректність кожної такої теорії збурення перевіряється збігом результатів розрахунків з комп'ютерним експериментом або молекулярно-динамічним моделюванням, виконаними для того ж самого потенціалу.

Ще одним ефективним методом, що дозволяє вирішувати завдання, поставлені в даній роботі, є комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло. Детальніше він буде розглянутий у наступному підрозділі.

Пряме комп'ютерне моделювання методом Монте-Карло дозволяє точно обчислити термодинамічні властивості системи молекул, що взаємодіють одна з одною за заданим потенціалом. Однак для отримання точних кінцевих результатів при моделюванні цим методом потрібно багато комп'ютерного часу.

Для забезпечення достовірності термодинамічного моделювання необхідно використовувати потенціали, що реалістично описують характер міжмолекулярних сил в області тисків і температур, які представляють інтерес для дослідників. На даний час для ряду речовин відомі фізично обґрунтовані форми анізотропних потенціалів, знайдені в теоретичних квантово-механічних розрахунках *ab initio*, які застосовуються в молекулярній динаміці. Незважаючи на обґрунтованість цих потенціалів для моделювання, вони не застосовуються в практичному термодинамічному моделюванні. Тому для наших цілей потрібні потенціали функціонально більш прості, але які зберігають реалістичність складних анізотропних теоретичних потенціалів.

У більшості сучасних робіт, виконаних на основі теорії збурень, використовуються потенціали виду Леннард-Джонса, твердих сфер і різні їх комбінації. При цьому такий підхід вдається застосувати до об'єктів, які раніше не були досліджені подібним чином.

1.3 Комп'ютерний експеримент як інструмент дослідження властивостей кристалів в області високих тисків

Довгий час в наукових дослідженнях використовувалися тільки два традиційні підходи – експериментальний, заснований на спостереженнях і вимірах, і теоретичний, заснований на узагальненні спостережень, їх логічному аналізі та виявленні причин спостережуваних закономірностей. В даний час можна впевнено говорити про комп'ютерне моделювання як третій підхід, заснований на «експериментальному» дослідженні модельних систем, реалізованих у вигляді комп'ютерних програм.

Роль комп'ютерного моделювання в теплофізиці останнім часом стає все більш важливою. Задачі моделювання термодинамічної поведінки реальних і модельних складних рідин і твердих тіл та прогнозування їх властивостей і фазових переходів, що відбуваються в них, представляють значний інтерес на

сучасному етапі розвитку теорії теплофізичних властивостей, особливо в екстремальних умовах [6].

У дисертації використовуються два підходи до дослідження властивостей кристалічних фаз метану і його похідних: як теоретичний, що використовує рівняння стану, отримані для дослідження властивостей кристалів в області високих параметрів, так і метод комп'ютерного експерименту.

Одним з напрямків у такому підході є метод Монте-Карло [35], іншим – метод молекулярної динаміки [36]. Вперше метод Монте-Карло застосували Метрополіс (N. Metropolis) і Улам (S. Ulam), використовуючи алгоритм, названий згодом алгоритмом Метрополіса [37]. Майже одночасно Фермі, Паста і Улам (E. Fermi, P. Pasta, S. Ulam) [38] виконали комп'ютерне дослідження динаміки ангармонічного одновимірного кристала. З тих пір методологія комп'ютерного моделювання була значно просунута, хоча варто відзначити, що основні алгоритми практично не змінилися.

Техніка комп'ютерного моделювання, заснована на методі Монте-Карло, може бути застосована для класичних систем багатьох тіл, тобто таких систем, для яких закони руху складових їх частинок підкоряються законам класичної механіки. Цей підхід дає відмінне наближення для широкого кола речовин, які знаходяться при помірних і високих температурах. Зокрема, в класичному наближенні можна описувати поступальний рух важких молекул (Ar, Kr, Xe, ...) і, певною мірою, обертальний і коливальний рух двоатомних молекул (N₂, C₂ та ін.) і макроскопічних тіл, що складаються з таких молекул. Квантові ефекти при високих температурах істотно проявляються головним чином тільки на рівні електронного збудження.

Класичний алгоритм Монте-Карло, запропонований в згаданій вище основоположній роботі Метрополіса зі співавторами [37], давно став стандартним інструментом дослідження структури і властивостей конденсованих систем і базою, на якій перевіряється якість і точність прогнозів будь-якої теорії [39]. За допомогою цього методу можуть бути відносно просто

обчислені енергія, тиск і ті термодинамічні властивості, які можуть бути представлені як середні за гіббсовським ансамблем [35].

У той же час алгоритм Метрополіса непридатний для обчислення вільної енергії, ентропії і хімічного потенціалу. Проблема прямого обчислення цих властивостей в комп'ютерному експерименті вже давно обговорюється в літературі. Для вирішення цієї проблеми розроблено багато спеціальних методів, такі як метод тестової частинки Вайдома, методи, запропоновані Норманом і Філіновим (G.E. Norman and V. S. Filinov) [40], Френкелем і Леддом (D. Frenkel and A.J.C. Ladd) [41], Брюсом, Вайлдінгом і Оклендом (D. Bruce, N. B. Wilding, and G.J. Ackland) [42], ван дер Хофом (M.A. van der Hoef) [43] та іншими.

Температура системи в будь-якій модифікації методу Монте-Карло задається фіксованою. Алгоритм Метрополіса забезпечує умови термодинамічної рівноваги і рівноважний гіббсовський розподіл молекул за енергіями.

Комп'ютерне моделювання Монте-Карло допускає можливість вибору моделі потенціалу і дозволяє досліджувати згадані системи за межами можливостей сучасного теплофізичного експерименту. Проте, прогноз властивостей і точного положення ліній фазових переходів, а також їх порядку на основі моделювання Монте-Карло є непростим завданням.

В роботі Ахмеда та ін. (A. Ahmed and R.J. Sadus) [44] автори визначали властивості флюїду зі співіснуючими твердою і рідкою фазами від потрійної точки до високих тисків. Об'єднавши ці дані з більш раннім моделюванням парорідинної системи, вони повністю відтворили фазову поведінку цих систем. Були знайдені аналітичні вирази для густини як функції від температури для співіснуючих фаз – рідини і твердого тіла, які точно відтворюють дані молекулярного моделювання. Були також оцінені значення температури, тиску, і густини рідини і кристала в потрійній точці. Температура і тиск в потрійній точці масштабуються щодо $1/n$, що призводить до простих лінійних співвідношень, які можуть бути використані для визначення тиску і температури

для граничного потенціалу Леннард-Джонса (∞ -6). Отримані дані показують, що відоме правило Ліндеманна може бути застосовано для систем з потенціалами Леннард-Джонса (n-6).

В роботі Мастні і де Пабло (E.A. Mastny, J.J. de Pablo) [45] обговорюються результати оцінок кривої плавлення леннард-джонсівської системи і відзначається, що результати варіюються в межах 10 %. Походження таких невідповідностей залишається неясним. Наведено точні значення температури плавлення Леннард-Джонса і розглянуті можливі джерела систематичних похибок в прогнозі точок плавлення, включаючи ефекти кінцевого розміру і взаємодії.

Модель рідини, яка складається зі сферичних молекул, що взаємодіють за допомогою потенціалу Леннард-Джонса (12-6), можливо є однією з найпростіших моделей, здатних відтворювати повну термодинамічну поведінку класичних рідин. За останні два десятиліття було досягнуто консенсусу щодо точних координат параметрів співіснування пара, рідини, бінодальної кривої і критичної точки цієї системи. Навпаки, доступні оцінки кривої плавлення значно різняться.

Моделювання переходів тверде тіло – рідина значно складніше, ніж рівноваги між парами і рідинами. Молекулярне моделювання як простих, так і складних флюїдів зазвичай проводиться на системах, що складаються з декількох сотень або тисяч частинок. Таке моделювання зазвичай використовує усічений потенціал взаємодії, значення якого вважаються рівними нулю за межами певного радіуса.

У 1969 році Хансен і Верле (J.P. Hansen and L. Verlet) [46] повідомили про перші оцінки температури плавлення леннард-джонсівської системи. Вони оцінювали вільну енергію твердої і рідкої фаз незалежно і розраховували властивості співіснування при чотирьох різних температурах. При цьому шлях термодинамічного інтегрування, який використовується для розрахунку вільної енергії твердого тіла, включав фазовий перехід.

Агравал и Кофке (R. Agrawal and D. A. Kofke) [47] провели подальше дослідження кривої плавлення системи Леннард-Джонса. Оскільки потенціал взаємодії спочатку змінювався з чисто відштовхувальної, жорсткої сфери на відштовхувальну частину потенціальної енергетичної функції Леннард-Джонса, а потім на повну функцію енергії Леннард-Джонса, вони використовували рівняння Гіббса – Дюгема для відстеження точки плавлення. Відправною точкою для цих розрахунків була єдина точка плавлення, відповідна системі твердих сфер. Їх розрахунки проводилися на системах з 100-500 частинок; ефекти кінцевого розміру не оцінювались. Вони використовували радіус обрізання, який дорівнює половині довжини комірки і припускали одиничну радіальну функцію розподілу для розрахунку поправки середнього поля для далекодійних взаємодій.

В роботі [43] прогнозування вільної енергії Гіббса були використано для корекції опорної константи ван дер Хофа рівняння стану для леннард-джонсівської твердої речовини. Поєднання модифікованого рівняння стану ван дер Хофа та рівняння стану леннард-джонсівських флюїдних фаз дозволило авторам прогнозувати лінію плавлення. З результатами цих найбільш точних даних проводиться порівняння наших теоретичних розрахунків лінії плавлення леннард-джонсівського флюїду.

Метод Монте-Карло потребує певну потенціальну модель для даної структури, а ГЦК-кристал, що складається з молекул, які взаємодіють за допомогою потенціалу Леннард-Джонса, є класичною еталонною системою, на якій зазвичай випробовують теоретичні методи розрахунку. Для такого кристала є численні дані комп'ютерних розрахунків методами Монте-Карло та молекулярної динаміки, починаючи з класичної роботи Хансена і Верле [46] до останніх досліджень, в яких визначені значення абсолютної вільної енергії Гельмгольца [48, 49].

Для дослідження фазових переходів в умовах високих тисків широко використовуються і інші обчислювальні методи. Метод розрахунку фазових

рівноваг між твердою і рідкою фазами в сплавах за допомогою теорії функціонала густини (DFT) розглянуто в роботі [50]. Метод розрахунку різниці в вільних енергіях Гіббса між твердим тілом і рідиною в рамках комп'ютерного моделювання запропонований в роботі [51]. Розрахунок проводиться в одному комп'ютерному експерименті шляхом застосування гармонійного поля, яке зміщує системи до двофазної конфігурації. Різниця вільних енергій Гіббса фаз визначається із середньої сили, яку прикладене поле справляє на систему.

Термодинаміка дає можливість визначити параметри рівноважного двофазного стану системи, спираючись на фундаментальну умову мінімуму відповідного характеристичного потенціалу (вибір потенціалу залежить від умов сполучення системи із зовнішнім середовищем). Маючи в своєму розпорядженні рівняння стану твердої і рідкої фаз, можна відновити вигляд кривої плавлення і розрахувати стрибки термодинамічних властивостей при переході з твердої фази в рідку фазу.

В роботі [52] представлені комп'ютерні моделі рідких і твердих фаз конденсованого метану при тисках нижче 25 ГПа і температурах від 150 К до 300 К. Автори використовували для дослідження фазових переходів в твердій речовині метадинамічний алгоритм і порівняли результати декількох методів в разі переходу з твердого стану в рідкий. У цій роботі автори виконали машинне молекулярно-динамічне моделювання з використанням теорії функціонала густини для того, щоб перевірити емпіричну модель, яка використовується в наших класичних молекулярних моделях.

Двофазне моделювання проводилося з використанням періодичних граничних умов у двох суперкомірках, що містять 3456 молекул, половина з яких були підготовлені в твердій фазі ГЦК а друга половина в рідкій фазі при тисках в 0,01, 0,5 і 1 ГПа. Рідина і тверді фази були спочатку врівноважені окремо в розрахунках статистичного ансамблю NPT (постійні: кількість частинок, тиск і температура) з фіксованою формою комірок, а потім дві системи були злиті воедино в одну надкомірку з поверхнею розділу тверде тіло – рідина.

У розділі 4.2 наведені результати прямих обчислень властивостей ГЦК фази і моноклінної фази методом Монте-Карло, використовуючи потенціальну модель Леннарда-Джонса з додатковим октуполь-октупольним внеском, загальний вид потенціалу детально обговорюється в розділі 2.1.

1.4 Експериментальні дослідження властивостей і фазових діаграм метану і його галоїдопохідних

Метан CH_4 , тетрафторметан CF_4 і тетрахлорметан CCl_4 є найпростішими представниками великого класу речовин, утворених молекулами тетраедричної симетрії.

Дослідження термодинамічних властивостей твердого метану і його похідних при високому тиску є актуальним завданням в галузі нетрадиційної енергетики, а також у зв'язку з пошуком нових енергоємних молекулярних систем на основі нових вуглецевих матеріалів, придатних для зберігання і легкого вилучення з них молекулярного водню як палива.

Особливий інтерес до властивостей молекулярних кристалів, таких як метан і бінарні суміші, які містять азот і метан при високих тисках, виник після того, як було встановлено, що метан CH_4 в конденсованому стані існує не тільки на Землі, але і на деяких планетах Сонячної системи. У процесі вивчення далекого космосу [3, 53, 54] при спектральних дослідженнях крижаних поверхонь планет Сонячної системи та їх супутників були виявлені характерні лінії цих молекулярних кристалів [55].

Ці кристали за інтенсивністю дослідження можна порівняти з твердим воднем і азотом. Про це свідчить значна кількість експериментальних і теоретичних робіт, виконаних в останні роки в різних країнах і присвячених вивченню структури, фізичних властивостей і природи фазових переходів в метані та його похідних.

В той же час експериментальні дослідження цих речовин ускладнені, що пов'язано з істотними труднощами вирощування монокристалів. Ряд робіт, присвячених експериментальному вивченню метану і його похідних тетрафторметану і тетрахлорметану, обговорюються в цьому розділі.

Навіть прості молекулярні кристали мають багаті фазові діаграми, де можливі численні переходи з однієї кристалічної структури в іншу, звані поліморфними фазовими переходами. Дослідження кожної кристалічної структури вимагає адекватного рівняння стану, побудованого з урахуванням цієї структури.

Ранні дослідження показали, що твердий метан існує в трьох алотропічних модифікаціях [56, 57], які мають різні структури кристалічної ґратки. Одна з фаз кристалічного метану – високотемпературна α -фаза характеризується практично вільним обертанням молекул, що знаходяться в вузлах гранецентрованої кубічної ґратки. Ця фаза стійка на лінії сублімації від 20,5 К до температури потрійної точки (90,7 К), а також при більш високих температурах на лінії плавлення аж до високих тисків, де відбувається перехід в орієнтаційно впорядковану фазу.

За даними [56, 57, 58] тиск α - β – переходу близько 10 кбар при $T = 70$ К, близько 15 кбар при $T = 120$ К і продовжує зростати з подальшим зростанням температури. Орієнтаційне впорядкування при низьких температурах і високих тисках пов'язане зі слабкою анізотропією міжмолекулярної взаємодії молекул CH_4 .

Далеко від лінії переходу нецентральний характер взаємодії мало позначається на поведінці кристалічного метану. Основним внеском несферичних сил при цьому є октуполь–октупольна взаємодія молекул CH_4 , CF_4 і CCl_4 .

В роботі [59] виконано аналіз механічних, структурних, теплофізичних і спектральних властивостей твердого метану в інтервалі температур від $0,5 T_{\text{tr}}$ до температури потрійної точки T_{tr} при рівноважному тиску пари. Основну увагу

автори звертають на область температур 60-70 К, тому що ними було показано, що тут існують аномалії досліджуваних властивостей. При температурах 60-70 К вони спостерігалися і в роботах інших авторів.

У роботі А. І. Прохватої і А. П. Ісакіної [60] були проведені рентгенівські дослідження метану в інтервалі температур від 10 К до температури плавлення T_m . Отримані дані про параметри ґратки і коефіцієнти теплового розширення метану поблизу температури плавлення дозволили оцінити густину і концентрацію термічно рівноважних вакансій.

Отримані в роботі [60] значення параметрів ґратки добре узгоджуються з прецизійними вимірами відносної зміни параметра ґратки Δa [61].

В роботі [62] було встановлено, що метан замерзає безпосередньо в ГЦК-структуру при всіх температурах до 300 К. ГЦК-структура зберігалася з точки замерзання при тисках від 15,9 кбар до 52,5 кбар, а при більш високих тисках монокристал, як було показано в роботі [63], перетворюється в полікристалічний агрегат.

У роботі [63] були досліджені зразки твердого CH_4 , які вирощували при температурі плавлення 140 К, 198,6 К і 240,3 К, що відповідає тиску плавлення 2,3 кбар, 5,9 кбар і 8,9 кбар. Відповідні молярні об'єми на лінії плавлення за даними [64], дорівнюють 30,60; 28,55 і 27,40 cm^3/mol .

В роботі [62] наведена залежність $p(T)$ на фазовій діаграмі твердого метану (CH_4) в температурному діапазоні від 0 К до 140 К і діапазоні тисків від 0 кбар до 8 кбар. Лінія плавлення і лінії переходу в твердій фазі були прийняті за даними роботи [61].

Спроби отримати монокристал другої β -фази високого тиску метану не були успішними. Слід, однак, відзначити, що екстраполяція кордонів фаз метану з області низьких температур до кімнатної температури дає тиск переходу, який дорівнює приблизно 50 кбар.

Лінія плавлення і об'єми співіснуючих фаз метану та азоту були досліджені в роботі Ченга із співавторами (V.M. Cheng, W.B. Daniels,

R.K. Crawford) [57]. Дані про молярний об'єм рідкої і твердої фаз і тиск переходів були отримані при тисках від 0 до 10 кбар.

Ці результати в поєднанні з існуючими літературними даними про молярні об'єми твердих речовин були представлені відповідними емпіричними рівняннями з роботи Ченга та співавторів [57]. Лінія плавлення, отримана в роботі Ченга, була покладена в основу проведених в даній роботі розрахунків при високому тиску, як межа існування твердої ГЦК фази метану.

Нижче в розділі 3 дисертації представлена відновлена лінія плавлення метану з використанням канонічних рівнянь стану твердої і рідкої фаз. Результати цих розрахунків положення лінії плавлення на фазовій діаграмі ми порівнюємо з даними, наведеними в роботі [57].

В даній час ведуться широкі експериментальні дослідження молекулярних кристалів в області екстремальних параметрів стану в алмазних ковадлах [67]. На жаль, такі дослідження ще не можуть задовольнити всі запити про термодинамічні властивості метану в широкому діапазоні температур і тисків. Так, крива плавлення метану в роботі Ягі та Сузукі (T. Yagi and H. Suzuki) [67] була виміряна до 4,8 ГПа і 260 °С використовуючи апарат високого тиску на алмазному ковадлі. Тиск і температуру в камері вимірювали по довжині хвилі і ширині флуоресцентної лінії, що випускається з рубінового чіпа, який був розміщений в зразку.

Криві плавлення аргону і метану були виміряні також Е. Абрамсоном (E.H. Abramson) [68] в комірці з алмазним ковадлом від 290 К до температур, більших за 700 К і тиску 6,0 та 6,8 ГПа відповідно. Високі тиски були отримані в комірках з алмазними ковадлами модифікованої конструкції. Комірки завантажувалися рідким аргоном або метаном з номінальною чистотою 99,995 %, сконденсованими з газової фази при температурі приблизно 77 К. Кожну комірку поміщали в піч і вимірювали температуру хромель-алюмелевою термопарою поблизу алмазів. Вимірювання температури велися з точністю до 1 К. Калібрування було перевірено шляхом герметизації свинцевого (Pb)

зразка в одну з комірок (в оточенні повітря при 1 бар) і фіксації його температури плавлення.

В останні роки дослідження залежностей тиску від температури дозволили намітити всі фазові межі в фазовій діаграмі метану, яка представлена на рисунку 1.1 [69].

В роботі Р. Біні та Дж. Пратезі (R. Bini and G. Pratesi) [69] були ідентифіковані сім різних фаз. Дослідження залежностей від тиску і температури дозволили намітити всі фазові межі в цій частині діаграми. Була виявлена фаза високого тиску (ВТ), стабільна у всьому аналізованому температурному діапазоні. Перехід до цієї фази відбувається близько 8 ГПа при 50 К, і при 25 ГПа при 300 К. Широкий діапазон стійкості цієї фази передбачає просту сайт-впорядковану структуру.

Як видно, при високих тисках фазова діаграма метану досить складна. При високому тиску існує кілька твердих фаз, що відрізняються як за розташуванням атомів вуглецю, так і за орієнтацією молекул в елементарній комірці. За кімнатної температури і $p < 1,6$ ГПа метан кристалізується в так звану фазу I з атомами вуглецю, які займають вузли ГЦК ґратки, в той час як молекули можуть вільно обертатися.

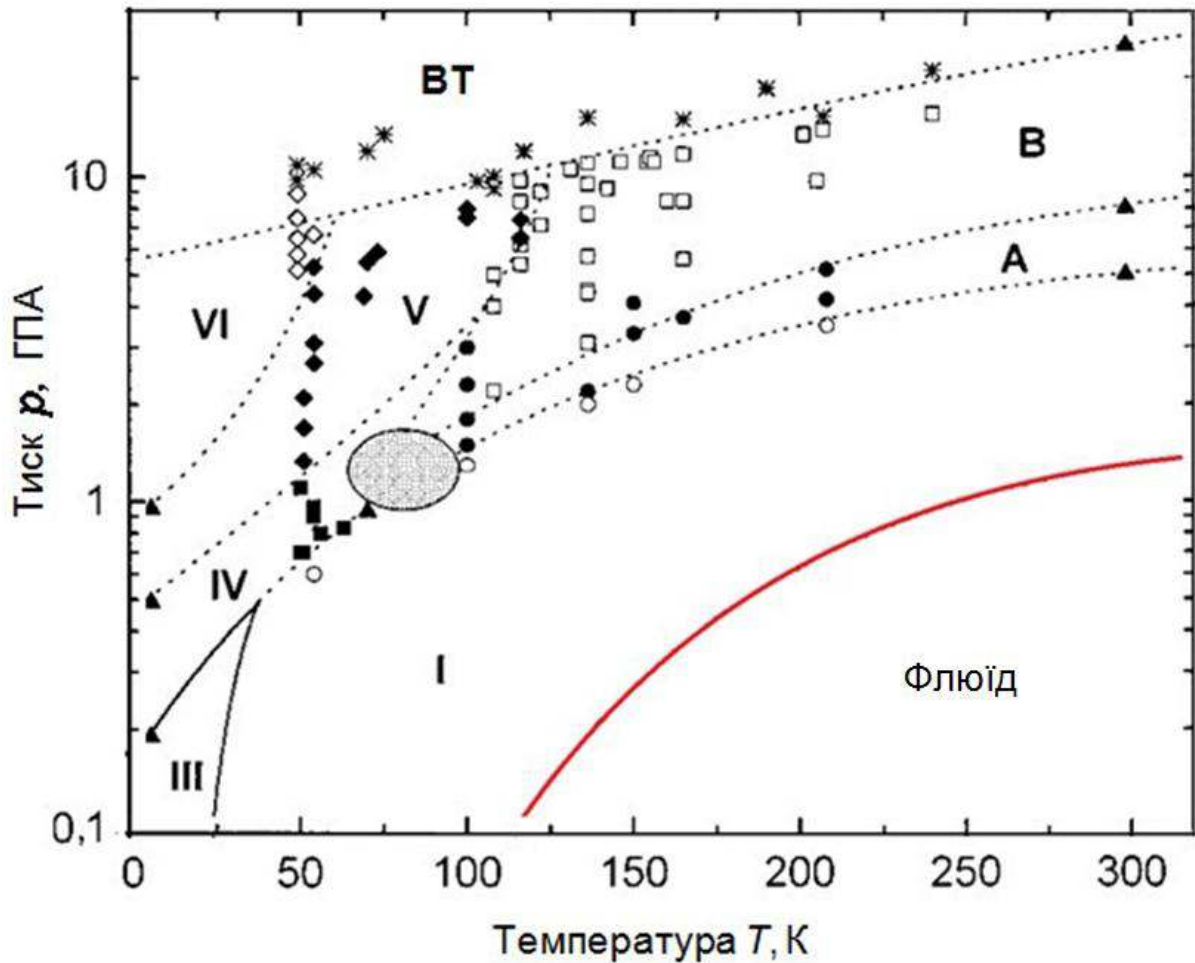


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма метану в області низьких температур і високого тиску [65]

Слід зазначити, що в даній роботі розглядалася тільки фаза I, що межує з рідиною. Для цієї фази запропоновано рівняння стану, яке дозволяє теоретично прогнозувати положення лінії плавлення метану в широкому діапазоні температур. Ця фаза є стабільною в широкому діапазоні температур і тисків і переходить в рідку фазу при більш високих температурах. Відтворення кривої плавлення само по собі є одним з таких випробувань, і взагалі розрахунки залежать від адекватного знання міжатомних потенціалів, які, в свою чергу, можуть бути відкалібровані по кривій плавлення, яка вимірюється в широкому діапазоні густини і температури.

Вплив тиску на хімічні взаємодії в цьому класі сполук є важливим з хімічної, фізичної та технологічної точок зору. Дослідження залежностей від тиску і температури дозволили намітити всі фазові межі в діаграмі [69].

Молекулярний аналог метану тетрафторметан CF_4 є найбільш фундаментальним насиченим фторвуглецем, який має складну оптичну поведінку, що досить незвично для такої простої молекулярної системи. Існує значна кількість експериментальних робіт з вивчення властивостей CF_4 , включаючи ядерний магнітний резонанс (ЯМР), нейтронну дифракцію, рентгенівську дифракцію, а також спектроскопічні дослідження.

Структура і теплофізичні властивості тетрафторметану у твердому стані досліджені багатьма авторами [70, 71, 72, 73]. У 1969-1970 рр. опубліковані результати вимірювання теплоємності твердого CF_4 : в інтервалі 2–20 К [73], в інтервалі 4–89,5 К [74] і в інтервалі 12–89,5 К [71].

Тetraфторметан CF_4 в твердому стані при рівноважному тиску пари має тільки один фазовий перехід при $T = 76,2$ К, обумовлений зміною орієнтаційного порядку молекул [75].

Низькотемпературна фаза ($\alpha\text{-CF}_4$), існуюча нижче 76,2 К, має моноклінну ґратку симетрії ($C2/n$), структура високотемпературної фази обговорюється в літературі [64] ($C2/c$).

Тetraфторметан твердне в орієнтаційно разупорядковану фазу I при температурі 89,5 К і атмосферному тиску. На відміну від більшості молекулярних кристалів з високою симетрією, таких як метан, фаза I в CF_4 , як повідомляється в багатьох роботах, не є ГЦК-фазою. При $T = 76,2$ К CF_4 перетворюється в фазу II, орієнтаційно впорядкованої моноклінної структури з 4 молекулами в комірці [4].

В результаті проведених досліджень і розрахунків встановлено, що фаза II ($\beta\text{-CF}_4$) при температурі $T = 77$ К має моноклінну ґратку з параметрами $a = 13,732$ Å, $b = 12,815$ Å, $c = 13,429$ Å, $\gamma = 93,6^\circ$ [64]. При цьому кількість молекул в елементарній комірці об'ємом 44,35 см³/моль дорівнює 32.

Отримане в [64] значення густини $\rho = 1,985 \text{ г/см}^3$ з урахуванням того, що рентгенівська густина повинна бути трохи більше пікнометричної, відносно добре узгоджується з даними інших робіт, за оцінкою авторів яких густина тетрафторметану при 77 К і тиску $p = 1 \text{ атм}$ дорівнює $(1,943 \pm 0,007) \text{ г/см}^3$, а молярний об'єм $45,3 \text{ см}^3/\text{моль}$.

У роботі А. І. Прохватолюва, Н. Н. Гальцова, Н. А. Кліменко і М. А. Стржемечного [65] приведені рентгенівські дослідження структури високотемпературної β -фази і орієнтаційного фазового переходу тетрафторметану. Визначено, що фазовий перехід в CF_4 , як і в силані SiH_4 , є переходом I роду і супроводжується значним стрибком об'єму, що досягає величини $\Delta V/V = 4,5 \%$.

У роботі [65] звернуто увагу на спорідненість встановлених структур β - CF_4 і β - SiH_4 зі структурами низькотемпературних фаз важких тетрагалогідів метану α - CCl_4 та α - CBr_4 . Таким чином, прогнозується, що високотемпературна β -фаза CF_4 має моноклінну структуру, подібну отриманій авторами [65] раніше для β -фази SiH_4 .

Молекула CF_4 при помірних тисках нижче 12 ГПа являє собою тетраедричну молекулу, що має чотири основні внутрішні коливальні моди, всі з яких є активними раманівськими: ν_1 (повністю симетричне розтягнення), ν_2 (двічі вироджений вигин), ν_3 (тричі вироджене антисиметричне розтягнення) і ν_4 (тричі вироджений вигин).

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) в твердому CF_4 досліджено в широкому діапазоні тиску від $1,6 \text{ ГПа}$ до 30 ГПа при кімнатній температурі в роботі Лоренцана із співавторами (Н.Е. Lorenzana, M.J. Lipp, W.J. Evans and N. Nemmi) [4]. Спектри КР проявляють поляризаційно-залежні варіації інтенсивності та демонструють відсутність або наявність в них структур, характерних для фаз високого тиску, що може залежати від передісторії зміни параметрів стану. Результати роботи [4] переконливо показують, що раніше ідентифіковані фазові переходи в CF_4 необхідно переглянути. Хоча

експериментальні дані вказують на можливість існування нових переходів при високому тискові, вони не були ідентифіковані через їх спектральну складність.

Останнім часом Сасаки та співавторами (S. Sasaki, Y. Ikeda, and H. Shimizu) [66] були виміряні спектри КР CF_4 під тиском до 8 ГПа при 300 К. Автори повідомляють про кілька фазових переходів. Дослідники прийшли до висновку, що перехід з рідкої фази в фазу I, переходи фаза I – фаза II і фаза II – фаза III відбуваються, відповідно, при 1,86 ГПа, 2,84 ГПа і 3,5 ГПа, а також запропонували для фази I моноклінну структуру. Був зроблений висновок, що перехід рідини при $T = 300$ К відбувається при тиску 1,86, 2,84 ГПа і 3,5 ГПа.

На рисунку 1.2 представлена фазова діаграма CF_4 , наведена в роботі Лоренцано [4].

Незважаючи на простоту молекулярної структури, поведінка CF_4 при стисненні виявилася несподівано багатогою і складною. Тверді фази високого тиску CF_4 вивчалися до 32 ГПа при кімнатній температурі за допомогою дослідження спектрів КР.

Складність спектрів КР, характерних для структури з низькою симетрією, спостерігалася до найвищого дослідженого тиску. Спектри комбінаційного розсіювання не показали чітких доказів переходу при 9 ГПа, як повідомлялося раніше. Є свідчення про те, що перехід може відбуватися приблизно на 16 ГПа, але через складність поведінки спектрів КР необхідно виконати додаткові вимірювання, щоб це підтвердити. Деякі відмінності в спектрах, як було встановлено в [66], є результатом кристалографічних орієнтації і поляризації світла.

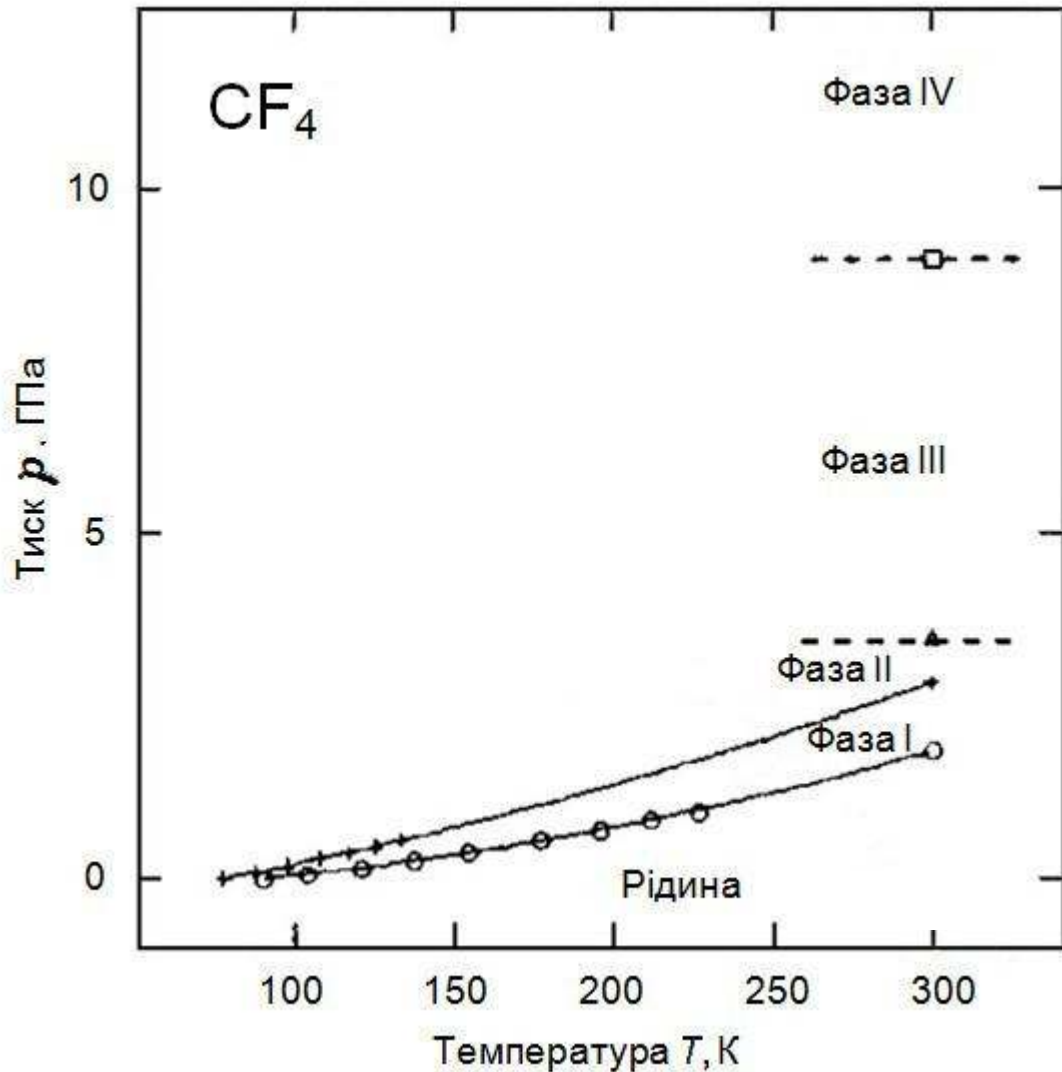


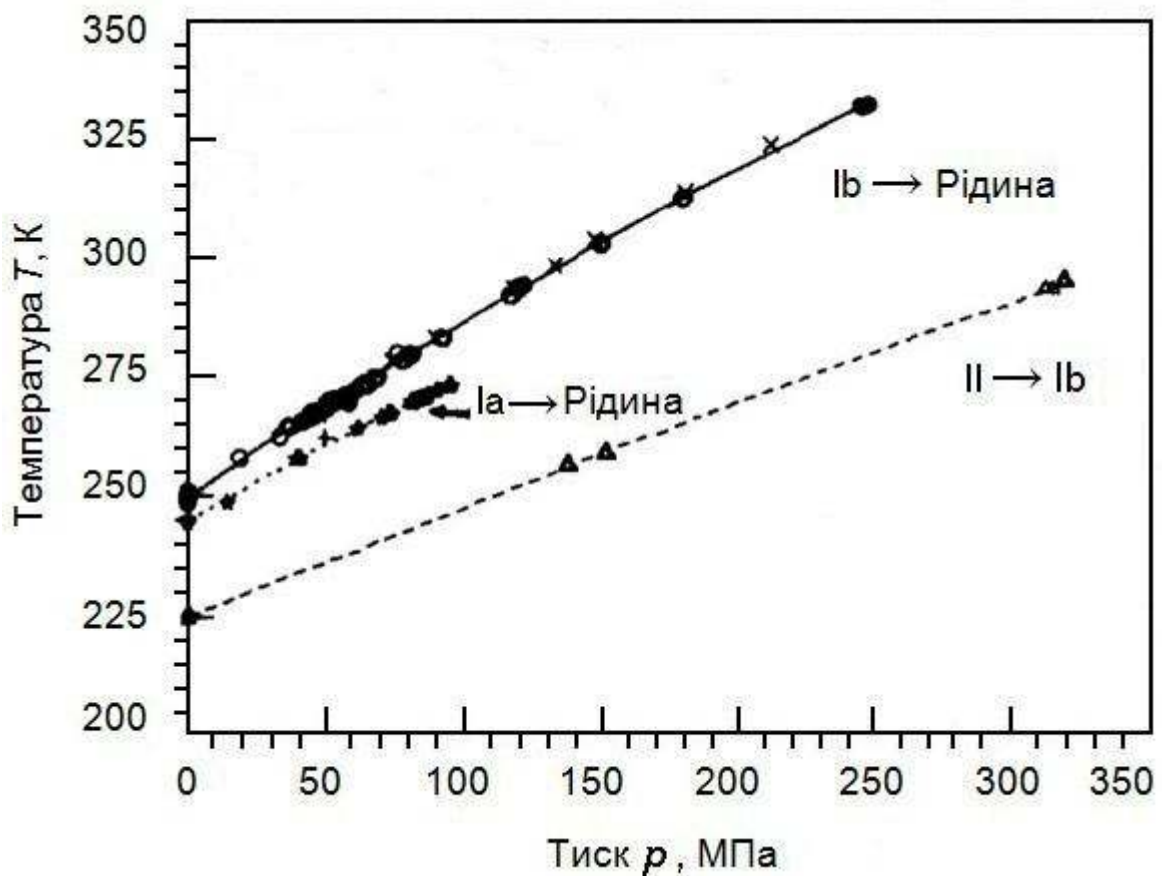
Рисунок 1.2 – Фазова діаграма тетрафторметану в області низьких температур та високих тисків [4]

Фазова діаграма CCl_4 під тиском була вперше досліджена ще Бриджменом (P. W. Bridgman) [76] до максимального тиску близько 1,2 ГПа. Він повідомив про тверді фази I, II і III. Потім були виміряні густини фаз за методикою, яка, як стверджувалося, має високу точність. На основі детальних вимірів Росс і Андерссон (R.G. Ross and P. Andersson) [77] представили свою фазову діаграму, пізніше фазову діаграму представили також Бін і Вуд (V. Bean and D. Wood) [78] (рисунок 1.3).

Тетрахлорметан CCl_4 при температурі нижче 250,3 К при і атмосферному тиску кристалізується у гранецентровану кубічну фазу Ia, яка декількома

градусами нижче спонтанно переходить у ромбоєдричну Ib-фазу. При подальшому охолодженні до 225,5 К ромбоєдрична фаза Ib трансформується в моноклінну (C2/c) фазу II.

Крива плавлення фаз Ib, Ia і крива переходу між фазами II і Ib з температурами переходів приведена на фазовій р-Т діаграмі тетрахлорметану (див. рисунок 1.3). При надвисоких тисках в CCl₄ мають місце не тільки фази Ia, Ib і II, але виникають також фази III і IV, як показано експериментально з використанням різних методів [77].



✦ – дані Росса і Андерссона, ✕ – дані Макіта і Танагі, ○, ☆, ▲ – дані Біна і Вуда

Рисунок 1.3 – Фазова діаграма тетрахлорметану в області високих тисків за даними роботи [78]

В роботі [79] були визначені залежності від тиску і температури молярного об'єму тетрахлорметану поблизу лінії плавлення. Аналізуючи експериментальні дані для коефіцієнта теплового розширення в твердій і рідкій фазах CCl₄, автори

[79] спрогнозували молярний об'єм як функцію тиску при постійній температурі при $T = 302 \text{ K}$, а також температурну залежність молярного об'єму при постійному тиску, близькому до точки плавлення. Аналіз поведінки молярного об'єму CCl_4 свідчить про те, що тетрахлорметан не зазнає фазового перетворення другого роду аж до лінії плавлення, яка досліджена експериментально.

В роботі [80] досліджено ізохорну теплопровідність і термічний тиск моноклінної та ромбоєдричної фаз твердого CCl_4 , при різних значеннях густини в інтервалі температур від 210 до 300 K і до тиску 200 МПа. Встановлено, що при постійній густині теплопровідність зростає зі збільшенням температури в обох фазах. Результати експерименту обговорюються на основі концепції мінімального значення теплопровідності.

Наведений вище огляд експериментальних робіт не є вичерпним, оскільки в ньому розглянуті тільки фазові діаграми і основні роботи по дослідженню властивостей фаз, які межують з рідиною, і представляють інтерес для вирішення завдань даної роботи. Можна зробити загальний висновок, що навних даних про термодинамічні властивості кристалів метану, тетрафторметану і тетрахлорметану недостатньо для спроби описати їх емпіричними залежностями, і необхідне залучення теоретичних методів дослідження.

Одна з таких методик, заснована на прямій мінімізації вільної енергії, була відпрацьована раніш на класичній задачі прогнозування положення лінії плавлення аргону [81]. Вирішення цього завдання базується на описаному в першому розділі канонічному рівнянні стану леннард-джонсівського кристала і незалежному рівнянні стану рідкої фази і буде розглянуто нижче в розділі 2.2.

Рівняння стану рідкого метану розглядається в розділі 3.1. Використання рівнянь стану для обох фаз дозволяє встановити лінію плавлення метану в широкому інтервалі тисків.

РОЗДІЛ 2

РІВНЯННЯ СТАНУ ОТВЕРДІЛОГО МЕТАНУ

2.1 Потенціальна модель взаємодії молекул

Розглянуті вище фазові діаграми метану, тетрафторметану і тетрахлорметану ілюструють їх складну структуру і наявність ряду фаз високого тиску цих речовин. Це ставить складні завдання перед теоретиками. Проблеми рівняння стану можуть бути вирішені виключно індивідуально для кожної фази CH_4 , CCl_4 і CF_4 .

Виконані у даній роботі дослідження відносяться виключно до фаз I цих речовин, що характеризуються відносно вільним обертанням молекул і межують на фазових діаграмах з рідиною або парою.

Серед безлічі простих молекулярних кристалів отверділий метан і його галоїдопохідні стоять найближче до моделі сферичних молекул, оскільки форма молекул метану близька до сферичної. Нецентральний внесок у взаємодію мало позначається на поведінці кристалічного метану при високих температурах. Якщо розглянути мультипольне розкладання, то для молекул метану основний внесок нецентральних сил в конденсованому стані дає октуполь-октупольна взаємодія молекул CH_4 , а всі наступні внески розкладання (гексадекапольний і т.д.) не вносять значимого внеску в термодинамічні властивості метану і його галоїдопохідних CCl_4 і CF_4 [82].

Модельний вираз для потенціальної енергії системи N молекул, що використовується нижче в даній роботі, передбачає попарну адитивність енергій взаємодії молекул $\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ і має вигляд:

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j). \quad (2.1)$$

Тут $\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ – енергія парної взаємодії між молекулами:

$$\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + V_{\Omega\Omega}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j), \quad (2.2)$$

$\Phi(r) = \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ – центральний потенціал Леннарда–Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

Параметри ε і σ потенціалу являють собою, відповідно, глибину потенціальної ями і характерний діаметр молекул.

Другий доданок $V_{\Omega\Omega}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ враховує нецентральну октуполь-октупольну взаємодію молекул метану. Для його аналітичного уявлення був використаний точний вираз, отриманий в роботі Існарда, Роберта і Галатрі (P. Isnard, D. Robert and L. Galatry) [82]. В цій роботі представлений огляд загальної теорії розрахунку далекодійної потенціальної енергії, яка може бути застосована не тільки до взаємодії між двома тетраедричними молекулами, але і до більш складних молекулярних структур. У цій роботі викладені загальні положення, що стосуються звичайного далекодійного внеску (електростатичного, індукційного, дисперсійного) в міжмолекулярний потенціал.

В роботі [82] наводяться також докладні вирази внесків для трьох молекулярних пар: тетраедрична молекула – атом, тетраедрична молекула – лінійна молекула, тетраедрична молекула – тетраедрична молекула (наприклад, $\text{CH}_4\text{--CH}_4$).

Нижче наведений вираз для октуполь-октупольного внеску в енергію взаємодії двох тетраедричних молекул [82]:

$$V_{\Omega_1\Omega_2} = -\frac{12}{5} \frac{\Omega_1\Omega_2}{R^7} \{693\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2 - 63\mathcal{B} + 7\mathcal{C} - \mathcal{D}\}. \quad (2.4)$$

Тут Ω_1 і Ω_2 – октупольні моменти першої і другої молекул,

У виразах (2.5) через $\mathbf{R}_0 = \frac{\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|}$ позначений орт вектора, що з'єднує центри двох взаємодіючих молекул, а через \mathbf{e}_{ix} , \mathbf{e}_{iy} , \mathbf{e}_{iz} – орт трьох векторів, що визначають орієнтацію і-ї молекули в просторі, а скалярні добутки пар векторів позначаються як $(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_k)$.

Система координат, що визначає взаємне розташування двох тетраедричних молекул, а також позначення, які використовуються у виразах (2.4) – (2.5), представлені на рисунку 2.1.

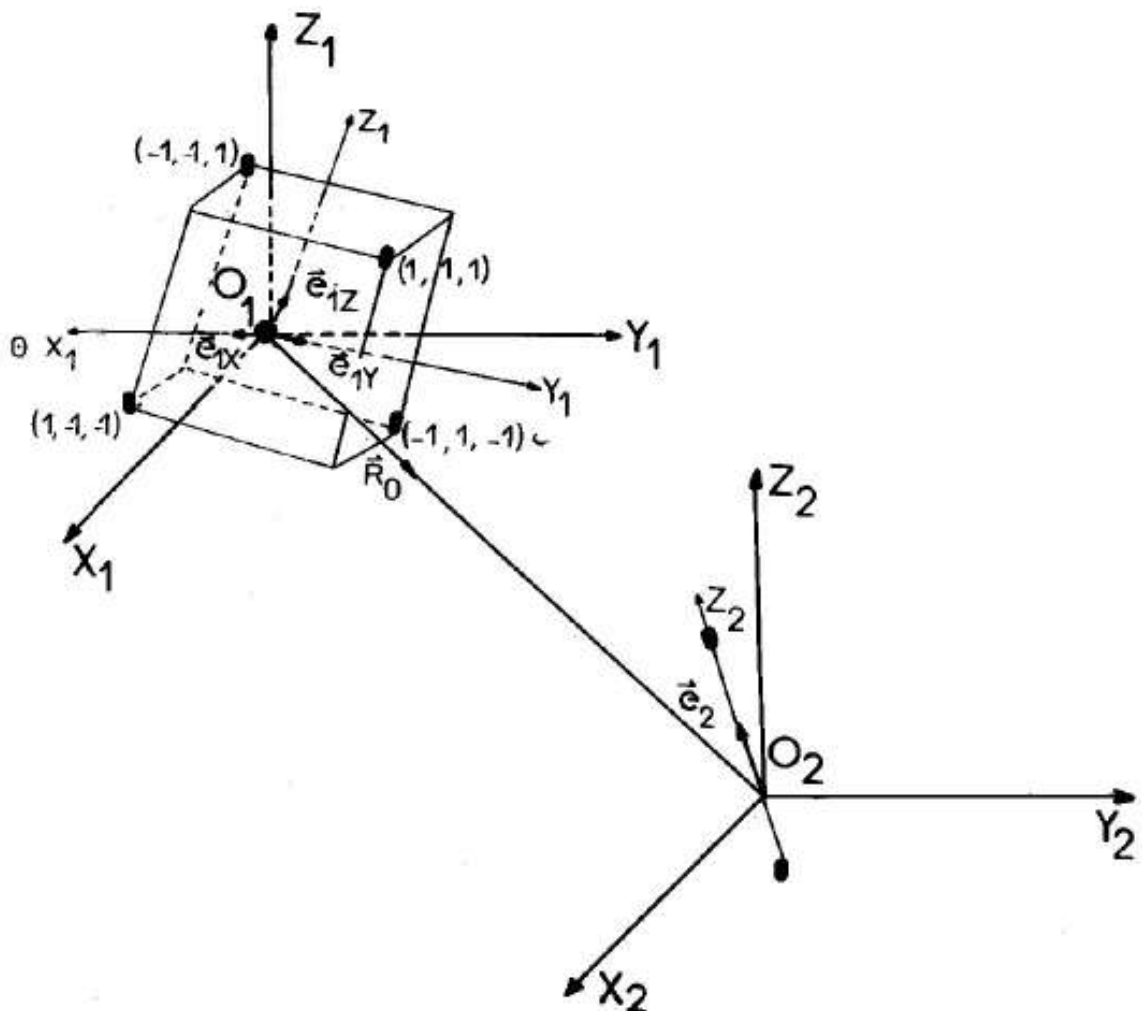


Рисунок 2.1 – Система координат, що визначають взаємне розташування двох тетраедричних молекул [82]

Описана вище потенціальна модель (2.2) – (2.5) була використана в дисертаційній роботі для розрахунку термодинамічних властивостей метану і його похідних за рівняннями стану, описаним нижче, а також для проведення комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло (розділ 4.1).

2.2 Рівняння стану класичного ГЦК-кристала

Проблема отримання рівнянь стану, які надійно описують властивості речовин в конденсованих фазах, є надзвичайно важливою. В першу чергу це стосується твердого стану, оскільки проблема побудови рівняння стану для молекулярних кристалів пов'язана, перш за все, з різноманіттям фаз, що знаходяться в стані рівноваги, тобто наявності численних поліморфних фазових переходів.

Рівняння стану молекулярних фаз високого тиску відіграє важливу роль у встановленні контурів фазової діаграми в області високих тисків і температур. У молекулярних кристалах часто існують кілька фаз, в яких молекули зберігають свою індивідуальність. Ці фази відрізняються одна від одної в основному типом ґратки і характером обертального руху молекул.

В одних фазах обертальний рух загальмоване (можливі тільки лібрації молекул), а в інших обертальний рух відносно вільний. У зв'язку з незначною енергетичною відмінністю цих фаз високого тиску їх термодинамічні властивості можуть описуватися одним рівнянням стану.

Важливим завданням є також отримання рівняння стану, яке адекватно описує термодинамічні властивості молекулярних кристалів не тільки на лінії сублімації, але і при високих тисках, що пов'язано із задачами отримання нових енергоємних речовин, проблемами вивчення надр землі і виявленням метану на супутниках планет сонячної системи та ін. [53, 54, 55].

У цьому випадку виникає необхідність побудови теоретично обґрунтованого рівняння стану для екстремальних умов, яке не базується на

описі множини експериментальних даних, як відомі емпіричні рівняння стану. У даній роботі пропонується таке теоретично обґрунтоване рівняння стану, отримане в рамках теорії збурення.

Як вже зазначалось вище, при побудові рівняння стану використовувалась термодинамічна теорія збурень [83], де в якості нульового наближення виступає ідеальний кристал, що складається з сферичних частинок, а в якості потенціалу збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану. В основу виду рівняння стану, яке виступає в ролі базового внеску, покладена та ж функціональна залежність, яка впливає з виразу для вільної енергії одноатомного кристала і розглянута в роботах [27, 28].

В дисертації пропонується канонічне рівняння стану молекулярних кристалів в області високих температур і тисків. Вільна енергія Гельмгольца (в розрахунку на одну молекулу) може бути записана у вигляді:

$$F(V, T) = F^{(cf)}(V, T) + \Delta F_{\text{oct}}, \quad (2.6)$$

де $F^{(cf)}(V, T)$ – вільна енергія Гельмгольца кристала, який складається зі сферичних молекул (основний внесок). В якості аналітичного виразу для цього внеску у вільну енергію в дисертаційній роботі використовується рівняння стану леннард-джонсівського кристала, яке враховує як ангармонічні ефекти, так і кореляції в зміщеннях атомів, запропоновані в роботі [28] в рамках узагальнення масровського групового розкладання на тверді тіла. В дисертаційній роботі це рівняння використовується при побудові рівняння стану молекулярних кристалів (як метану CH_4 , так і його галоїдопохідних).

Вільна енергія Гельмгольца в роботі [28] була представлена як ряд внесків, що містять парні, потрійні і т.д. кореляційні поправки:

$$F_N(V, T) = F_N^{(1)}(V, T) - NkT(W_2 + W_3 + \dots), \quad (2.7)$$

Тут $F^{(1)}(V, T)$ – вільна енергія Гельмгольца в ейнштейнівському (одночастковому) наближенні, яка виражається через величину вільного об'єму V_f [29]:

$$F_N^{(1)} = U_N^{(0)}(V) + F_N^{(id)} - NkT \ln \left(\frac{V_f}{V} \right),$$

де $V_f = \int_v e^{-u_1(\Delta r)/kT} d\Delta r$ – так званий вільний об'єм [58], де інтегрування в

(2.7) проводиться за об'ємом комірки Вігнера-Зейтца, $U_N^{(0)}(V)$ являє собою енергію статичної ґратки, а величини W_2, W_3, \dots враховують відповідно подвійні, потрійні і т.д. кореляції між зміщеннями атомів із вузлів ґратки.

Вільний об'єм і кореляційні поправки W_2, W_3 в рівнянні (2.7) виражаються, відповідно, через три-, шести- і дев'ятикратні інтеграли і для знаходження їх точних значень використані спеціальні чисельні методи. Такий розрахунок в [28] виконано для вільного об'єму, а також кореляційних поправок W_2 и W_3 .

Аналіз оцінки внесків і точності термічного і калоричного рівнянь стану в інтервалі температур $T^* = 0,55 \dots 4,5$ і діапазоні зведених густин $0,96 \dots 1,39$ були виконані в роботі [84]. Вільна енергія Гельмгольца порівнювалася з даними комп'ютерного експерименту Баррозо і Феррейра (M.A. Barroso and A.L. Ferreira) [49], які вважаються в даний час найбільш точними. В роботі [84] відзначено практично повний збіг теоретичного прогнозування величини вільної енергії Гельмгольца з найбільш точними даними комп'ютерного експерименту [49]. Також було відзначена абсолютна співвідносність теоретичних розрахунків ентропії і стисливості з урахуванням як парних, так і потрійних кореляцій з даними комп'ютерного експерименту на лініях плавлення і сублімації, де внесок ангармонізму найсуттєвіший. Тим самим була доведена адекватність опису термодинамічних властивостей леннард-джонсівського кристала теоретичним рівнянням стану [84].

В роботі [85] рівняння стану було використано при розрахунку термодинамічних властивостей ксенону. Близькість молекул метану до сферичних молекул отверділих інертних газів дозволяє використовувати його в якості опорного рівняння (див. підрозділ 2.3).

У дисертації використовується запропонована в роботі [84] аналітична апроксимація канонічного рівняння стану для леннард-джонсівського кристала, яка є зручною для проведення практичних розрахунків. Рівняння було записано в простій аналітичній формі, подібної до тієї, що була запропонована Ван дер Хофом (Van der Hoef) [43]:

$$f(\rho^*, T^*) = u^{(0)}(\rho^*) - \frac{3}{2} T^* \ln T^* - \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m=2}^{m_{\max}} \frac{a_{nm}}{m-1} \rho^{*n} T^{*m} + T^* \sum_{n=0}^3 \frac{b_n}{n+1} \rho^{*n+1} + c T^*. \quad (2.8)$$

Тут $f = F^{(c\phi)}/\epsilon$, $T^* = kT/\epsilon$ і $\rho^* = N\sigma^3/V$ – вільна енергія, температура і густина, зведені до параметрів потенціалу Леннард-Джонса, b_n , a_{nm} ($n = 0, \dots, n_{\max}$; $m = 2, \dots, m_{\max}$), $n_{\max} = 2$, $m_{\max} = 5$ – підгінні параметри.

У дисертації використовується рівняння, отримане в роботі [84], в якій були розширені межі його застосування. Верхня межа індексу n була збільшена і всі коефіцієнти були знайдені шляхом мінімізації розбіжностей між прогнозами теоретичного рівняння і рівняння Ван дер Хофа.

На основі канонічного рівняння стану (2.8) за відомими термодинамічними співвідношеннями можуть бути розраховані внески центральної взаємодії молекул в термічне і калоричне рівняння стану, а також в значення ентропії, теплоємності c_p і c_v , коефіцієнтів теплового розширення α_T і ізотермічної стисливості β_T . При цьому рівняння (2.8) забезпечує добре наближення даних комп'ютерного моделювання при температурах T^* в межах від 0,1 до 2,0 і густині ρ^* в межах від 0,6 до 1,39 [49].

Коефіцієнти модифікованого рівняння (2.8) представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Коефіцієнти рівняння стану (2.8) леннард-джонсівського кристалу [79]

m	a_{m2}	a_{m3}	a_{m4}	a_{m5}	b_m
0	-8,746173	11,8028902	-5,184794	0,70708457	71,2333239
1	13,956628	-19,93555	8,9107652	-1,222133	-133,76170
2	-5,424685	8,08241592	-3,660847	0,50423532	96,3416738
3	-0,055328	0,1337603	-0,071999	0,0106930	-24,836470
$c = -24,19212$					

Використання аналітичної форми рівняння стану класичного леннард-джонсівського кристала (2.8), яке добре зарекомендувало себе в області високих тисків, вирішує проблему початкового наближення для вільної енергії «опорної» системи сферичних молекул. Воно надає вільну енергію «опорній» системі сферичних молекул $F^{(cf)}(V, T)$ в (2.6) як основний внесок у вільну енергію, що відповідає моделі леннард-джонсівського кристала з ГЦК ґратами, до якої слід додати поправку на октуполь-октупольну взаємодію.

Використовуючи загальне розкладання ГТЗ, можна записати:

$$F(V, T) = F^{(cf)}(V, T) + \langle \Delta U_{несф} \rangle - \frac{1}{2kT} \left[\langle \Delta U_{несф}^2 \rangle - \langle \Delta U_{несф} \rangle^2 \right] + \dots \quad (2.9)$$

Тут $\langle \Delta U_{несф} \rangle$ – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану, усереднена за орієнтаціями та функції розподілу леннард-джонсівської системи з центральною взаємодією, а $F^{(cf)}(V, T)$ враховує також ідеально-газовий внесок від внутрішніх коливань атомів та вільного обертання молекул метану.

Усереднення за орієнтаціями можна проводити так само, як і для системи вільних ротаторів. В цьому випадку мультипольна симетрія нецентральної взаємодії призводить до того, що поправка першого наближення $\langle \Delta U_{несф} \rangle$ перетворюється в нуль і оцінка впливу несферичності потенціалу взаємодії на

термодинамічні властивості системи дає середнє значення квадрату октуполь-октупольної взаємодії:

$$F(V, T) = F^{(cf)}(V, T) - \frac{\langle \Delta U_{\text{несф}}^2 \rangle}{2kT}. \quad (2.10)$$

Подальші обчислення близькі до обчислень, проведених раніше в роботі [22].

Октуполь-октупольний внесок (2.4) можна представити у вигляді добутку радіальної і кутових частин:

$$V_{\Omega_1 \Omega_2} = \frac{\Omega_1 \Omega_2}{R^7} \xi(\theta_1, \varphi_1, \psi_1, \theta_2, \varphi_2, \psi_2). \quad (2.11)$$

Тут θ_i , φ_i , ψ_i – ейлерови кути, що визначають орієнтацію i -ої молекули ($i = 1, 2$) в просторі.

Згідно (2.4):

$$\xi(\theta_1, \varphi_1, \psi_1, \theta_2, \varphi_2, \psi_2) = -\frac{12}{5} \{693\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2 - 63\mathcal{B} + 7\mathcal{C} - \mathcal{D}\}.$$

Тоді

$$\langle \Delta U_{\text{несф}}^2 \rangle = \Omega^4 \frac{N(N-1)}{2 \cdot V^2} \sum_{2 \leq j \leq N} \iint \frac{1}{R_{1j}^{14}} dV_1 dV_j \left\{ \overline{\xi(\theta_1, \varphi_1, \psi_1, \theta_j, \varphi_j, \psi_j)^2} \right\}.$$

Так, усереднення квадрата кутової частини величини октуполь-октупольного потенціалу дає $\overline{\xi^2} = 3,726$, а інтегрування за координатами може бути в першому наближенні замінено підсумовуванням по вузлах статичної ґратки, яка дає найбільший внесок у цю величину.

В результаті для безрозмірного октуполь-октупольного внеску в вільну енергію Гельмгольца (тобто зведеного до параметрів потенціалу Леннарда-Джонса ε і σ) $\Delta U_{\text{несф}}^*$ виходить такий вираз:

$$\Delta U_{\text{несф}}^* = \frac{\Delta U_{\text{несф}}}{N\varepsilon}$$

$$\langle (\Delta U_{\text{несф}}^*)^2 \rangle = 1,863 S_{14} \Omega^{*4} \rho^{*14/3}, \quad (2.12)$$

де S_{14} – граткова сума [85], $\Omega^* = \Omega / \sqrt{\varepsilon \sigma^7}$ – зведений октупольний момент молекули CH_4 .

Використовуючи цей вираз, можна наближено підрахувати внески октуполь-октупольної взаємодії в усі термодинамічні функції.

У розділі 2.3 наведено результати розрахунку термодинамічних функцій метану на лінії сублімації і плавлення. Обговорюється внесок октуполь-октупольного взаємодії в термодинамічні властивості в залежності від області параметрів стану.

2.3 Термодинамічні властивості метану на лініях сублімації і плавлення

Твердий метан відноситься до групи легких молекулярних кристалів, які виявляють помітні квантові ефекти при низьких температурах, при більш високих температурах для цих кристалів важливу роль відіграють ангармонічність трансляційних коливань і кореляції в зміщеннях частинок. Ці особливості були враховані при побудові рівняння стану твердого метану і при виборі області досліджень на фазовій діаграмі.

Відзначимо, що використане в роботі рівняння стану не розглядає і не враховує квантові ефекти і призначається для розрахунку термодинамічних властивостей метану при відносно високих температурах (від $T = 50$ К) на лінії сублімації і в області високих тисків. У термодинамічних властивостях більш

важких галоїдопохідних метану CF_4 , і CCl_4 квантові ефекти помітно не виявляються.

Метод, який лежить в основі побудови базового рівняння стану, неявно враховує як ангармонізм коливань, так і подвійні і потрійні кореляції між зміщеннями частинок [54]. Для ефективного застосування необхідно мати аналітичний вираз для рівняння стану, який дозволяє узгодженим чином обчислити всі термодинамічні функції – як термічні, так і калоричні. Таку можливість дає рівняння стану у вигляді (2.10 – 2.12), в якому вільна енергія Гельмгольца визначена як функція температури і об'єму.

Як вже зазначалося вище, в роботі розраховані термодинамічні властивості метану тільки в області існування фази I, яка на фазовій діаграмі (рисунок 1.1) межує з лінією плавлення. Ця фаза кристалічного метану характеризується практично вільним обертанням молекул, що знаходяться в вузлах гранецентрованої кубічної ґратки. Таким чином, застосування теорії, розробленої для леннард-джонсівського кристала і перевіреної на розрахунку властивостей отверділих інертних газів [85], є обґрунтованим.

Для розрахунку термодинамічних властивостей твердого метану за рівняннями (2.10 – 2.12) потрібно задати параметри потенціалу Леннард-Джонса ϵ і σ та октупольний момент молекул метану Ω , а також ідеально-газові функції до термодинамічних властивостей.

У дисертації ідеально-газові функції прийняті за даними Національного інституту стандартів і технологій, США (National Institute of Standards and Technology) [87]. Вирази для термодинамічних функцій і коефіцієнти рівняння Шомате (Shomate) наведені нижче.

$$C_p^\circ = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E/t^2;$$

$$h^\circ - h_{298,15}^\circ = A \cdot t + B \cdot t^2/2 + C \cdot t^3/3 + D \cdot t^4/4 - E/t + F - H; \quad (2.13)$$

$$s^{\circ} = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot t^2/2 + D \cdot t^3/3 - E/(2 \cdot t^2) + G.$$

Тут C_p° – ізобарна теплоємність ідеального газу, Дж/(моль·К);

h° – стандартна ентальпія, кДж/моль;

s° – стандартна ентропія, Дж/(моль·К);

t – зведена температура, $t = T / 1000$.

Таблиця 2.2 – Коефіцієнти ідеально-газових функцій [86]

Коефіцієнти	Діапазони температур T , К	
	298 – 1300	1300 – 6000
A	-0,703029	85,81217
B	108,4773	11,26467
C	-42,52157	-2,114146
D	5,862788	0,138190
E	0,678565	-26,42221
F	-76,84376	-153,5327
G	158,7163	224,4143
H	-74,87310	-74,87310

Оскільки використане рівняння стану не має інших параметрів, крім величини октупольного моменту і параметрів потенціалу Леннард-Джонса, які в даній роботі приймаються за літературними джерелами, то для успішних розрахунків важливим є правильний вибір параметрів із наявних в літературі. В літературі відомий ряд наборів параметрів потенціалу Леннард-Джонса (12-6), що апроксимують взаємодію CH_4 - CH_4 . Однак ці значення, як правило, ефективно враховують і октуполь-октупольну взаємодію.

В своїх роботах [88, 89] ми обрали параметри ефективного потенціалу Леннард-Джонса CH_4 - CH_4 , наведені в монографії [90]. Ці параметри були отримані з даних по в'язкості та другому віріальному коефіцієнту. Як було

відзначено в роботі [90], при температурах, що перевищують 500 К, значення параметрів перестають змінюватися, досягнувши значень $\varepsilon/k = 148 \text{ К}$ і $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$. Це пов'язано з тим, що при високих температурах молекули швидко обертаються, внаслідок чого мультипольні взаємодії усереднюються і через їх симетрії не дають внеску у властивості речовини. Використання таких параметрів потенціалу Леннард-Джонса дозволяє уникнути повторного обліку ефективної октуполь-октупольної взаємодії, яка вже неявно присутня в параметрах потенціалу, отриманих за низькотемпературними даними.

Значення октупольного моменту для молекули метану $\Omega = 4,5 \cdot 10^{-34}$ од. заряду/см³ було прийнято за даними роботи [91], таке ж значення октупольного моменту молекули метану використовувалося і в роботі [65]. Віднесений до цих значень зведений октупольний момент молекули CH_4 виявляється рівним $\Omega^* = 0,308$.

Таким чином, основний набір параметрів потенціалу Леннард-Джонса для розрахунків твердої фази метану, використаний у даній роботі, був прийнятий таким:

$$\sigma = 3,77 \text{ \AA}; \quad \varepsilon/k = 148 \text{ К}; \quad \Omega^* = 0,308.$$

Відзначимо, що близькі значення $\varepsilon/k = 154 \text{ К}$ і $\sigma = 3,725 \text{ \AA}$ були використані в розрахунку властивостей рідкого метану в роботі [65]. Також в даній роботі були випробувані значення $\varepsilon/k = 148 \text{ К}$ і $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$, рекомендовані для твердого метану в роботі [60]. Нижче на рисунках 2.3, 2.7 і 2.8 ми наводимо порівняння об'єму і тиску на лінії плавлення для цих двох наборів параметрів потенціалу Леннард-Джонса з експериментальними даними.

Розрахунки для метану були виконані на лінії сублімації від температури $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (223 К) і до температури плавлення [89]. Ми обмежилися нижньою межею температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (223 К), щоб виключити вплив квантових ефектів на результати розрахунку теплоємності і коефіцієнта теплового розширення [88]. Були також виконані розрахунки властивостей твердого метану на лінії плавлення в області існування фази I до тисків в 10 кбар [89] і проведені

розрахунки термодинамічних функцій твердого метану в широкому діапазоні існування фази I, що межує з рідиною.

Результати розрахунку термодинамічних властивостей (молярного об'єму v , ентальпії h , ентропії s , коефіцієнтів теплового розширення α_p та ізотермічної стисливості β_T , а також теплоємностей c_v і c_p) твердого метану на лінії сублімації в інтервалі температур 40 – 90 К представлені в таблиці 2.3 і на рисунках 2.2 - 2.6.

Таблиця 2.3 – Результати розрахунку термодинамічних властивостей твердого метану на лінії сублімації

T, К	v , см ³ /моль	h , кДж /моль	s , Дж / (моль·К)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	c_p , Дж / (моль·К)
40	30,57	-2,0	-32,939	1,260	0,466	37,775
50	30,95	-1,6	-23,833	1,267	0,5113	35,585
60	31,36	-1,2	-16,565	1,316	0,5649	34,315
70	31,78	-0,8	-10,427	1,400	0,6309	33,479
80	32,25	-0,4	-5,050	1,523	0,7141	32,891
90	32,77	0,02	-0,176	1,701	0,8254	32,474

На рисунках 2.2 – 2.3 представлено порівняння результатів розрахунку молярного об'єму кристалічного метану на лінії сублімації з експериментальними даними, отриманими різними методами: рентгенівським, дифракційним, пікнометричним, які наведені в роботах [56, 60, 92, 93, 94]. Зауважимо, що значення густини кристалів, визначені дифракційними методами, які малочутливі до вакансій і інших дефектів, звичайно трохи вище пікнометричних вимірювань густини.

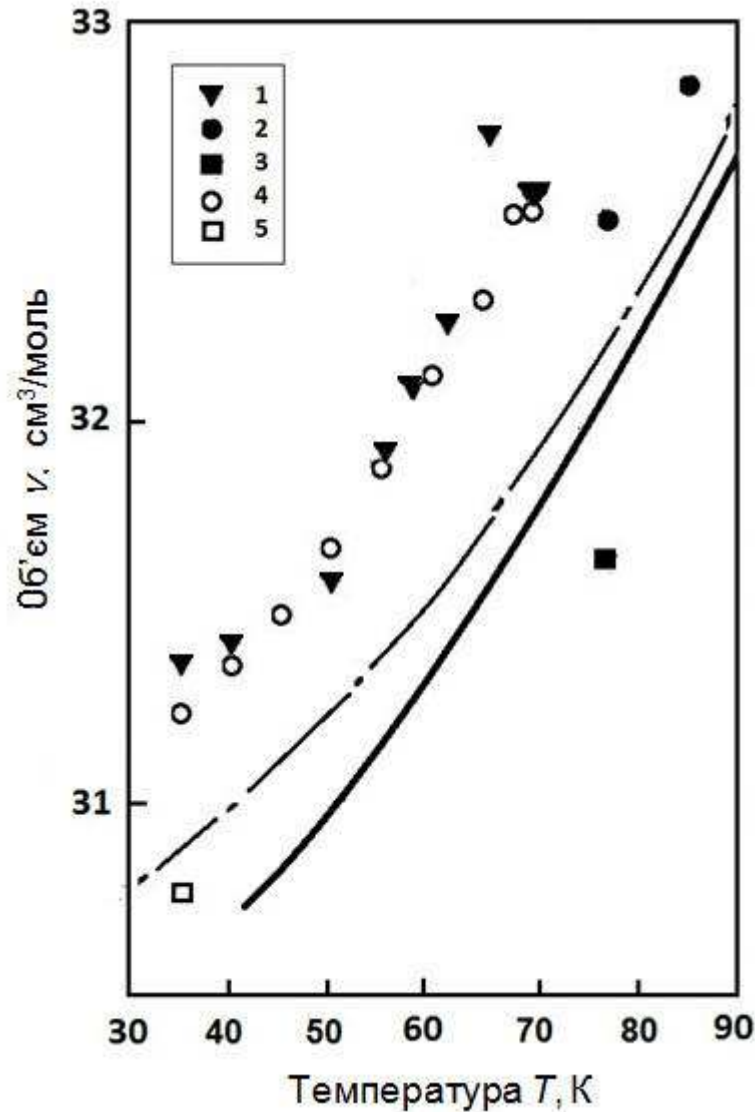


Рисунок 2.2 – Порівняння результатів розрахунку і експериментальних значень молярного об'єму кристалічного метану на лінії сублімації.

Суцільна лінія – результати розрахунку за рівнянням стану в даній роботі;
 штрих-пунктирна лінія – дані рентгенівського дослідження Ісакіної [60];
 Експеримент: 1 – дані роботи [92], 2 – дані роботи [93], 3 – дані роботи [56],
 4 – дані роботи [94]

Значення густини метану, визначені в роботі [60], знаходяться в розумному узгодженні з даними [93], причому при низьких температурах «рентгенівська» густина на 0,35 % більше «пікнометричної», а в передплавильній області, при температурі $T = 85$ К розбіжності досягають 0,6 %.

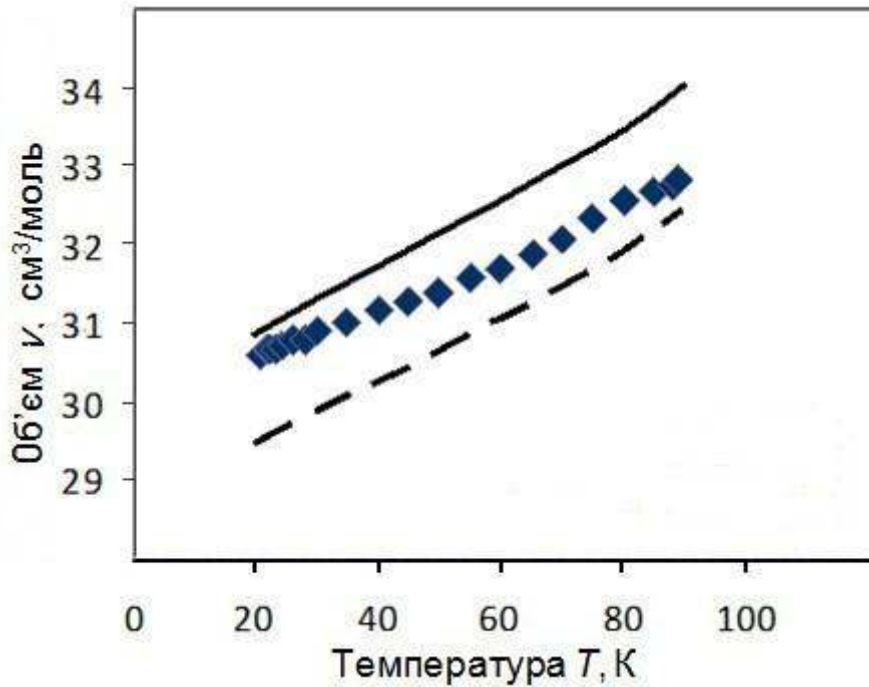


Рисунок 2.3 – Молярний об'єм метану, порівняння результатів розрахунку з двома наборами параметрів з дослідними даними [60]. Оцінена в роботі [60] похибка дослідних даних відповідає розміру символу на рисунку.

————— – $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$, - - - - - $\sigma = 3,758 \text{ \AA}$

Порівняння результатів розрахунків молярного об'єму метану представлені на рисунку 2.3, які були виконані з використанням двох наборів параметрів потенціалу Леннард-Джонса, з даними роботи Ісакіної [60] свідчать про те, що в принципі можна підібрати параметри, які б описували об'єм з експериментальною точністю, проте таке завдання в роботі не ставилося.

Порівняння дослідних даних, отриманих пікнометричним методом [92, 93, 94] і в рентгенівських дослідженнях [60] на лінії сублімації, представлене на рисунку 2.2, показує, що вакансії тут в середньому дають внесок порядку 3 %, в той час як наші розрахункові дані з хорошою точністю (приблизно 1 %)

узгоджуються з даними [60]. Порівняння дослідних даних [60] і розрахунків даної роботи на лінії сублімації, представлене на рисунку 2.3, показує, що прийняті значення параметрів в даному інтервалі температур відтворюють молярний об'єм на лінії сублімації в середньому з точністю 0,65 %.

На рисунку 2.4 представлені результати порівняння розрахункових значень коефіцієнта об'ємного розширення з результатами дилатометричних і рентгенівських вимірів. Похибка у визначенні коефіцієнта теплового розширення (виключаючи область фазового переходу) становить (5...7) %, поблизу фазового переходу в районі температури $T = 90$ К, похибка теплового розширення не перевищує 15 % [60].

Відмінності дилатометричних і рентгенівських коефіцієнтів теплового розширення, що спостерігаються в передплавильній області і досягають приблизно 15 % в метані при $T = 90$ К, пов'язані, швидше за все, з присутністю точкових дефектів в зразках. Слід зазначити, що найпростіші молекулярні кристали, такі як метан, його похідні і особливо отверділі інертні гази, є ідеальними об'єктами для перевірки теорії точкових дефектів в твердих тілах.

Наші розрахункові дані [88] (рисунк 2.4) краще узгоджуються з рентгенівськими вимірами, оскільки в рівнянні стану не врахований внесок вакансій.

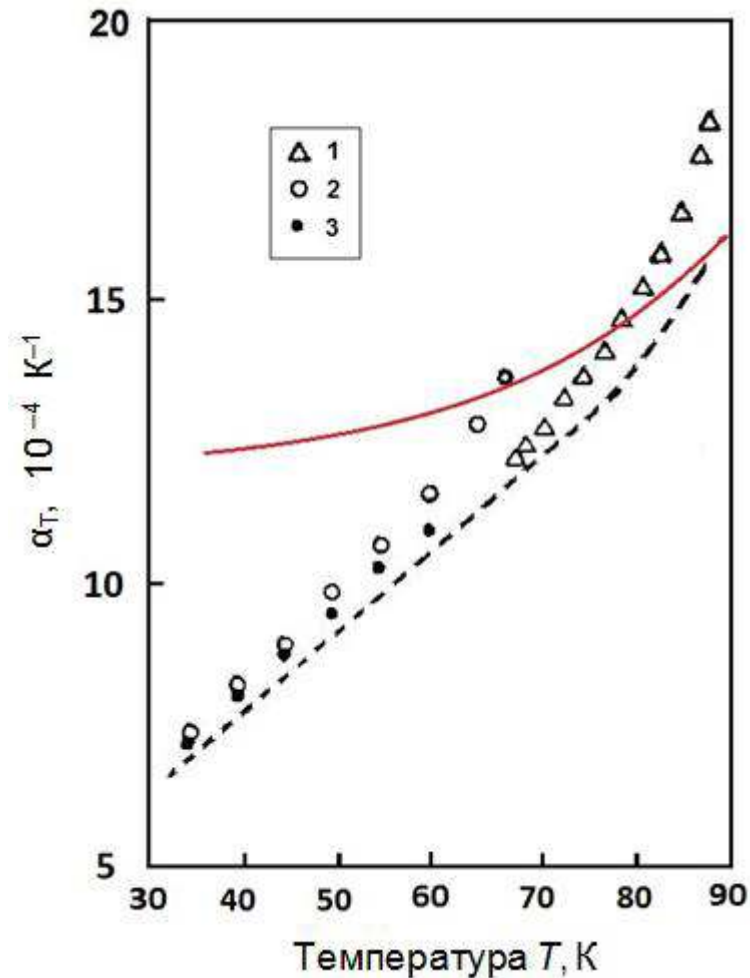


Рисунок 2.4 – Коефіцієнт об'ємного розширення метану на лінії сублімації
 Суцільна лінія – результати розрахунку за рівнянням стану (дана робота); штрих-
 пунктирна лінія – розрахункові дані роботи [60];
 Експеримент: 1– дані робіт [88, 93, 95], 2 – дані роботи [94],
 3 – дані роботи [95]

Найбільші розбіжності результатів розрахунку з дослідними даними спостерігаються в області низьких температур. Останнє пов'язано з тим, що в таких властивостях, як теплоємність і коефіцієнт теплового розширення істотно проявляються квантові ефекти, що не враховуються в цій теорії.

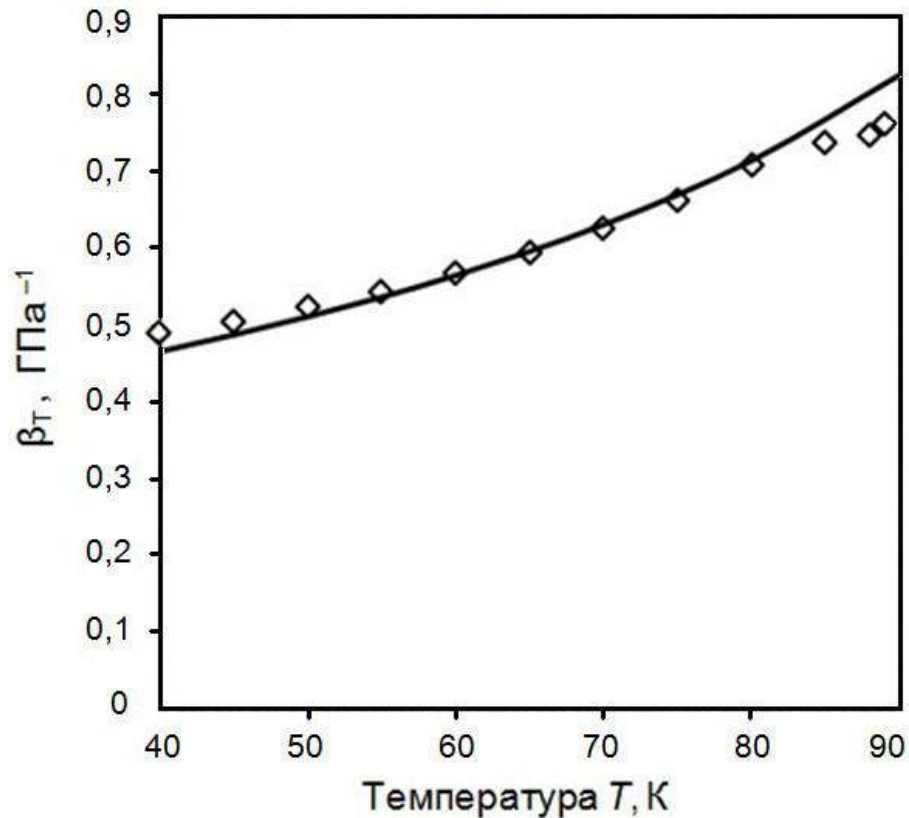


Рисунок 2.5 – Коефіцієнт ізотермічної стисливості метану на лінії сублімації: суцільна лінія – дані цієї роботи, ромби – дані роботи [60]

Істотні відхилення від дослідних даних при низьких температурах показує коефіцієнт об'ємного теплового розширення, в якому, поряд з теплоємністю, найбільш істотний внесок дають квантові ефекти. На рисунку 2.5 порівнюються результати розрахунку ізотермічної стисливості метану на лінії сублімації з даними [60]. Так само, як і для молярного об'єму, результати розрахунку добре узгоджуються з експериментальними даними метану на лінії сублімації. Розрахункові значення коефіцієнта ізотермічної стисливості, що наведені на рисунку 2.5, узгоджуються з дослідними в межах похибки вимірювань, що може вважатися більш ніж задовільним для теоретичного рівняння, що не містить підгінних параметрів. Максимальні розбіжності коефіцієнта ізотермічної стисливості оцінені в 4,3 %. Однак слід зазначити, що ця величина характеризує відмінність в розрахункових і дослідних даних тільки при температурі, близької до температури плавлення метану. При більш низьких температурах узгодження

розрахункових і дослідних значень коефіцієнта ізотермічної стисливості значно краще.

На рисунку 2.6 представлені результати порівняння розрахункових значень ізохорної теплоємності твердого метану на лінії сублімації з даними, наведеними в роботі [56]. На ізохорну теплоємність і коефіцієнт теплового розширення, на відміну від коефіцієнта ізотермічної стисливості, при низьких температурах сильно впливають квантові, а при високих температурах – ангармонічні ефекти. Як видно, тут узгодження спостерігається саме в області відносно високих температур. Максимальні розбіжності наших розрахункових даних по теплоємності на лінії сублімації і даних роботи [60] складають приблизно 7 %. В цілому узгодження розрахунку і експерименту за коефіцієнтом теплового розширення (рисунок 2.4) і теплоємності (рисунок 2.6) можна оцінити як добре, враховуючи ту обставину, що вони виражаються через другі похідні вільної енергії по температурі та густині. До того ж ці величини являють собою ті властивості кристалів, які найбільшою мірою схильні до впливу квантових ефектів при низьких температурах, які не враховуються в рамках тих теоретичних моделей, які застосовані для побудови використовуваних в роботі рівнянь стану.

Таким чином, можна зробити висновок, що теоретичне рівняння стану, визначене рівняннями (2.10–2.12), що не використовує спеціально підгінних параметрів, дозволяє досить надійно розраховувати термодинамічні функції високотемпературної фази метану на лінії сублімації.

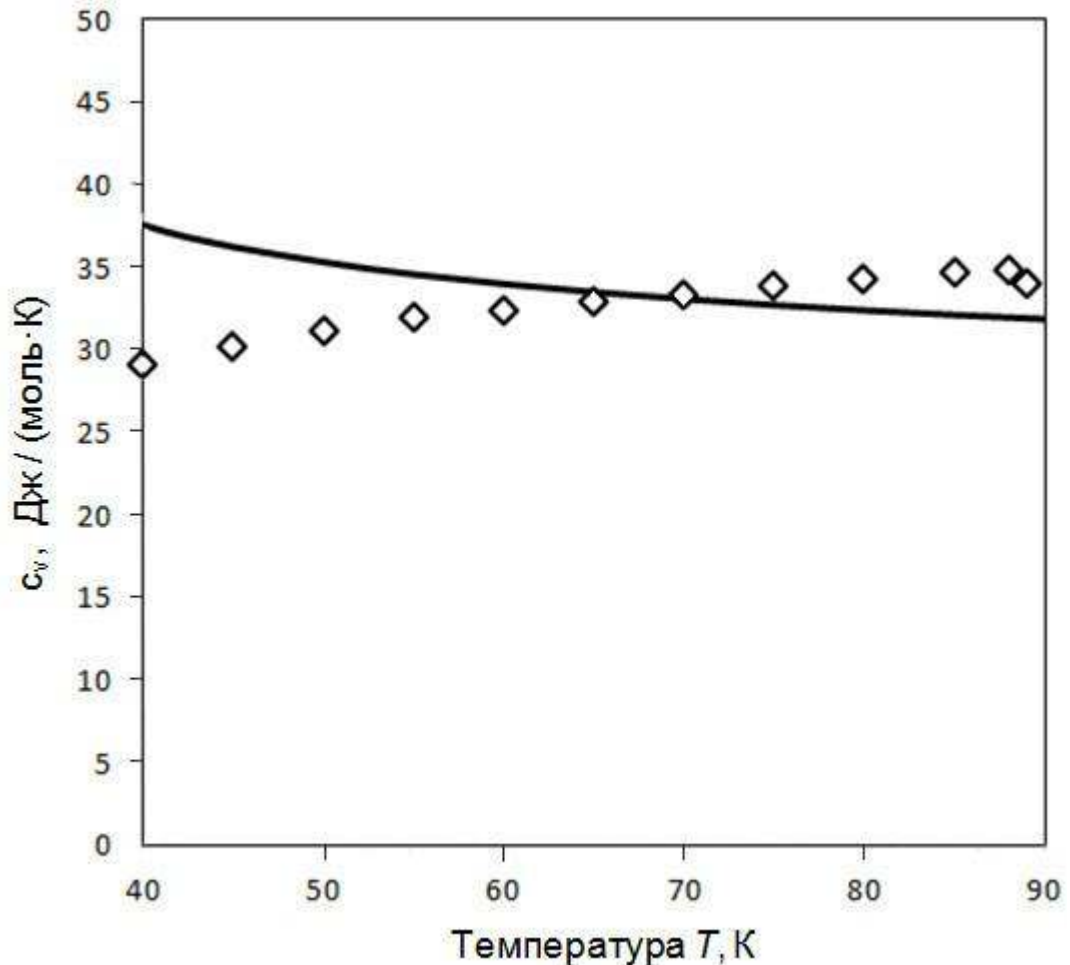


Рисунок 2.6 – Порівняння результатів розрахунку ізохорної теплоємності твердого метану за рівнянням стану (суцільна лінія) і даних роботи [60] на лінії сублімації (ромби)

Можливості рівняння стану для метану, отриманого в рамках теорії збурення і яке не залучає дослідні дані для розрахунків термодинамічних властивостей, дозволяють використовувати його при високих тисках, де теоретичне рівняння стану особливо привабливо. При цьому молярний об'єм метану на лінії плавлення прогнозується з похибкою в (0,6–0,8) % до температури 300 К. Область зміни параметрів стану від температури 100 К до 300 К і тиску до 10 ГПа відноситься до області існування фази I на фазовій діаграмі. Результати розрахунку термодинамічних функцій твердого метану (молярного об'єму v , ентальпії h , ентропії s , коефіцієнтів теплового розширення

α_p та ізотермічної стисливості β_T , а також теплоємностей c_v і c_p) в інтервалі температур 90 – 300 К представлені на лінії плавлення в таблиці 2.4 і в широкому інтервалі температур та тисків в додатку до дисертації в таблиці А1.

Має сенс перевірити, наскільки чутливі результати розрахунків до вибору тих чи інших значень параметрів потенціалу Леннард-Джонса.

Таблиця 2.4 – Розрахунок термодинамічних властивостей твердого метану на лінії плавлення

T, К	p, МПа	v, см ³ /моль	h, кДж/моль	s, Дж / (моль·К)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	C_p , Дж / (моль·К)
100	38	33,54	1,51	2,230	1,456	0,7371	32,306
110	81	33,01	3,15	4,204	1,241	0,6288	32,168
120	127	32,51	4,86	5,961	1,074	0,5437	32,041
130	175	32,03	6,63	7,544	0,942	0,4756	31,921
140	227	31,58	8,46	8,981	0,835	0,4203	31,809
150	281	31,16	10,34	10,296	0,747	0,3747	31,705
160	337	30,76	12,28	11,508	0,674	0,3367	31,614
170	397	30,38	14,28	12,631	0,613	0,3046	31,537
180	458	30,01	16,32	13,677	0,560	0,2773	31,478
190	522	29,67	18,41	14,657	0,514	0,2537	31,439
200	589	29,33	20,55	15,579	0,474	0,2333	31,419
210	657	29,02	22,74	16,450	0,439	0,2155	31,42
220	729	28,71	24,97	17,277	0,408	0,1998	31,44
230	802	28,42	27,24	18,066	0,38	0,1859	31,476
240	878	28,14	29,56	18,819	0,356	0,1735	31,526
250	956	27,87	31,92	19,541	0,334	0,1624	31,585
260	1036	27,61	34,32	20,235	0,314	0,1525	31,648
270	1118	27,36	36,76	20,903	0,296	0,1435	31,711
280	1202	27,12	39,23	21,547	0,280	0,1354	31,766
290	1289	26,88	41,75	22,167	0,266	0,128	31,809
300	1378	26,66	44,30	22,765	0,254	0,1213	31,832

На рисунку 2.7 дані розрахунку порівнюються з експериментальними даними Ченга та співавторів [57] на лінії плавлення. Видно, що параметри $\epsilon/k = 148 \text{ K}$ і $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$, рекомендовані для твердого метану в роботі [65], дають задовільне узгодження з експериментом уздовж лінії плавлення метану до 10 кбар.

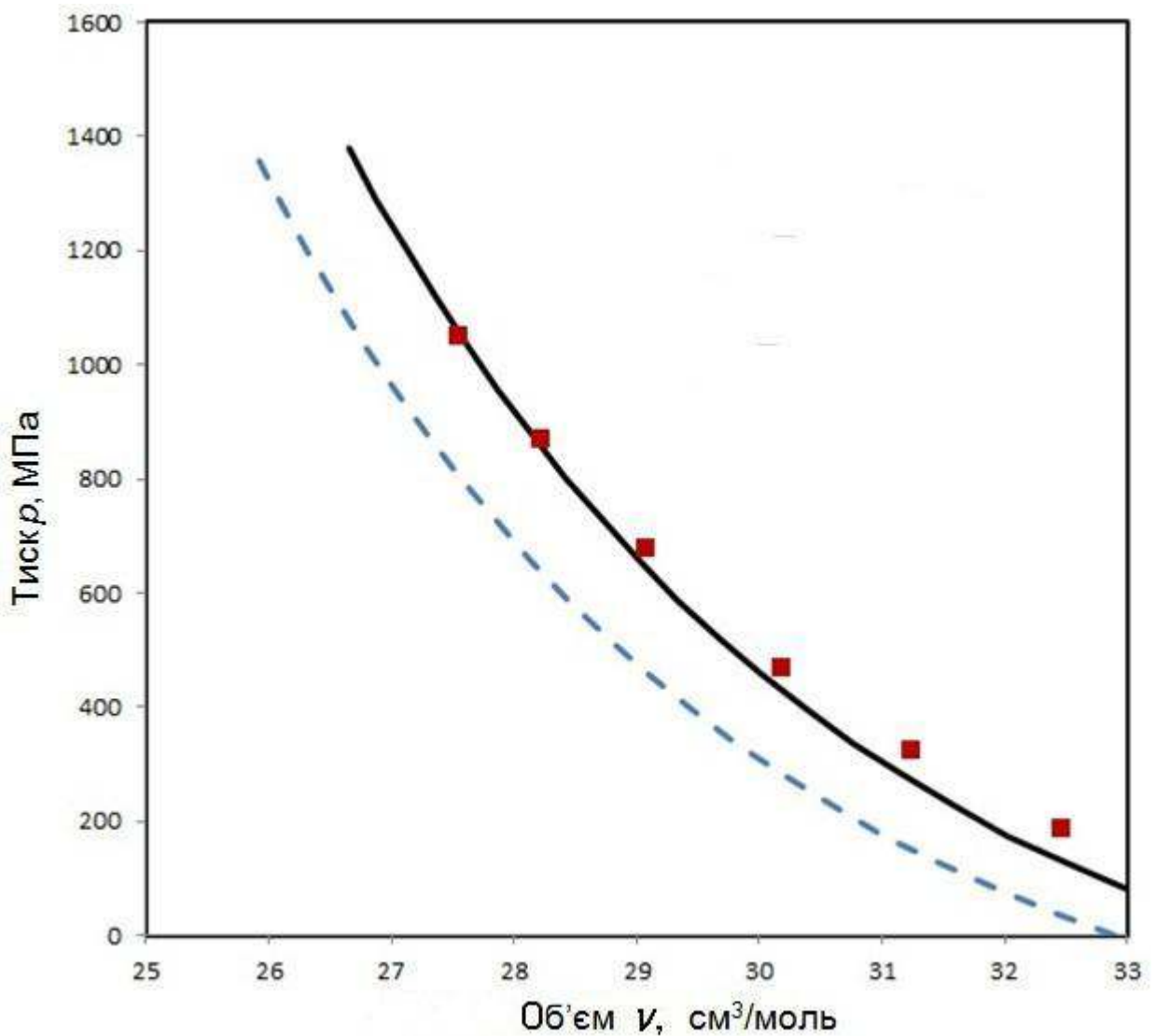


Рисунок 2.7 – Порівняння результатів розрахунку тиску на лінії плавлення з дослідними даними Ченга

— розрахунок з параметром $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$, - - - розрахунок з параметром $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$, ■ – дані Ченга та співавторів [57]

На рисунку 2.8 показані наші результати розрахунку з двома наборами параметрів Леннард-Джонса, які порівнюються з експериментальними даними Стюарта [56] на ізотермі 77 К.

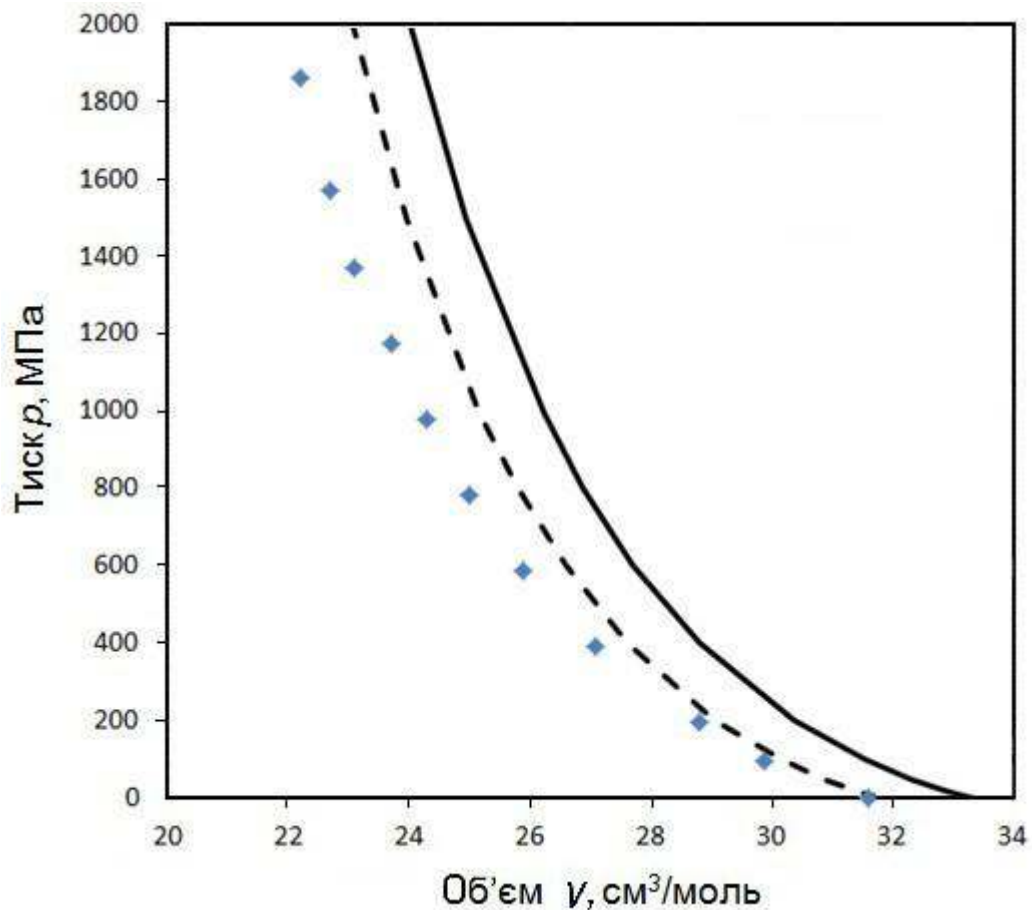


Рисунок 2.8 – Порівняння результатів розрахунку на ізотермі $T = 77$ К з експериментальними даними Стюарта

— — розрахунок з параметром $\sigma = 3,817$ Å, - - - розрахунок з параметром $\sigma = 3,77$ Å, ◆ — дані Стюарта [56]

На цій ізотермі найкраще узгодження спостерігається при параметрі $\sigma = 3,77$ Å, хоча дані [56] характеризуються значною неточністю. Як вже згадувалося вище, для розрахунку термодинамічних властивостей твердого метану в роботі були прийняті параметри: $\epsilon/k = 148$ К і $\sigma = 3,77$ Å, а віднесений

до цих значень зведений октупольний момент молекули CH_4 дорівнює $\Omega^* = 0,308$.

За початок відліку калоричних функцій прийняті їх значення в потрійній точці. Температурна залежність тиску на лінії плавлення для метану $p_m(T)$ запозичена з роботи Ченга і співавторів [57], в якій експериментальні дані наведені до 10 кбар. Розрахунки термодинамічних властивостей були виконані з урахуванням октуполь-октупольної взаємодії і без урахування цього внеску, що дозволило оцінити внесок цієї взаємодії в області високих тисків.

Внесок октуполь-октупольної взаємодії визначається як різниця в розрахунках термодинамічних функцій, виконаних з внеском і без внеску октуполь-октупольної взаємодії. Результати розрахунку внеску октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану на лінії сублімації представлені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Результати розрахунку внеску октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану на лінії сублімації

T, K	v , см ³ /моль	δv , %	$\delta \alpha_p$, %	$\delta \beta_T$, %	δc_v , %
40	30,57	-1,5	66,0	-2,51	36,0
50	30,95	-1,0	40,3	1,45,	17,2
60	31,36	-0,7	26,8	4,03,	6,7
70	31,78	-0,3	19,0	6,21,	0,7
80	32,25	-0,3	14,9	8,20,	-4,1
90	32,77	-0,1	8,0	8,61,	-6,2

Найбільший інтерес з точки зору оцінки внеску октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості метану та його похідних представляють результати розрахунків на лінії сублімації (тобто при тиску, близькому до атмосферного, коли абсолютна величина тиску не впливає на властивості кристала) і на лінії плавлення, оскільки їх зіставлення дає можливість зрозуміти

роль ефектів високого тиску на внесок нецентральных сил в термодинамічні властивості твердих тіл.

Таблиця 2.5 ілюструє цей внесок на лінії сублімації метану CH_4 . Тут представлені відносні внески октуполь-октупольної взаємодії до молярного об'єму v , коефіцієнта теплового розширення α_p :

$$\delta\alpha_p = \frac{(\alpha_p - \alpha_p^{(0)})}{\alpha_p^{(0)}} , \quad (2.14)$$

де $\alpha_p^{(0)}$ коефіцієнт теплового розширення CH_4 , обчислений без урахування октуполь-октупольного внеску.

Відповідно відносні внески октуполь-октупольної взаємодії в коефіцієнт ізотермічної стисливості β_T , величина якого приведена таблиці 2.4, визначається наступним чином:

$$\delta\beta_T = \frac{(\beta_T - \beta_T^{(0)})}{\beta_T^{(0)}} , \quad (2.15)$$

де $\beta_T^{(0)}$ – коефіцієнт ізотермічної стисливості CH_4 , обчислений без урахування октуполь-октупольного внеску в нього.

Аналогічно був визначений і відносний внесок октуполь-октупольної взаємодії в ізохорну теплоємність C_V (остання колонка таблиці 2.4):

$$\delta C_V = \frac{(C_V - C_V^{(0)})}{C_V^{(0)}} , \quad (2.16)$$

де $C_V^{(0)}$ – ізохорна теплоємність метану, обчислена без урахування октуполь-октупольного внеску при тій же густині та температурі.

Результати розрахунків на лінії плавлення метану представлені нижче в таблиці 2.6. На відміну від таблиці 2.5, в таблиці 2.6 наведені значення розрахункового тиску і величин як абсолютного $\Delta P = P(V,T) - P^{(0)}(V,T)$, так і відносного октуполь-октупольного внеску в розрахунковий тиск як функцію температури та об'єму:

$$\delta P = \frac{\Delta P}{P^{(0)}} , \quad (2.17)$$

де $P^{(0)}(V,T)$ – тиск твердого метану, розрахований за тією же температурою та об'ємом, але без урахування октуполь-октупольного внеску. (Необхідність в оцінці абсолютного внеску нецентральної взаємодії виникає в зв'язку з тим, що при низькому тиску знаменник в (2.17) прямує до нуля).

Таблиця 2.6 – Розрахунок внеску октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану на лінії плавлення

T, K	v , см ³ /моль	Δp , ГПа	δp , %	$\delta c_v/R$, %	$\delta \alpha_p$, %	$\delta \beta_T$, %
90,7	32,87	-0,008	–	43,9	27,5	9,5
111,3	31,75	-0,013	-15,0	30,1	20,1	6,5
131,8	30,92	-0,015	-8,1	18,3	36,6	11,9
157,0	29,97	-0,011	-3,4	27,3	23,8	8,2
180,4	29,09	-0,009	-1,9	14,9	6,2	1,0
212,9	28,16	-0,009	-1,3	12,4	2,7	-0,4
237,6	27,47	-0,010	-1,2	10,1	4,0	0,5
260,9	26,88	-0,009	-0,9	12,2	8,2	1,7

Як видно з даних, наведених в таблиці 2.6, найбільший внесок взаємодії октуполей при низькому тиску (на лінії сублімації) проявляється при відносно

низьких температурах, а на лінії плавлення із зростанням тиску він зменшується. Слід зазначити і ще одну обставину: найбільше октуполь-октупольна взаємодія впливає на теплоємність і коефіцієнт теплового розширення.

В цілому на лінії плавлення внесок октуполь-октупольної взаємодії виявляється меншим, ніж на лінії сублімації. Максимальний внесок октуполь-октупольної взаємодії спостерігається в теплоємність і коефіцієнт теплового розширення при низьких температурах і тисках.

Таким чином, узагальнюючи представлені результати, можна відзначити, що проведені в роботі оцінки внесків октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості твердого метану показали, що в розглянутому інтервалі температур його середній внесок у властивості кристала, які розраховуються, становить: $-0,5\%$ (густина), 6% (теплове розширення), -2% (стисливість), 7% (теплоємність).

Результати розрахунків об'єму, енергії, ентальпії, ентропії, теплового розширення, ізотермічної стисливості і теплоємності як твердого, так і рідкого метану в широкому інтервалі температур і тисків, наведені в Додатку А.

РОЗДІЛ 3

РОЗРАХУНКИ ЛІНІЇ ПЛАВЛЕННЯ МЕТАНУ

3.1 Рівняння стану рідкої фази метану

Незважаючи на великий прогрес молекулярних теорій рідин, досягнутий за останні три десятиліття, вплив всіх досягнень в інженерній практиці був явно недостатнім. Одна з причин очевидна: залежність результатів від обраної потенціальної моделі і незнання точної форми фактичної взаємодії молекул. Ще одна причина, за якою інженери неохоче приймають теоретичні результати, є зазвичай їх складність і, що ще більш важливо, недостатня точність. Раніше при проведенні розрахунків термодинамічних властивостей вдавалися до емпіричних рівнянь, наприклад рівняння стану Бенедикта – Вебба – Рубіна з 33 підгінними параметрами.

Оскільки в останні роки стала безсумнівною корисність статистико-механічних теорій рідин, сьогодні використовується більш теоретично обґрунтований підхід, який дозволяє записувати рівняння стану у вигляді розкладання за збуренням з опорною системою, що відповідає системі з короткодійними відштовхувальними силами, а більш далекодійні (наприклад, дисперсійні) сили розглядаються як збурення.

Потенціал Леннард-Джонса (12-6) є найпопулярнішою і видатною моделлю серед усіх реалістичних потенціальних моделей, що використовуються в теоріях рідин. Він працює досить добре при нормальних умовах, так як враховує як відштовхувальний, так і притягальний внески фактичних взаємодій між молекулами простих рідин.

Так, в роботі Колафи і Незбеди (J. Kolafa and I. Nezbeda) [96] автори поставили завдання, кінцевою метою якого було показати, що термодинамічні властивості леннард-джонсівського флюїду можуть бути описані аналітично з

використанням теорії збурень рівнянням стану твердих сфер з точністю кращою або, принаймні, порівнянною з чисто емпіричними рівняннями.

Авторами роботи [96] запропоновано нове аналітичне рівняння стану для леннард-джонсівського флюїду. Підхід заснований на концепції, в якій рівняння стану опорної системи має теоретичний вигляд, до якого долучено емпіричний поправочний член. Рівняння охоплює набагато ширший діапазон температур (до семикратної критичної температури), ніж існуючі рівняння, значно більш точно і має менше параметрів, ніж найкращі рівняння доступні на сьогоднішній день, як наприклад, модифіковане рівняння Бенедикта – Вебба – Рубіна.

В роботі [96] також були отримані необхідні для застосування термодинамічної теорії збурень високоточні аналітичні кореляції діаметрів жорсткої сфери Баркера – Хендерсона і Уікса – Чандлер – Андерсена.

Рівняння стану з роботи [96] детально обговорюється нижче, тому що саме це рівняння використовується в роботі як рівняння стану опорної системи для рідкого метану [97].

Для побудови рівняння стану рідкого метану в роботі була використана добре розвинена термодинамічна теорія збурень. В якості опорної системи був обраний леннард-джонсівський флюїд, а в якості збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану. Для вільної енергії Гельмгольца рідкого метану використовується термодинамічна теорія збурення в тій самій формі, в якій була використана для отримання рівняння стану твердої фази метану в розділі 2.3.

Найкращий опис даних комп'ютерного моделювання леннард-джонсівського флюїду дає наступне рівняння стану для зведеної вільної енергії Гельмгольца, запропоноване в роботі [96]:

$$f^{(c\phi)}(\rho^*, T^*) = f_{HS}(\eta) + e^{-\gamma \rho^{*2}} \rho^* T^* \Delta B_{2HS} + \sum_{i,j} C_{ij} T^{*i/2} \rho^{*j}. \quad (3.1)$$

Рівняння для зведеної вільної енергії опорної системи $f^{(cf)}$ як функції зведеної густини ρ^* і зведеної температури $T^* = kT/\varepsilon$ включає основний внесок $f_{HS}(\eta)$, який представляє собою зведену вільну енергію Гельмгольца рідкої системи твердих сфер з параметром упаковки ($\eta = \pi \rho^* / 6$).

Другий член в правій частині рівняння (3.1) $\Delta B_{2,HS}$ представляє внесок т.зв. «залишкового» другого віріального коефіцієнта, що враховує різницю між другими віріальними коефіцієнтами леннард-джонсівської системи і системи жорстких сфер. Остання сума враховує всі інші внески в вільну енергію Гельмгольца. Рівняння (3.1) досить точно відтворює термодинамічні властивості модельної леннард-джонсівської рідини в широкому діапазоні густини при зведених температурах до $T^* = 3$.

В таблиці 3.1 представлені коефіцієнти C_{ij} рівняння (3.1), які наведені в роботі Колафи і Незбеди [96].

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти параметризації діаметра жорсткої сфери і залишкового другого віріального коефіцієнта [95]

i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}
0	2	2,01546797	-1	5	93,92740328	-4	2	-13,37031968
0	3	-28,17881636	-1	6	-27,37737354	-4	3	65,38059570
0	4	28,28313847	-2	2	29,34470520	-4	4	-115,09233113
0	5	-10,42402873	-2	3	-112,35356937	-4	5	88,91973082
-1	2	-19,58371655	-2	4	170,64908980	-4	6	-25,62099890
-1	3	75,62340289	-2	5	-123,06669187			
-1	4	-120,70586598	-2	6	34,42288969	γ		1,92907278

Продовження таблиці 3.1

d_{hBH}		$\Delta B_{2,hBH}$	
i	C_i	i	C_i
-2	0,011117524	-7	-0,58544978
-1	-0,076383859	-6	0,43102052
0	1,080142248	-5	0,87361369
1	0,000693129	-4	-4,13749995
ln	-0,063920968	-3	2,90616279
		-2	-7,02181962
		0	0,02459877

Рівняння Колафи і Незбеди (3.1), що визначає опорну леннард-джонсівську систему, доповнено поправкою на октуполь-октупольну взаємодію.

$$F(V,T) = F^{(cf)}(V,T) + \langle \Delta U_{несф} \rangle - \frac{1}{2kT} \left[\langle \Delta U_{несф}^2 \rangle - \langle \Delta U_{несф} \rangle^2 \right] + \dots (3.2)$$

Тут $F(V,T)$ – вільна енергія, $\langle \Delta U_{несф} \rangle$ – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану, усереднена за орієнтаціями та функції розподілу леннард-джонсівської системи з центральною взаємодією.

Основний внесок у вільну енергію Гельмгольца та інші термодинамічні функції вносить перший доданок рівняння (3.1) $F^{(cf)}(V,T)$, що відповідає опорній системі.

Усереднення за орієнтаціями проводиться так само, як і для системи вільних ротаторів. В цьому випадку мультипольна симетрія нецентральної взаємодії призводить до того, що поправка першого наближення $\langle \Delta U_{несф} \rangle$ обертається в нуль, і оцінку впливу несферичності потенціалу взаємодії на термодинамічні властивості системи дає середнє значення квадрата октуполь-октупольної взаємодії $\langle \Delta U_{несф}^2 \rangle$.

Як і в разі кристала, середнє значення несферичної складової взаємодії дорівнює нулю, тому досить оцінити лише середнє значення його квадрата:

$$\langle \Delta U_{\text{несф}}^2 \rangle = 9,7846 \epsilon^2 \rho^* \langle r^{*-14} \rangle \Omega^{*4} \epsilon, \quad (3.3)$$

Тут $\langle r^{*-14} \rangle$ – усереднене значення 14-го ступеня зведеної зворотної відстані між центрами молекул, обчислене за відомою радіальною функцією розподілу леннард-джонсівської системи

$$\langle r^{*-14} \rangle = 2\pi \int \frac{g(r)}{r^{14}} r^2 dr$$

та апроксимоване у вигляді:

$$\begin{aligned} \langle r^{*-14} \rangle = & 0,2629 - 0,4357\rho^* + 0,4043\rho^{*2} + (0,01879 + \\ & + 0,01127\rho^* + 0,07864\rho^{*2}) T^*. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Запропонований аналітичний вираз дає можливість розрахувати октуполь-октупольну поправку до вільної енергії Гельмгольца, а також до всіх інших термодинамічних функцій рідкого метану.

Таким чином, обидва рівняння стану – для кристала і флюїду, були отримані в рамках теорії збурень, в якій кристал або рідина леннард-джонсівської системи виступають в якості опорної системи, а октуполь-октупольна взаємодія молекул метану є збуренням. Наведені вище канонічні рівняння стану дозволяють прогнозувати лінію плавлення метану.

3.2 Розрахунок властивостей рідкого метану в області високих тисків

Термодинамічні властивості рідкого метану були розраховані за рівняннями (3.1) – (3.4) в рамках теорії збурень в широкій області параметрів стану з інтервалом по температурам 100 – 300 К і по тискам 1 – 1200 МПа.

На відміну від розрахунків твердого метану, при розрахунку властивостей рідкої фази виконувався підбір параметрів Леннард-Джонса. Змінювали не тільки величину σ , але і ε/k . Підбір параметрів здійснювали таким чином, щоб відтворити молярний об'єм рідкого метану на лінії затвердіння, наведений у монографії [7] (дані, атестовані Держстандартом). Розрахунки були найбільш успішні для набору параметрів $\varepsilon/k = 145 \text{ K}$ і $\sigma = 3,725 \text{ \AA}$, близьким до тих, що використовувалися для розрахунків властивостей кристалічної фази.

Нижче виконано порівняння результатів розрахунку густини за запропонованим рівнянням стану з даними робіт [7, 13].

У таблиці 3.2 представлені результати порівняння густини рідкого метану на лінії затвердіння з даними [2], при розрахунку використані наведені вище параметри потенціалу Леннард-Джонса. Слід зазначити, що у роботі [7] використовується відоме єдине рівняння стану метану, представлене у вигляді подвійного розкладання стисливості за ступенями густини і температури. Порівняння результатів розрахунку густини проводиться також з даними роботи Зетцманна та Вагнера [13]. Рівняння стану метану в роботі [13] представляють у вигляді фундаментального рівняння, що визначає вільну енергію Гельмгольца. Функція, що апроксимує вільну енергію Гельмгольца, містить 40 підгінних коефіцієнтів і була отримана із залученням окремих експериментальних даних по ряду теплофізичних властивостей. Рівняння стану відповідає Міжнародній температурній шкалі 1990 року (ITS-90).

Автори роботи [13] оцінюють густину з невизначеністю $\pm 0,03 \%$ при тисках нижче 12 МПа і температурах нижче 350 К, і від $\pm 0,03 \%$ до $\pm 0,15 \%$ для більш високих тисків і температур. Запропоноване рівняння стану, що не залучає експериментальних даних, демонструє гарну згоду з даними роботи [13] в області високих тисків. У таблиці 3.3 ми порівнюємо результати по густині в інтервалі температур від 100 К до 300 К і тисків від 1 МПа до 1000 МПа. Максимальні розбіжності по густині при низьких температурах і низьких тисках

знаходяться в межах – 3,9 %, в області високих температур і тисків знаходяться в межах (0,65 – 0,15) %.

Максимальні розбіжності по густині рідини на лінії затвердіння знаходяться в межах 0,24 %, середня розбіжність в інтервалі наведених даних авторами роботи [7] знаходиться в межах 0,04 %.

Можливості запропонованого рівняння стану, що не залуцає експериментальних даних, а також оцінки точності наших даних, дозволяють значно розширити область дослідження рідкого метану до високих тисків (до 1000 МПа). Рівняння стану рідкого метану внесено до автоматизованої системи розрахунку теплофізичних властивостей речовин «ThermoPro-5», рамках якої розраховані термодинамічні властивості рідкого метану.

Результати розрахунку термодинамічних властивостей (молярний об'єм v , ентальпія h , ентропія s , коефіцієнт теплового розширення α_p , ізотермічної стисливості β_T , внесок неідеальності в теплоємність Δc_p) на лінії затвердіння в інтервалі температур 90 – 115 К, що відповідає інтервалу тисків до 100 МПа, наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.2 – Порівняння густини рідкого метану, розрахованої за рівнянням стану на лінії затвердіння, з даними роботи [7]

Т, К	р, МПа	ρ , кг/м ³		$\delta \rho$, %
		за даними роботи [7]	за рівнянням стану (3.1)	
91	1,3	451,9	451,7	-0,04
92	5,2	453,2	453,1	-0,02
93	9,1	454,4	454,5	0,03
94	13,2	455,7	455,8	0,02
95	17,0	457,0	457,1	0,02
96	21,5	458,3	458,3	0,00
97	25,0	459,5	459,6	0,02
98	30,1	460,8	460,8	0,00
99	33,0	462,1	462,0	-0,03
100	39,0	463,4	463,2	-0,05
105	62,5	470,0	468,9	-0,24

Таблиця 3.3 – Зіставлення розрахункових значень густини з табличними даними роботи [13]

р, МПа	ρ, кг/м ³		δρ,%	р, МПа	ρ, кг/м ³		δρ,%
	за даними автора дисертації	за даними роботи [13]			за даними автора дисертації	за даними роботи [13]	
T=100 К				T=220 К			
1	438,80	439,62	-0,19	10	180,23	187,59	-3,92
10	445,74	446,02	-0,06	20	273,81	278,37	-1,64
20	452,62	452,37	0,06	50	344,24	364,74	-5,62
T=120 К				100	393,58	394,47	-0,23
1	408,30	410,80	-0,61	200	445,86	445,11	0,17
10	418,05	419,79	-0,41	500	524,50	521,75	0,53
20	427,13	428,24	-0,26	T=240 К			
50	448,24	448,03	0,05	10	123,38	128,40	-3,91
100	473,53	471,72	0,38	20	237,20	241,22	-1,67
T=140 К				50	324,36	326,88	-0,77
1	373,06	377,51	-1,18	100	379,35	380,37	-0,27
10	388,01	391,22	-0,82	200	435,16	434,63	0,12
20	400,56	402,88	-0,58	500	516,71	514,37	0,45
50	427,06	427,81	-0,18	T=260 К			
100	456,16	455,37	0,17	10	98,27	101,01	-2,71
200	494,53	491,58	0,60	20	203,11	206,41	-1,60
T=160 К				50	305,13	307,59	-0,80
10	354,15	358,81	-1,30	100	365,66	366,78	-0,31
20	372,42	375,79	-0,90	200	424,91	424,55	0,08
50	406,08	407,55	-0,36	500	509,30	507,29	0,40
100	439,61	439,48	0,03	1000	580,68	579,45	0,21
200	481,24	479,19	0,43	T=280 К			
T=180 К				10	83,82	85,507	-1,97
10	313,68	319,56	-1,84	20	174,93	177,57	-1,49
20	342,16	346,34	-1,21	50	286,79	289,11	-0,80
50	385,24	387,23	-0,51	100	352,54	353,70	0,33
100	423,70	424,04	-0,08	200	415,07	414,85	0,05
200	468,82	467,36	0,31	1000	575,11	574,07	0,18
T=200 К				T=300 К			
10	259,61	266,19	-2,47	10	74,02	75,175	-1,54
20	309,31	313,91	-1,47	20	153,25	155,28	-1,31
50	364,59	366,92	-0,64	50	269,55	271,69	-0,79
100	408,36	409,03	-0,16	100	339,98	341,16	-0,35
200	457,06	456,01	0,23	200	405,63	405,52	0,03
500	532,76	529,46	0,62	1000	569,75	568,89	0,15

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку термодинамічних властивостей рідкого метану на лінії затвердіння

T, К	p, МПа	v, см ³ /моль	h, кДж/моль	s, Дж/(моль·К)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	Δc_p , Дж/(моль·К)
91	1	35,51	2,71	20,04	3,09	1,58	46,70
92	5	35,40	2,88	20,33	3,01	1,52	46,58
93	9	35,29	3,05	20,61	2,93	1,48	46,48
94	13	35,19	3,21	20,89	2,86	1,43	46,39
95	17	35,09	3,38	21,17	2,79	1,39	46,32
96	21	35,00	3,55	21,45	2,73	1,35	46,25
97	25	34,90	3,72	21,73	2,66	1,31	46,20
98	29	34,81	3,89	22,00	2,60	1,27	46,15
99	33	34,72	4,06	22,27	2,55	1,24	46,11
100	38	34,63	4,23	22,54	2,49	1,21	46,07
101	42	34,54	4,40	22,81	2,44	1,18	46,05
102	46	34,46	4,57	23,07	2,39	1,15	46,03
103	50	34,37	4,74	23,33	2,34	1,12	46,01
104	54	34,29	4,92	23,59	2,30	1,10	46,00
105	59	34,21	5,09	23,85	2,26	1,07	45,99
106	63	34,13	5,27	24,11	2,21	1,05	45,98
107	67	34,05	5,44	24,36	2,17	1,02	45,98
108	72	33,97	5,62	24,62	2,13	1,00	45,99
109	76	33,89	5,79	24,87	2,10	0,98	45,99
110	81	33,82	5,97	25,12	2,06	0,96	46,00
111	85	33,74	6,15	25,36	2,02	0,94	46,01
112	90	33,67	6,33	25,61	1,99	0,92	46,02
113	94	33,60	6,51	25,85	1,96	0,90	46,03
114	99	33,53	6,69	26,09	1,92	0,89	46,05
115	103	33,46	6,87	26,33	1,89	0,87	46,06

Розраховані значення коефіцієнта теплового розширення α_p та ізотермічної стисливості β_T рідкого метану у порівнянні з даними роботи Зетцманна і Вагнера [13] наведено в таблиці 3.5

Таблиця 3.5 – Зіставлення розрахункових значень коефіцієнта теплового розширення α_p та ізотермічної стисливості β_T з табличними даними роботи [13]

p, МПа	α_p , 1/кК		$\delta\alpha_p$, %	β_T , 1 / ГПа		$\delta\beta_T$, %
	за даними автора дисертації	за даними роботи [13]		за даними автора дисертації	за даними роботи [13]	
T = 100 К						
1	3,298	3,113	5,9	1,8668	1,7159	8,8
10	3,014	2,845	5,9	1,6304	1,5058	8,3
20	2,779	2,616	6,2	1,4395	1,3320	8,1
30	2,601	2,436	6,8	1,2956	1,1985	8,1
T = 200 К						
1	5,970	6,123	-2,5	1063,2	1073,60	-1,0
10	12,606	12,246	2,9	34,983	32,893	6,4
100	1,844	1,808	2,0	1,6194	1,5558	4,1
200	1,254	1,219	2,9	0,8196	0,7935	3,3
500	0,801	0,7446	7,6	0,3412	0,3363	1,5
T = 300 К						
1	3,523	3,546	-0,6	1025,4	1017,0	0,8
10	5,591	5,786	-3,4	111,18	111,8209	-0,6
100	1,804	1,797	0,4	2,8301	2,7680	2,2
500	0,674	0,654	3,1	0,4148	0,4124	0,6
1000	0,461	0,447	3,1	0,1954	0,2031	-3,8

Результати порівняння розрахункових значень ізохорної c_v та ізобарної c_p теплоємностей з табличними даними роботи [13] у тому ж самому інтервалі температур і тисків демонструють суттєві розбіжності від 3% до 20%.

Розраховані в роботі термодинамічні властивості рідкого метану в області, що знаходиться нижче лінії плавлення, наведеної на фазовій діаграмі (рисунок 1.1), добре узгоджуються з даними работ [7, 13] не тільки за густиною, але і за іншими властивостями.

3.3 Оцінка залежності температури плавлення леннард-джонсівського кристалу від тиску

Як важливий крок до використання леннард-джонсівської системи в якості еталону в подальших розрахунках для метану, в роботі оцінена можливість прогнозувати залежність температури і тиску на лінії плавлення для цієї системи з використанням рівнянь стану твердої і рідкої фаз. Сучасні теорії рідин зазвичай засновані на спостереженні, що в структурі щільних флюїдів переважає різке відштовхування між атомами або молекулами. Температура плавлення сильно залежить від міжатомних сил відштовхування. Потенціал Леннард-Джонса (12-6) адекватний атомним флюїдам, тоді як моделювання поведінки молекул або мономерів полімерних ланцюгів зазвичай вимагає потенціалу з більш м'яким відштовхуванням молекул.

Незважаючи на те, що для таких (n-6) потенціалів Леннард-Джонса було опубліковано кілька досліджень молекулярного моделювання рівноваги між парою і рідиною, вплив зміни n для фазового переходу між твердою і рідкою фазами не було широко досліджено.

В роботі Ахмеда та ін. (Ahmed A., Sadus R.J.) [44] автори визначили властивості флюїду зі співіснуючими твердою і рідкою фазами від потрійної точки до високих тисків, в яких молекули взаємодіють за допомогою потенціалів (n-6) Леннард-Джонса, де $n = 12, 11, 10, 9, 8$ і 7 . Були оцінені значення температури, тиску і густини рідини в потрійній точці. Температури і тиски в потрійній точці масштабуються щодо $1/n$, що призводить до простих лінійних співвідношень, які можуть бути використані для визначення тиску і температури для граничного потенціалу ∞ -6 Леннард-Джонса. Отримано дані для правил плавлення RMS (Raveché – Mountain – Streett) і Ліндемманна (Lindemann), які показують, що їм підкоряються потенціали (n-6) Леннард-Джонса.

Система Леннард-Джонса можливо є однією з найпростіших моделей, здатних відтворювати повну термодинамічну поведінку класичних рідин. За

останні два десятиліття було досягнуто консенсусу щодо точних координат співіснування пара-рідини або бінодальної кривої та її критичної точки. У той же час, доступні оцінки кривої плавлення значно різняться.

В роботі [45] обговорюються результати оцінок кривої плавлення системи Леннард-Джонса і відзначається, що результати відрізняються приблизно на 10 %. Походження таких невідповідностей залишається неясним. Наведено точні значення температури плавлення Леннард-Джонса і розглянуті можливі джерела систематичних похибок в прогнозі точок плавлення, включаючи ефекти кінцевого розміру і взаємодії.

Комп'ютерне моделювання твердотільних рівноваг та рівноваги між кристалом та рідиною значно складніше, ніж рівноваги між парами і рідинами. Молекулярне моделювання простих або складних флюїдів зазвичай проводиться на системах, що складаються з декількох сотень або тисяч частинок. Такі розрахунки зазвичай використовують так званий «обрізаний» потенціал взаємодії, значення якого вважається рівним нулю за межами певного радіуса.

В роботі [45] при прогнозуванні вільної енергії Гіббса опорна константа була скоригована через рівняння стану Ван дер Хофа для леннард-джонсівської речовини в твердому стані. Поєднання модифікованого рівняння стану Ван дер Хофа та рівняння стану Джонсона для флюїдних фаз дозволило авторам прогнозувати лінію плавлення. З результатами цих найбільш точних даних проводиться порівняння результатів наших теоретичних розрахунків лінії плавлення леннард-джонсівської речовини.

Нижче наведені результати розрахунку лінії плавлення леннард-джонсівського кристалу в дисертаційній роботі та порівняння з літературними даними. Температурна залежність тиску плавлення і об'єми твердої і рідкої фаз на лінії плавлення леннард-джонсівського кристалу були визначені з використанням стандартних умов матеріального (рівності хімічних потенціалів) балансу:

$$\mu_T(T, V_T) = \mu_{ж}(T, V_{ж}) \quad (3.5)$$

і механічної рівноваги (рівність тисків фаз)

$$P_T(T, V_T) = P_{ж}(T, V_{ж}), \quad (3.6)$$

де хімічний потенціал молекулярної фази визначається стандартним чином:

$$\mu_T(T, V_T) = \frac{\partial F_T(T, V)}{\partial N}.$$

Вільна енергія Гельмгольца для твердої фази була визначена за рівнянням (2.7), розділ 2.2, а для рідкої фази леннард-джонсівського флюїду – за рівняннями Колафи і Незбеди (3.1-3.3), які дають найкращий опис даних комп'ютерного моделювання для леннард-джонсівського флюїду.

Нижче наведені результати розрахунків лінії плавлення леннард-джонсівського кристала, які виконані в дисертаційній роботі. Крива плавлення, відновлена з використанням теоретичних рівнянь стану леннард-джонсівського кристала і флюїду, порівнюється з найбільш точними даними моделювання методом Монте-Карло [44, 45] на рисунках 3.1 і 3.2.

На рисунку 3.1 представлено порівняння прогнозованої зведеної температури плавлення як функції зведеного тиску з даними комп'ютерного моделювання [45], а на рисунку 3.2 розраховані густини співіснуючих рідких і твердих фаз порівнюються з даними моделювання методом Монте-Карло [44].

Як видно, основні властивості леннард-джонсівського кристала на лінії плавлення відтворюються канонічними рівняннями стану (2.8) і (3.1) аж до температури $T^* = 3,0$.

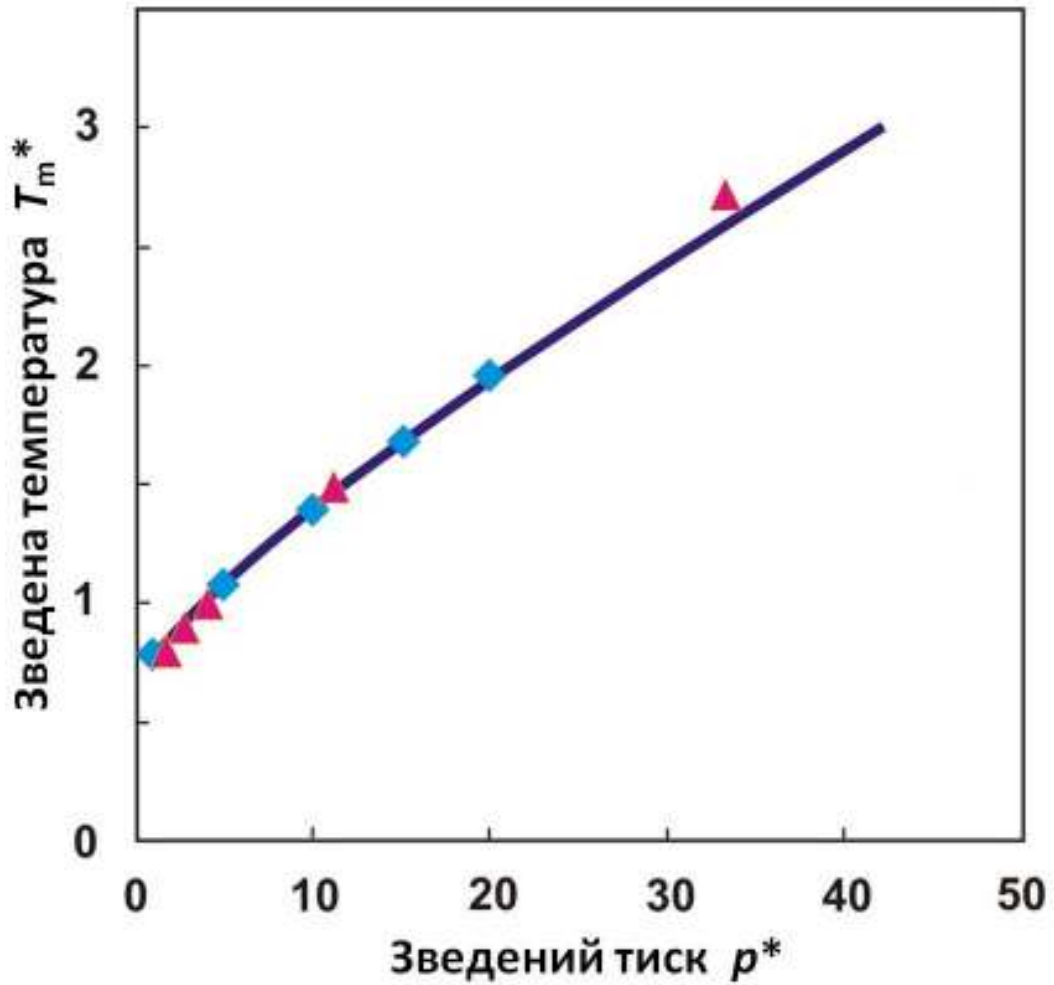


Рисунок 3.1 – Порівняння прогнозованої зведеної температури плавлення як функції зведеного тиску з даними комп'ютерного моделювання: **—** – за розрахунками даної роботи; комп'ютерне моделювання: **▲** – Ахмед (A. Ahmed) [44], **◆** – Мастні (E. Mastny) [45]

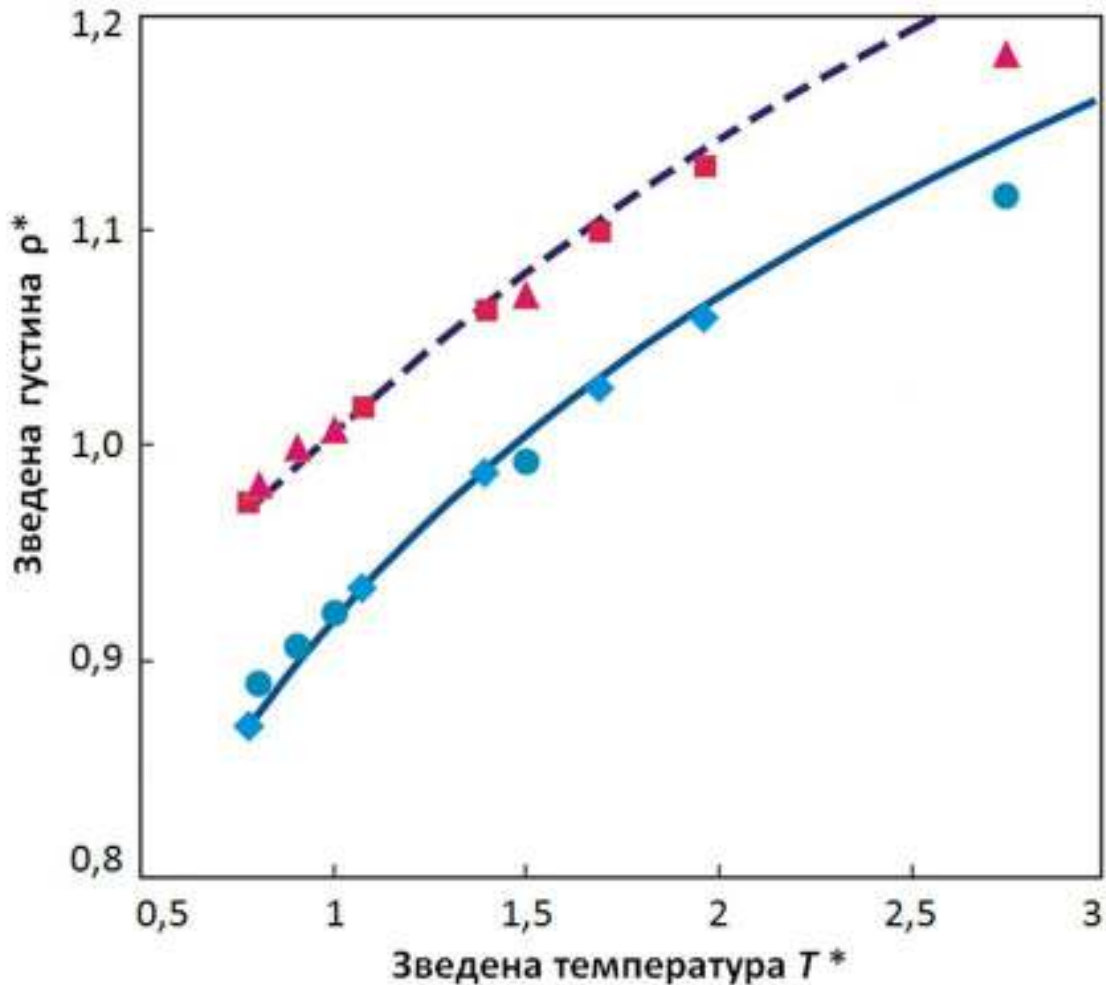


Рисунок 3.2 – Порівняння результатів розрахунку густини співіснуючих рідкої та твердої фаз з даними моделювання методом Монте-Карло [44], [45].

За розрахунками даної роботи: --- – тверда фаза; — – рідка фаза.

Моделювання: ● – рідка фаза, ▲ – тверда фаза (Ахмед, 2009) ;

■ – тверда фаза, ◆ – рідка фаза (Мастні, 2007)

Порівняння стрибка об'єму на лінії плавлення з даними моделювання методом Монте-Карло на рисунку 3.3 підтверджує хорошу якість обох рівнянь стану – для твердої та рідкої фаз.

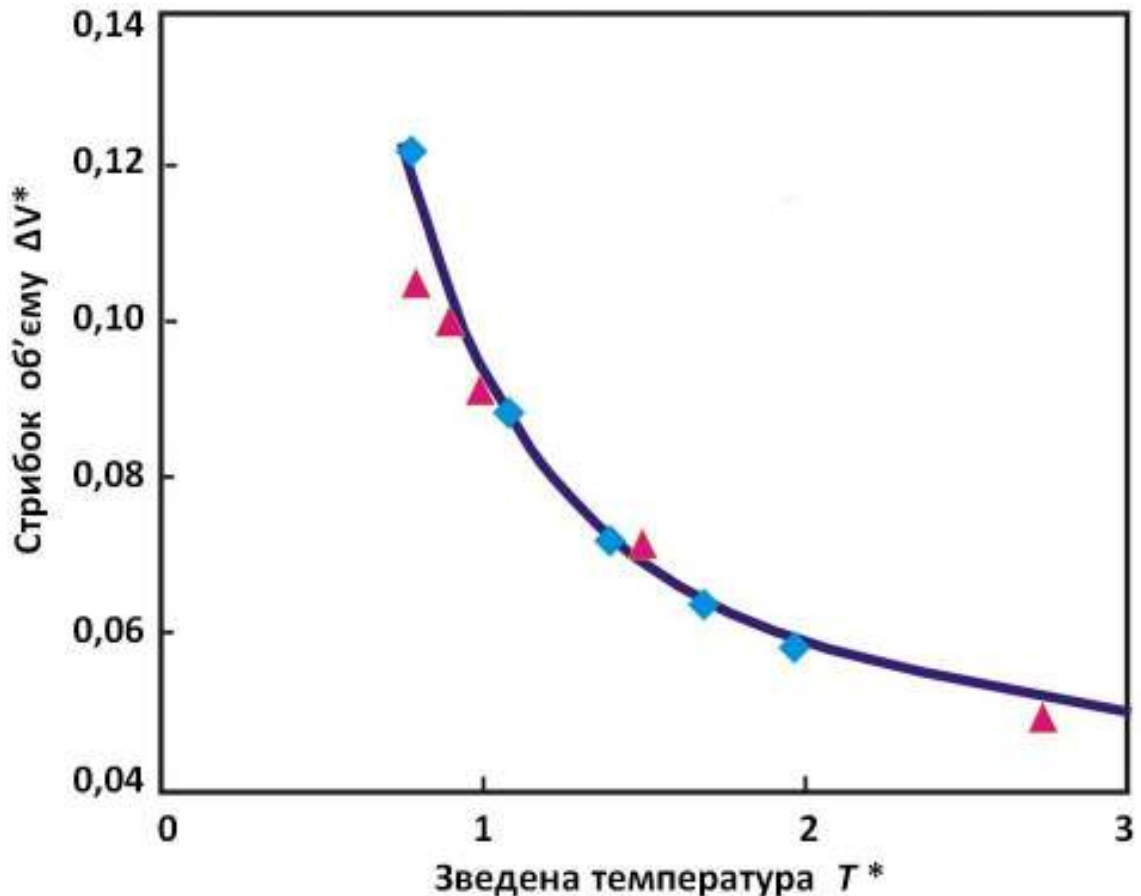


Рисунок 3.3 – Порівняння значень стрибка об'єму на лінії плавлення системи Леннард-Джонса з даними моделювання методом Монте-Карло: — за розрахунками даної роботи; комп'ютерне моделювання: ◆ – Мастні 2007 [45]
▲ – Ахмед 2009 [44]

3.4 Розрахунок лінії плавлення та молярних об'ємів твердої фази і флюїду метану

В останні роки для дослідження фазових переходів при високих тисках широко використовуються обчислювальні методи. Однак у зв'язку з відносно високою вартістю таких обчислень і необхідною умовою наявності суперкомп'ютерів, актуальними залишаються методи визначення фазових ліній на діаграмі стану, що використовують теоретично обґрунтовані рівняння стану.

Одна з таких методик, заснована на прямій мінімізації вільної енергії, була відпрацьована на класичній задачі прогнозування положення лінії плавлення аргону [80]. Вирішення цього завдання, що базується на описаному в першому розділі канонічному рівнянні стану леннард-джонсівського кристала і незалежному рівнянні стану рідкої фази, описано нижче в першому підрозділі даного розділу.

Маючи в своєму розпорядженні рівняння стану твердої і рідкої фаз метану, можна відновити вигляд кривої плавлення і розрахувати стрибки об'єму при фазовому переході.

Температурна залежність тиску плавлення і густини твердої та рідкої фаз на лінії плавлення метану були визначені з використанням стандартних умов механічного (3.5) (рівності тисків) і матеріального балансу (3.6) (рівності хімічних потенціалів).

Для визначення p - T залежності та властивостей співіснуючих фаз були використані рівняння стану (2.7) для твердої фази та рівняння (3.1–3.4) для рідкого метану. При розрахунку параметри потенціалу Леннард-Джонса були прийняті за літературними даними і мають такі значення: $\epsilon/k = 148$ К, $\sigma = 3,77$ Å. Значення октупольного моменту ($\Omega = 4,5 \cdot 10^{-34}$ од. заряду / см³) було прийнято за літературними даними [87]. Результати розрахунку лінії плавлення і порівняння з дослідними даними і даними машинного експерименту представлені на рисунках 3.2 і 3.3.

Наявні експериментальні дані [97, 98, 99] охоплюють весь розрахований в роботі інтервал тисків, ці дані порівнюються з результатами комп'ютерного моделювання, виконаного в роботі Спану зі співавторами (L. Spanu, D. Donadio, D. Nohl, G. Galli) [52], які провели порівняння своїх розрахунків з даними, отриманими декількома різними обчислювальними методами. Розрахункові температури плавлення демонструють гарну згоду з даними машинного експерименту Монте-Карло [52], потенціальна модель, наведена в роботі [52], відповідає моделі, яка використовується.

Порівняння результатів розрахунку, отриманих в даній роботі [96] з використанням теоретичного рівняння стану, що не має підгінних параметрів, з експериментальними даними Монте-Карло, виконаними на суперкомп'ютерах і які реалізують складну програму, представлене на рисунку 3.4 і демонструє практично ті ж результати на лінії плавлення метану.

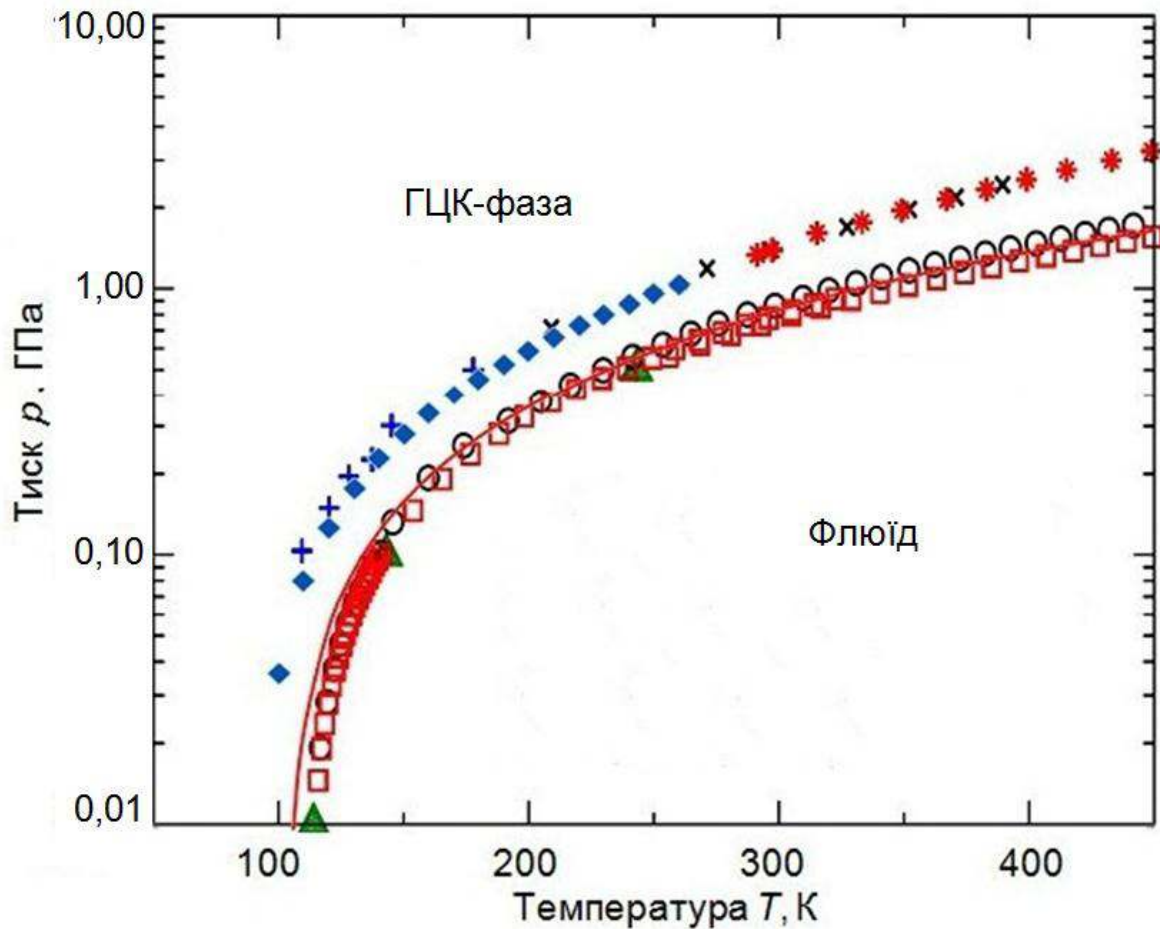


Рисунок 3.4 – p - T залежність лінії фазового переходу метану з твердої в рідку фазу. Суцільна лінія – лінія фазової рівноваги (розрахунок); результати машинного моделювання Спану [52]: \blacktriangle – метод співіснування фаз (суперкомірка – 3456 молекул), \circ – інтегрування рівняння Клапейрона (суперкомірка – 108 молекул), \square – інтегрування рівняння Клапейрона (суперкомірка – 500 молекул). Експериментальні дані: \times – Кеннеді [98], $*$ – Ягі [97], $+$ – Страйленд [99].

Узгодженість отриманих розрахункових значень з результатами роботи [52] є добрим підтвердженням ефективності запропонованої теорії збурення для твердої та рідкої фаз метану. Застосування теоретичних рівнянь стану, отриманих в рамках теорії збурень, дозволило відновити лінію плавлення з точністю машинного експерименту, що реалізує складні обчислювальні методи і вимагає розрахунків на суперкомп'ютерах.

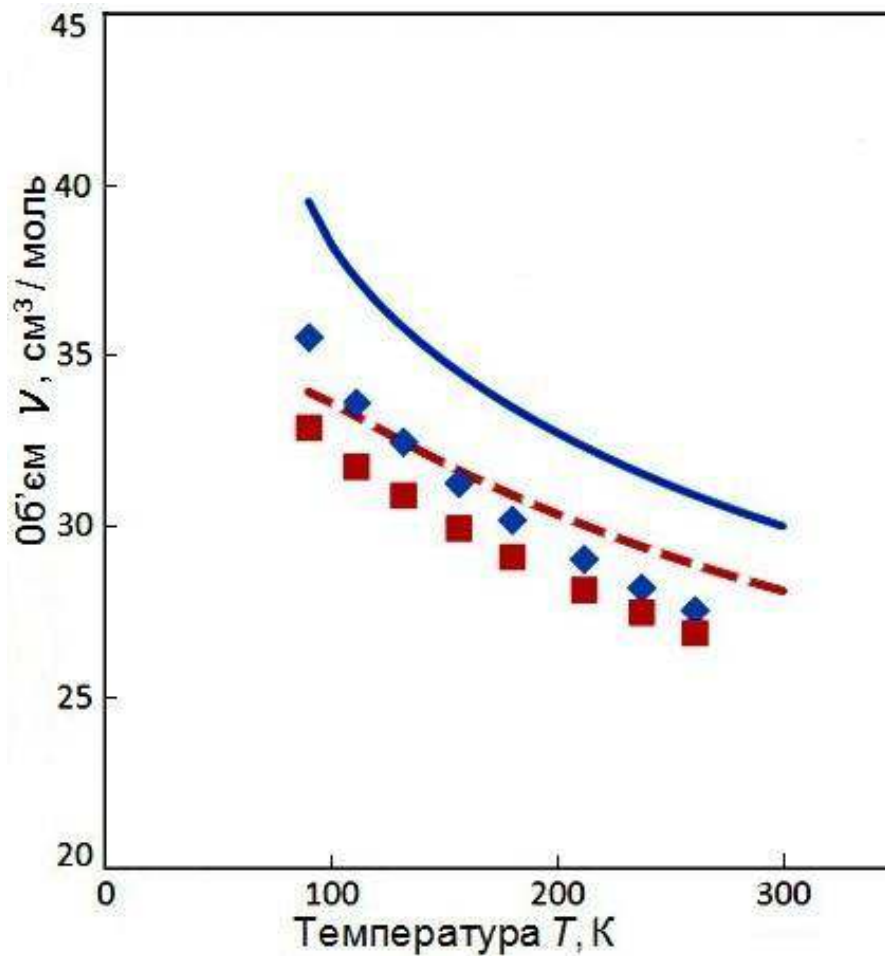


Рисунок 3.5 – Порівняння розрахункових молярних об'ємів твердої фази і флюїду метану на лінії плавлення з експериментальними даними [57].

Розрахункові дані: — флюїд, — тверда фаза;
експериментальні дані: ♦ – флюїд, ■ – тверда фаза

У той же час видно, що як комп'ютерне моделювання, так і теоретичні прогнози недооцінюють тиск плавлення. Спостерігається систематичне відхилення від експериментальних даних, що мабуть пов'язане із занадто різким відштовхуванням молекул на малих відстанях, що задається дванадцятим ступенем потенціалу Леннарда-Джонса (12-6).

Необхідно відзначити, що використані рівняння стану можуть бути поширені на інші речовини, що не представляється можливим при комп'ютерному моделюванні.

На закінчення слід зауважити, що хоча прогнозовані об'єми обох фаз (рисунок 3.2) знаходяться в розумній (3 – 10 %) узгодженості з експериментальними даними, але стрибок об'єму (рисунок 3.3), особливо при високому тиску, помітно завищений. На нашу думку, заснований на аналізі згадуваної в першому розділі роботи Ахмеда та співавторів [44], це пов'язано з дуже різким відштовхуванням молекул, що задається 12-м ступенем потенціалу Леннарда-Джонса.

РОЗДІЛ 4

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ МЕТАНУ І ЙОГО ГАЛОЇДОПОХІДНИХ

4.1 Дослідження властивостей молекулярних кристалів CH_4 , CF_4 і CCl_4 методом Монте-Карло

Конденсовані фази метану CH_4 , CCl_4 і CF_4 в хорошому наближенні можна розглядати як системи частинок, що взаємодіють за допомогою ефективного потенціалу Леннард-Джонса (12-6), доповненим октуполь-октупольною взаємодією молекул. Результати розрахунку термодинамічних властивостей на лінії сублімації і плавлення за рівнянням стану, розробленим на основі такої молекулярної моделі, були зіставлені з дослідними даними в розділі 2.2.

В цьому розділі дисертаційної роботи наведені результати розрахунку термодинамічних властивостей метану, тетрафторметану і тетрахлорметану методом Монте-Карло. Результати машинного експерименту порівнюються з даними, отриманими за рівнянням стану і дослідними даними про термодинамічні властивості CCl_4 і CF_4 на лінії сублімації і плавлення в області високих тисків.

Як вже зазначалося вище, кожен з використовуваних в дисертації методів потребує певної потенціальної моделі взаємодії молекул. Якщо така потенціальна модель задана, то можливо провести прямі обчислення термодинамічних властивостей метану і його галоїдопохідних методом Монте-Карло. В якості потенціальної моделі взаємодії молекул в високотемпературній ГЦК фазі в даній роботі використовувався точний вираз для потенціальної енергії системи N молекул (2.1 – 2.3), який було детально представлено в підрозділі 2.1. Для його аналітичного представлення був використаний точний вираз октуполь-октупольної взаємодії молекул метану (2.11), отриманий в роботі [82].

Слід зазначити, що застосування наведених вище співвідношень в рамках комп'ютерного експерименту Монте-Карло дає альтернативний теоретично обґрунтований шлях прогнозування термодинамічних властивостей метану і його похідних в області, де прямі експериментальні вимірювання утруднені.

Комп'ютерний експеримент вимагає розробки спеціального програмного забезпечення, оскільки наявні програми моделювання методом Монте-Карло не дозволяють реалізувати молекулярні моделі з такими складними потенціалами взаємодії, як (2.4) – (2.6).

Для вирішення цих завдань була спеціально розроблена програма моделювання методом Монте-Карло, в основі якої лежить класичний алгоритм Метрополіса і періодичні граничні умови. Програма дозволяє здійснювати прямий розрахунок термодинамічних властивостей кристалічних фаз метану і його галоїдопохідних. Суть алгоритму її роботи полягає в наступному.

Після розміщення молекул в комірці Монте-Карло для кожної молекули були визначені її координати. Потім запускається процес переміщення частинок з використанням відомих умов Метрополіса [37], прийняття або неприйняття кроків переміщення і обчислення середніх значень енергії, тиску, теплоємностей і термічних коефіцієнтів.

Блок-схема такого моделювання методом Монте-Карло представлена на рисунку 4.1.

Коли молекули розміщені у вузлах ґратки, їх орієнтації задаються мінімізацією енергії ґратки або випадковим чином. У кожної молекули є шість просторових змінних – три декартові координати x , y , z центру мас і три ейлерових кута (θ , ϕ , ψ), що визначають орієнтацію тетраедричної молекули.

Спочатку в основній комірці в вузлах кристалічної ґратки розміщувалися N молекул CX_4 ($X = H, F, Cl$), число N яких можна варіювати.

Розрахунки були виконані в NVT ансамблі для різних значень N в залежності від типу кристалічної ґратки і розміру комірки: від $N = 128$ для моноклінної структури $Fm3n$ до $N = 256$ для гранецентрованої ґратки.



Рисунок 4.1 – Блок-схема процесу моделювання методом Монте-Карло

В процесі комп'ютерного експерименту випадковим чином вибиралися окремі молекули і робилися спроби їх переміщення в нове випадкове положення, віддалене від початкового не більше ніж на задану величину. При цьому обраним молекулам давалися невеликі випадкові зміщення кожної з просторових змінних (відповідно генерувалися шість випадкових чисел) і реалізувався процес

переміщення окремих молекул (молекула зміщалався і одночасно поверталася). Був заданий інтервал можливих зміщень для кутових і просторових переміщень. Ці величини підбиралися таким чином, щоб частка успішних переміщень була близько 40 %. Ці переміщення приймалися або відхилялися згідно з алгоритмом Метрополіса [37], який обговорювався в підрозділі 1.4.

Згідно з цим алгоритмом задавалася певна межа (близько 0,1 Å) для зміщення молекули вздовж кожної координати декартової системи за один крок, потім випадковим чином вибиралася одна з молекул і випадковим чином обиралася величина її зміщення вздовж кожної з осей в цих межах.

Потім розраховувалася E_0 – енергія взаємодії молекули з усіма іншими в початковій конфігурації, і енергія E в тій конфігурації, яка виходила після зміщення. У разі, коли виконувалася умова Метрополіса ($E < E_0$ або $\exp[(E_0 - E) / kT] > \gamma$, де γ – значення випадкової величини, рівномірно розподіленої на відрізьку [0...1]), переміщення вважалося таким, що відбулося. Інакше – молекула поверталася в початковий стан. Потім робилася наступна спроба переміщення і т.д. відповідно до схеми, наведеної на рисунку 4.1.

Виконані в роботі прямі обчислення властивостей конденсованих фаз метану CH_4 , CCl_4 і CF_4 методом Монте-Карло дозволяють перевірити можливість запропонованого рівняння стану в області високих тисків при відсутності експериментальних даних. Прямі розрахунки властивостей методом Монте-Карло, що використовують потенціал взаємодії, прийнятий у вигляді (2.11) згідно з роботою [82], при порівнянні з результатами розрахунків за рівнянням стану в рамках теорії збурення дозволяють порівняти оцінки внесків октуполь-октупольної взаємодії, обчислені двома способами. Зважаючи на те, що обсяг наявних експериментальних даних недостатній для надійної оцінки точності властивостей, розрахованих за рівнянням стану, дані Монте-Карло можуть виступати і в ролі даних комп'ютерного експерименту. При цьому виконані в роботі розрахунки методом Монте-Карло, крім самостійного наукового значення, відіграють важливу роль, оскільки дозволяють оцінити

результати розрахунків за рівнянням стану, отриманого для ГЦК ґратки.

Для застосування методу Монте-Карло необхідно задати структуру кристалічної фази. У разі тетрахлорметану CCl_4 досліджена в роботі фаза, що межує з рідиною, на лінії плавлення має ГЦК структуру і практично вільне обертання молекул.

Огляд робіт [65, 72, 73, 80, 101] з дослідження структури тетрафторметану CF_4 показує, що на лінії сублімації в передплавильній області CF_4 має дві моноклінні фази, а на лінії плавлення фаза, яка межує з рідиною, має імовірно ромбоедричну структуру.

Моделювання методом Монте-Карло високотемпературної ГЦК-фази кристалічного метану було проведено в NVT ансамблі з використанням комірки із $N = 256$ молекул з періодичними граничними умовами.

На першому етапі контролювалася релаксація початкової структури і формування тієї, яка є рівноважною при заданих параметрах стану. Після досягнення рівноважного стану проводилося накопичення статистичних даних, необхідних для обчислення енергії, тиску, теплоємностей C_V і C_P , а також коефіцієнтів теплового розширення α_P та ізотермічної стисливості β_T .

Для контролю правильності завдання початкових даних і подальшого аналізу для розрахунку на екран і в файл лістингу виводилися:

- поточні параметри стану – температура T і об'єм v ;
- розмір комірки Монте-Карло;
- параметри потенціалу σ і ϵ/k ;
- поточний режим роботи і рівень налагодження.

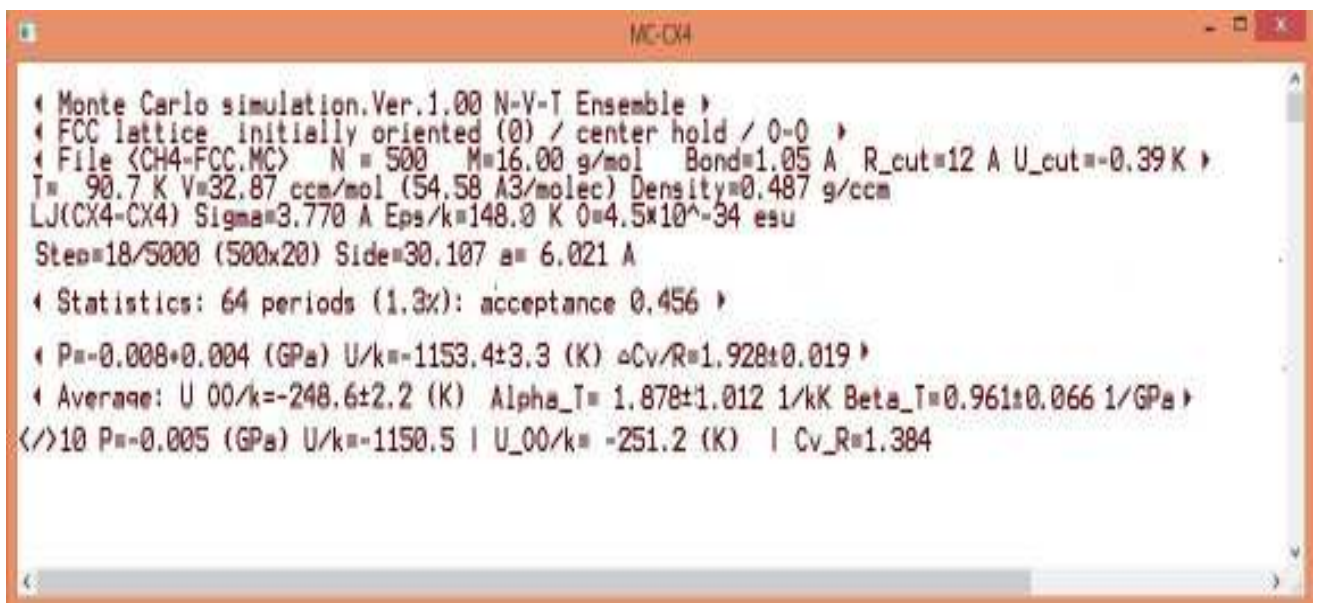
Крім того, в процесі роботи програми на екрані відстежувалися наступні параметри:

- повне число кроків;
- число успішних кроків методу Монте-Карло;
- відношення цих чисел, що характеризує ефективність процесу;
- поточний тиск, внутрішня енергія, теплоємність, коефіцієнт стисливості

$Z = pV / RT$, коефіцієнт теплового розширення α_p , коефіцієнт ізотермічної стисливості β_T ;

- середнє значення кутів ψ , ϕ , і θ , що визначають орієнтацію молекул;
- ті ж величини, усереднені за всіма попередніми кроками;
- індекс останньої успішно переміщеної молекули та її зміщення;
- витрачений комп'ютерний час.

Рисунок 4.2 ілюструє вигляд вікна програми моделювання Монте-Карло. У зв'язку з тим, що процес моделювання Монте-Карло займав значний час на доступних нам комп'ютерах, програма була організована таким чином, що її робота могла в будь-який момент бути перервана і потім відновлена.



```

MC-CX4
Monte Carlo simulation.Ver.1.00 N-V-T Ensemble
FCC lattice initially oriented (0) / center hold / 0-0
File <CH4-FCC.MC> N = 500 M=16.00 g/mol Bond=1.05 A R_cut=12 A U_cut=-0.39 K
T= 90.7 K V=32.87 ccm/mol (54.58 A3/molec) Density=0.487 g/ccm
LJ(CX4-CX4) Sigma=3.770 A Eps/k=148.0 K 0=4.5x10^-34 esu
Step=18/5000 (500x20) Side=30.107 a= 6.021 A
Statistics: 64 periods (1.3x): acceptance 0.456
P=-0.008±0.004 (GPa) U/k=-1153.4±3.3 (K) Cv/R=1.928±0.019
Average: U 00/k=-248.6±2.2 (K) Alpha_T= 1.878±1.012 1/kK Beta_T=0.961±0.066 1/GPa
</>10 P=-0.005 (GPa) U/k=-1150.5 | U_00/k= -251.2 (K) | Cv_R=1.384
  
```

Рисунок 4.2 – Скріншот вікна програми моделювання методом Монте-Карло

Для цього періодично всі критично необхідні дані (поточні параметри і координати всіх молекул) записувалися в файл, дані з якого в разі необхідності продовження роботи зчитувалися і попередній стан модельованої системи відновлювався.

При цьому додатково для подальшого аналізу даних в іншому файлі періодично зберігалися:

- повне число кроків, число успішних кроків Монте-Карло, середнє відношення цих чисел;
- поточне значення тиску p і його оцінена ймовірна похибка;
- поточне значення внутрішньої енергії E та її ймовірна похибка;
- ізохорна теплоємність C_V / R та ізобарна теплоємність C_p / R ;
- швидкість звуку;
- коефіцієнт стисливості $Z = p v / RT$;
- коефіцієнт теплового розширення α_p ;
- коефіцієнт ізотермічної стисливості β_T .

При розрахунку енергії взаємодії використовувалися стандартні періодичні граничні умови. Кубічна комірка, яка розглядається, оточувалася з усіх боків ще 26 подібними комірками, в яких синхронно переміщалися молекули – образи. Враховувалося взаємодія обраної молекули з усіма молекулами та їх образами, які перебувають на відстані, меншій, ніж т. зв. «радіус обрізання» взаємодії. Він обирався таким чином, щоб не перевищував половину розміру комірки (від 8 Å до 12 Å).

Ніякі спеціальні обмеження, що забезпечують збереження кристалічної структури, в процесі комп'ютерного експерименту не вводилися. Тому важливо було контролювати, що початкова кристалічна структура кристала зберігається. Для цього використовувалися засоби візуалізації, зокрема відома програма **JMol** – Java програма для візуалізації тривимірних молекулярних структур [102].

Обчислення в разі метану були проведені на лінії плавлення на восьми температурах при значеннях молярних об'ємів, відповідних експериментальним даним [57]. Їх результати обговорюються і аналізуються нижче і наводяться в наступних розділах роботи.

Рисунок 4.3 дає уявлення про те, як виглядає комірка Монте-Карло ГЦК-структури, а рисунок 4.4 – теж саме для моноклінної структури.

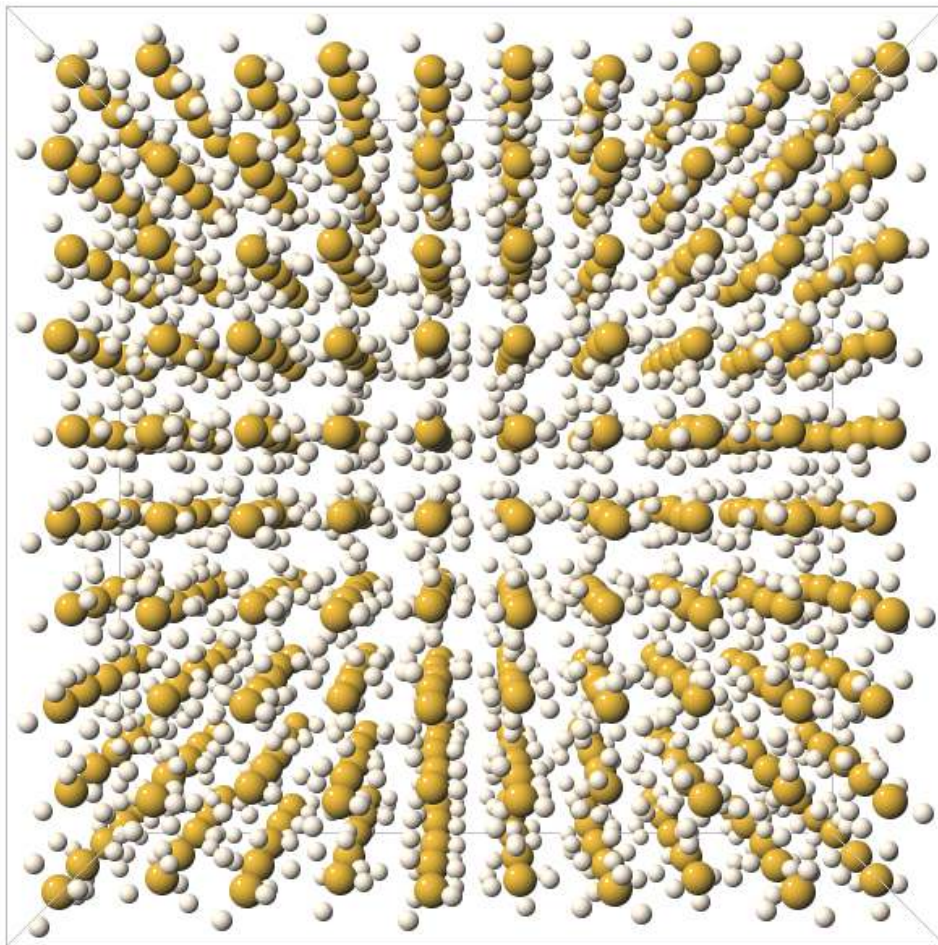


Рисунок 4.3 – Візуалізація комірки Монте-Карло з ГЦК структурою
в середовищі **JMol**

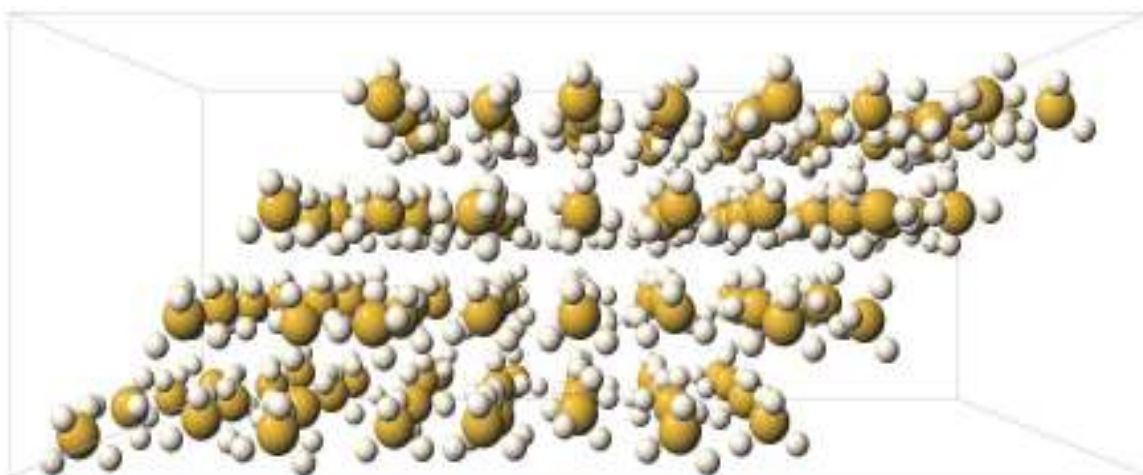


Рисунок 4.4 – Візуалізація осередку Монте-Карло в разі моноклінної структури
в середовищі **JMol**

Одночасно з термодинамічними функціями розраховувалися орієнтаційні характеристики – середні значення кутів ψ , ϕ і θ . Їх нульові значення давали можливість переконатися у відсутності орієнтаційної впорядкованості високотемпературної фази.

З урахуванням того, що використовуваний алгоритм відповідав NVT-ансамблю Гіббса, використовувалися наступні вирази для цих величин. Внутрішня енергія розраховувалася як сума кінетичної і потенціальної енергій всіх частинок:

$$E = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2N}\langle U_N \rangle \quad (4.1)$$

Тут U_N – потенціальна енергія, яка визначається виразом (2.2), (2.4) – (2.6). Тиск обчислювався за теоремою віріала [31]:

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{6N}\langle V_N \rangle, \quad (4.2)$$

де $V_N = \sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ 1 \leq j \leq N \\ i \neq j}} r_{ij} \frac{\partial \Phi(r_{ij}, \theta, \phi, \psi)}{\partial r_{ij}}$ – так званий віріал міжмолекулярних сил,

що включає як центральні, так і нецентральні взаємодії молекул.

Ізохорна теплоємність визначалась за відомою формулою [30]:

$$C_v = \frac{3}{2}k + \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{kT^2}. \quad (4.3)$$

Аналогічні вирази для термічного тиску і зворотної ізотермічної стисливості мають вигляд:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{6NkT} [\langle U_N \cdot V_N \rangle - \langle U_N \rangle \langle V_N \rangle]; \quad (4.4)$$

$$(\beta_T)^{-1} = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{1}{6N} [\langle W_N \rangle - \langle V_N \rangle] - \frac{1}{18NkT} [\langle V_N^2 \rangle - \langle V_N \rangle^2 - \langle U_N \rangle \langle V_N \rangle] \right). \quad (4.5)$$

$$\text{Тут } W_N = \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{\substack{1 \leq j \leq N \\ i \neq j}} r_{ij}^2 \frac{\partial^2 \Phi(r_{ij}, \theta, \phi, \psi)}{\partial r_{ij}^2}, \quad - \text{ а кутові дужки означають}$$

усереднення за координатами і кутами всіх молекул на кожному кроці ланцюга Маркова, генерованого згідно зі згаданим алгоритмом Метрополіса, що в межі великого числа кроків гарантує збіжність до середнього по NVT-ансамблю Гіббса. Коефіцієнт теплового розширення, в свою чергу, обчислювався через термічний тиск та ізотермічну стисливість.

Після 2000-3000 успішних кроків встановлювався стаціонарний стан, потім приблизно через кожні 500-1000 кроків обчислювалися тиск, внутрішня енергія, теплоємність, термічний тиск і коефіцієнт ізотермічної стисливості та зберігалися у файлі для подальшого аналізу і обробки. Результати усереднювалися протягом приблизно 10000 послідовних успішних кроків. Після деякого числа кроків (приблизно по 2-3 успішних переміщення в середньому на кожен молекулу) проводився підрахунок внутрішньої енергії і тиску за теоремою віріала. Значення найбільш вірогідної похибки оцінювалися по середньоквадратичному відхиленню окремих обчислюваних в процесі моделювання значень енергії і тиску від згаданих середніх.

4.2 Термодинамічні властивості твердих фаз CH₄, CF₄ та CCl₄ на лінії плавлення і сублімації. Порівняння теорії та комп'ютерного експерименту

Спроможність будь-якого розрахункового методу традиційно встановлюється шляхом порівняння результатів розрахунку на його основі з натурним експериментом або з даними машинних експериментів.

В дисертаційній роботі для дослідження термодинамічних властивостей молекулярних кристалів CH₄, CF₄ та CCl₄ на лінії плавлення і сублімації

використані два методи: метод машинного експерименту і метод, який використовує теоретично обґрунтоване рівняння стану. Результати розрахунків, отримані цими двома методами, порівнюються з наявними експериментальними даними.

Оскільки в роботі запропоновано рівняння стану, що дозволяє проводити розрахунки в області високих тисків, де експериментальні дані нечисленні або відсутні, було проведено порівняння результатів розрахунків за рівнянням стану з результатами комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло використовуючи один й той самий набір потенціальних параметрів.

Можливості запропонованого в роботі рівняння стану були протестовані розрахунками на лінії сублімації метану [85] і були зіставлені з дослідними даними, що було розглянуто вище в розділі 2.2. Термодинамічні властивості CCl_4 і CF_4 на лінії сублімації і плавлення обговорюються нижче.

Аналіз наведених в роботі розрахунків дозволив розширити дослідження на область високих тисків і температур. Тут, перш за все, цікавить область лінії плавлення, де високотемпературна ГЦК-фаза метану співіснує з рідиною. У розділі 3.3 порівнюється лінія плавлення метану, яка відновлена з використанням двох рівнянь стану, запропонованих в дисертаційній роботі, з даними машинного експерименту і експериментальними даними.

Результати розрахунку термодинамічних властивостей (молярного об'єму v , ентальпії h , ентропії s , коефіцієнтів теплового розширення α_p та ізотермічної стисливості β_T , а також теплоємностей C_V і C_P) твердого метану на лінії сублімації і плавлення представлені в таблицях 2.3 і 2.4 в розділі 2.

Для розрахунків твердих фаз CF_4 і CCl_4 , як і для молекул метану, необхідно підібрати параметри потенціалу взаємодії Леннард-Джонса і значення величини октупольного моменту Ω молекул CF_4 і CCl_4 . Значення октупольного моменту CF_4 $\Omega = 4,44 \times 10^{-34}$ од. заряду / см^3 і октупольного моменту CCl_4 $\Omega = 15 \times 10^{-34}$ од. заряду / см^3 були прийняті за даними робіт [74, 103].

Параметри потенціалу Леннард-Джонса (12-6), що апроксимують взаємодії CF_4-CF_4 : $\varepsilon/k = 141 \text{ K}$ і $\sigma = 4,177 \text{ \AA}$. Значення параметрів взаємодії $\text{CCl}_4-\text{CCl}_4$: $\varepsilon/k = 327 \text{ K}$ і $\sigma = 5,22 \text{ \AA}$, які отримані з урахуванням даних, що рекомендовані в роботах [74, 104, 105].

Оскільки розрахунки виконані для моноклінної структури CF_4 за рівнянням стану, запропонованим для метану (ГЦК ґратки), параметри потенціалу взаємодії молекул CF_4-CF_4 були узгоджені з даними на лінії плавлення і прийняті рівними $\varepsilon/k = 141 \text{ K}$ і $\sigma = 4,177 \text{ \AA}$, на відміну від $\sigma = 4,63 \text{ \AA}$, прийнятого в розрахунках методом Монте-Карло.

Результати розрахунків термодинамічних властивостей (молярного об'єму v , ентальпії h , ентропії s , коефіцієнтів теплового розширення α_p та ізотермічної стисливості β_T , а також внески неідеальності в теплоємності ΔC_v і ΔC_p) твердого тетрафторметану CF_4 на лінії плавлення представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку термодинамічних властивостей твердого тетрафторметану CF_4 на лінії плавлення

T, K	p, МПа	v, см ³ /моль	h, кДж/моль	s, Дж/(моль·K)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	ΔC_p , Дж/(моль·K)
90	3,6	44,72	-7,86	0,625	1,818	1,2118	19,322
100	56,0	43,09	-5,61	0,185	1,276	0,8390	19,398
110	111,6	41,84	-3,26	0,113	0,991	0,6437	19,396
120	170,3	40,80	-0,82	0,196	0,811	0,5211	19,358
130	232,2	39,92	1,69	0,348	0,686	0,4362	19,304
140	297,3	39,13	4,29	0,531	0,594	0,3738	19,250
150	365,5	38,42	6,96	0,726	0,522	0,3259	19,206
160	437,0	37,78	9,71	0,923	0,464	0,2879	19,177
170	511,6	37,18	12,54	1,120	0,417	0,2570	19,167
180	589,4	36,63	15,45	1,312	0,377	0,2315	19,176
190	670,4	36,11	18,43	1,501	0,344	0,2101	19,202

Кінець таблиці 4.1

T, K	p, MPa	v, см ³ /моль	h, кДж/моль	s, Дж/(моль·К)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	ΔC_p , Дж/(моль·К)
200	754,5	35,62	21,48	1,686	0,314	0,1919	19,242
210	841,8	35,16	24,61	1,868	0,289	0,1762	19,288
220	932,3	34,72	27,80	2,046	0,267	0,1625	19,333
230	1026,0	34,31	31,08	2,219	0,247	0,1506	19,367
240	1122,8	33,91	34,42	2,388	0,230	0,1401	19,379
250	1222,8	33,53	37,83	2,550	0,215	0,1307	19,358
260	1326,0	33,16	41,31	2,705	0,202	0,1224	19,293
270	1432,4	32,81	44,86	2,849	0,190	0,1149	19,173
280	1542,0	32,47	48,47	2,982	0,180	0,1081	18,987
290	1654,7	32,15	52,14	3,099	0,171	0,1020	18,726
300	1770,6	31,83	55,88	3,198	0,163	0,0965	18,384

Термодинамічні властивості твердого тетрахлорметану CCl_4 (молярного об'єму v , ентальпії h , ентропії s , коефіцієнтів теплового розширення α_p і ізотермічної стисливості β_T , а також внески неідеальності в теплоємності ΔC_v і ΔC_p) на лінії плавлення представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати розрахунку термодинамічних властивостей фази Ia (ГЦК) твердого тетрахлорметану CCl_4 на лінії плавлення

T, K	p, MPa	v, см ³ /моль	h, кДж/моль	s, Дж/(моль·К)	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа	ΔC_p , Дж/(моль·К)
250	14,8	89,32	-18,372	262,2	0,938	1,259	84,11
260	46,6	86,99	-15,907	263,8	0,718	0,951	86,58
270	81,8	84,99	-13,180	265,6	0,580	0,758	88,77
280	120,3	83,21	-10,210	267,5	0,485	0,625	90,73
290	162,1	81,60	-7,010	269,4	0,414	0,528	92,48
300	207,3	80,13	-3,589	271,4	0,361	0,453	94,06
310	255,8	78,77	0,044	273,5	0,318	0,395	95,50
320	307,7	77,50	3,885	275,5	0,284	0,348	96,80

Результати розрахунку властивостей CF_4 і CCl_4 за рівнянням стану в формі (2.5), розробленого для метану, порівнюються з даними, отриманими методом Монте-Карло на лінії плавлення.

Таблиця 4.3 – Відносні внески октуполь-октупольної взаємодії на лінії плавлення, які розраховані методом Монте-Карло

T, K	$\delta\rho$, %	$\delta\alpha_p$, %	$\delta\beta_T$, %	$\delta\Delta C_V$, %
90,7	–	27,5	9,5	43,9
111,3	–15,0	20,1	6,5	30,1
131,8	–8,1	15,0	5,1	22,3
156,97	–3,4	11,1	3,0	18,0
180,36	–1,9	6,2	1,0	14,9
212,85	–1,3	2,7	–0,4	12,4
237,58	–1,2	4,0	0,5	10,1
260,85	–0,9	8,2	1,7	12,2

Розрахунки термодинамічних властивостей метану, тетрахлорметану і тетрафторметану були виконані з урахуванням октуполь-октупольної взаємодії і без урахування цього внеску, що дозволило оцінити внесок цієї взаємодії в області високих тисків (розділ 2.3) методом Монте-Карло.

Відносний внесок октуполь-октупольної взаємодії в тиск, в коефіцієнти об'ємного розширення і стискання, а також в надлишкову теплоємність метану, які розраховані методом Монте-Карло, представлені на рисунку 4.5 та в таблиці 4.3. Найбільший внесок октуполь-октупольної взаємодії в теплоємність і коефіцієнт теплового розширення спостерігається в районі потрійної точки, з ростом тиску внески в усі термодинамічні властивості істотно зменшуються.

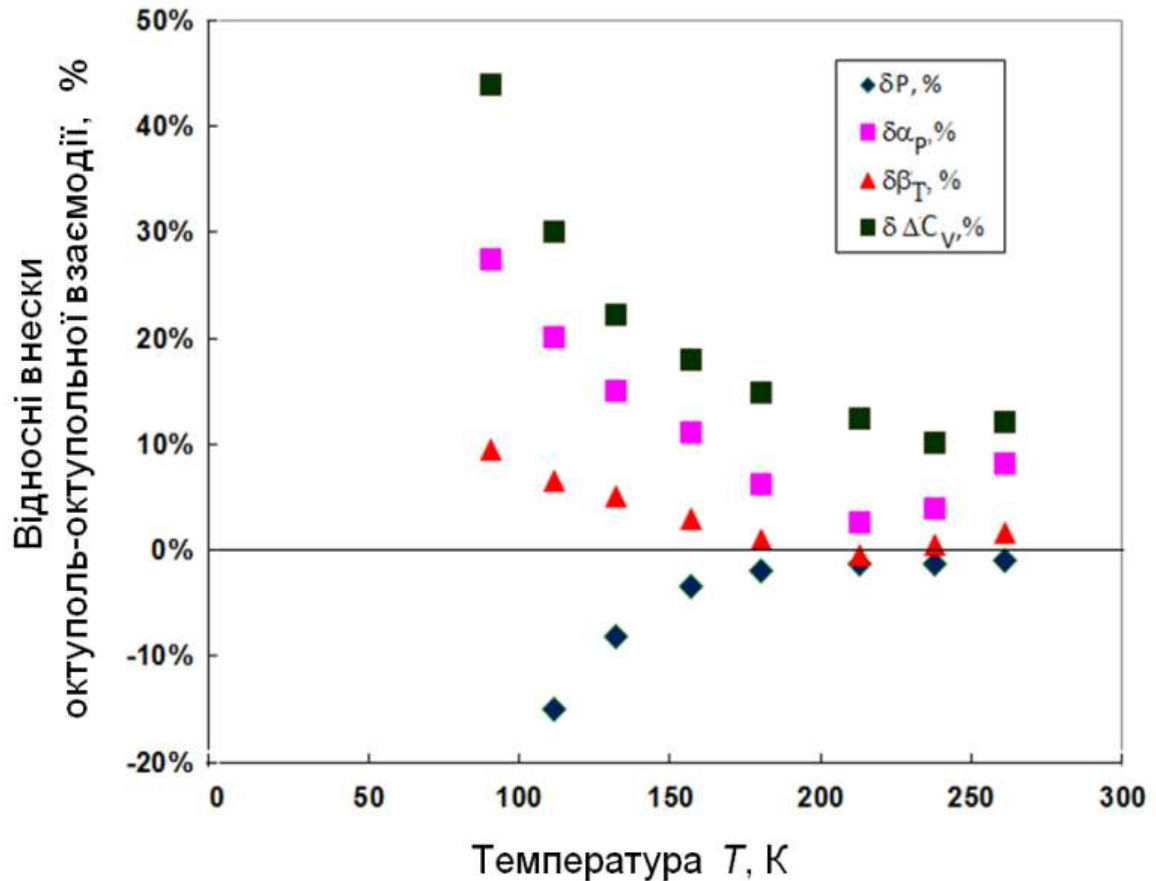


Рисунок 4.5 – Порівняння відносних внесків октуполь-октупольної взаємодії до тиску (\blacklozenge), коефіцієнта теплового розширення (\blacksquare), коефіцієнта ізотермічної стисливості (\blacktriangle), ізохорної теплоємності (\blacksquare) на лінії плавлення, що розраховані методом Монте-Карло

Результати розрахунку тиску, енергії, коефіцієнта об'ємного розширення, стисливості, надлишкової теплоємності метану методом Монте-Карло на лінії плавлення представлені в таблицях 4.4 – 4.6.

У таблиці 4.4 порівнюються результати розрахунку термодинамічних властивостей метану на лінії плавлення, виконані методом Монте-Карло (МК) і за рівнянням стану (2.10) (РС) з параметрами $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 148 \text{ K}$, $\Omega^* = 0,308$.

Таблиця 4.4 – Порівняння результатів розрахунку термодинамічних функцій твердого метану на лінії плавлення

T, K	p, ГПа	Метод	v, см ³ /моль	$\alpha_p, 10^{-3}K^{-1}$	$\beta_T, ГПа^{-1}$
90,7	0,008	МК	32,87	1,896	0,907
		РС	32,81	1,716	0,835
111,3	0,087	МК	31,75	1,295	0,642
		РС	31,80	1,236	0,605
131,8	0,186	МК	30,92	1,144	0,535
		РС	30,88	0,943	0,460
156,97	0,323	МК	29,97	0,797	0,396
		РС	29,87	0,715	0,346
180,36	0,465	МК	29,09	0,614	0,310
		РС	29,04	0,575	0,276
212,85	0,677	МК	28,16	0,453	0,238
		РС	28,02	0,444	0,211
237,58	0,866	МК	27,47	0,388	0,201
		РС	28,18	0,374	0,177
260,85	1,034	МК	26,88	0,347	0,176
		РС	26,74	0,323	0,152

Порівняння результатів по об'єму, коефіцієнту теплового розширення і стискання, що представлені в таблиці 4.4, демонструє хороші можливості запропонованого рівняння стану. Можна відзначити згоду між розрахунком і машинним експериментом як для тиску, так і для термічних коефіцієнтів (таблиця 4.5).

Дані машинного експерименту по тиску порівнюються з наявними небагатьма експериментальними даними на лінії плавлення. Оцінка достовірності результатів наших машинних експериментів виконана шляхом порівняння даних розрахунку тиску методом Монте-Карло з експериментальними даними з роботи Ченга [57] і Абрамсона [68]. Можна відзначити узгодженість в рамках точності експериментальних даних.

Таблиця 4.5 – Відносна похибка розрахунку молярних об'ємів метану на лінії плавлення методом Монте-Карло (МК) і за рівнянням стану (2.7).

Т, К	р, ГПа	v, см ³ /моль		δ v, %
		МК	РС (2.7)	
90,7	-0,008	32,87	32,81	-0,18
111,3	0,087	31,75	31,80	-0,16
131,8	0,186	30,92	30,88	-0,13
156,97	0,323	29,97	29,87	-0,03
180,36	0,465	29,09	29,04	-0,17
212,85	0,677	28,16	28,02	-0,50
237,58	0,866	27,47	27,33	-0,51
260,85	1,049	26,88	26,74	-0,52

Як видно, обрані значення параметрів $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ і $\epsilon/k = 148 \text{ К}$ та октупольного моменту $\Omega = 4,4 \cdot 10^{-34}$ од. заряду/см³ [60, 89] забезпечують добру згоду розрахункових і експериментальних р, v, Т-даних на лінії плавлення метану.

Таблиця 4.6 – Порівняння результатів розрахунку тиску метану методом Монте-Карло на лінії плавлення з експериментальними даними Ченга [57]

Т, К	v, см ³ /моль	р _{МК} , ГПа	р _{МК} - р _{експ} , ГПа
90,7	32,87	-0,008	-0,008
111,3	31,75	0,074	-0,013
131,8	30,92	0,171	-0,015
156,97	29,97	0,312	-0,011
180,36	29,09	0,456	-0,009
212,85	28,16	0,668	-0,009
237,58	27,47	0,856	-0,010
260,85	26,88	1,040	-0,009

На рисунку 4.7 наведено порівняння результатів розрахунку тиску методом Монте-Карло з експериментальними даними Ченга [57] і Абрамсона [68]. На жаль, в роботі Абрамсона не наведені експериментальні значення густини вище 300 К, тому для таких температур розрахунки не проводилися. Можна припустити, що екстраполяція даних розрахунку в область тисків, які наведені в роботі [57], буде також успішною.

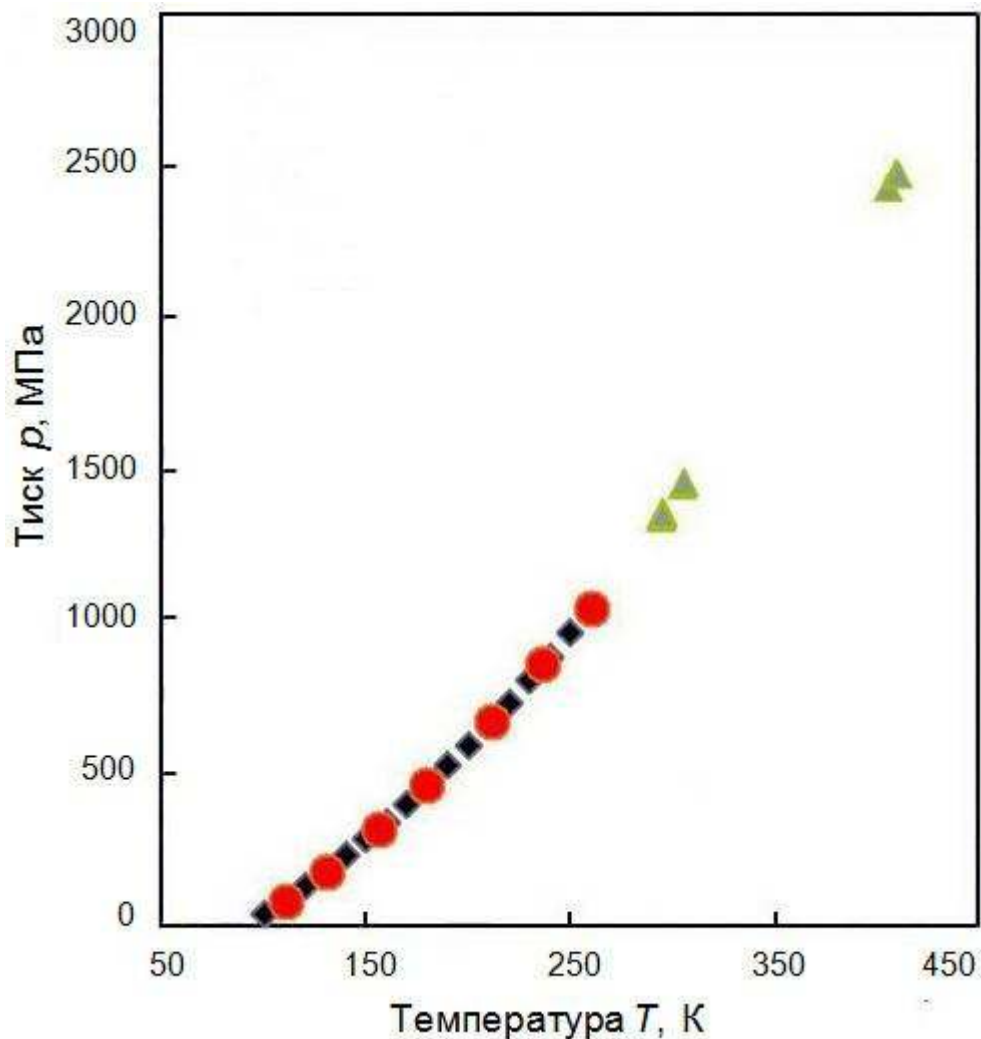


Рисунок 4.6 – Порівняння результатів розрахунку тиску методом Монте-Карло з експериментальними даними Ченга [57] і Абрамсона [68]: ● – метод Монте-Карло, ▲ – дані роботи [57], ◆ – дані роботи [68]

Як видно, і тут обрані значення параметрів у роботах [60, 90] забезпечують добру згоду розрахункових і експериментальних даних на лінії плавлення метану.

На рисунку 4.7 приведена залежність ізотермічної стисливості метану вздовж лінії плавлення, порівнюються дані отримані в роботі двома методами (рівняння стану і метод машинного експерименту).

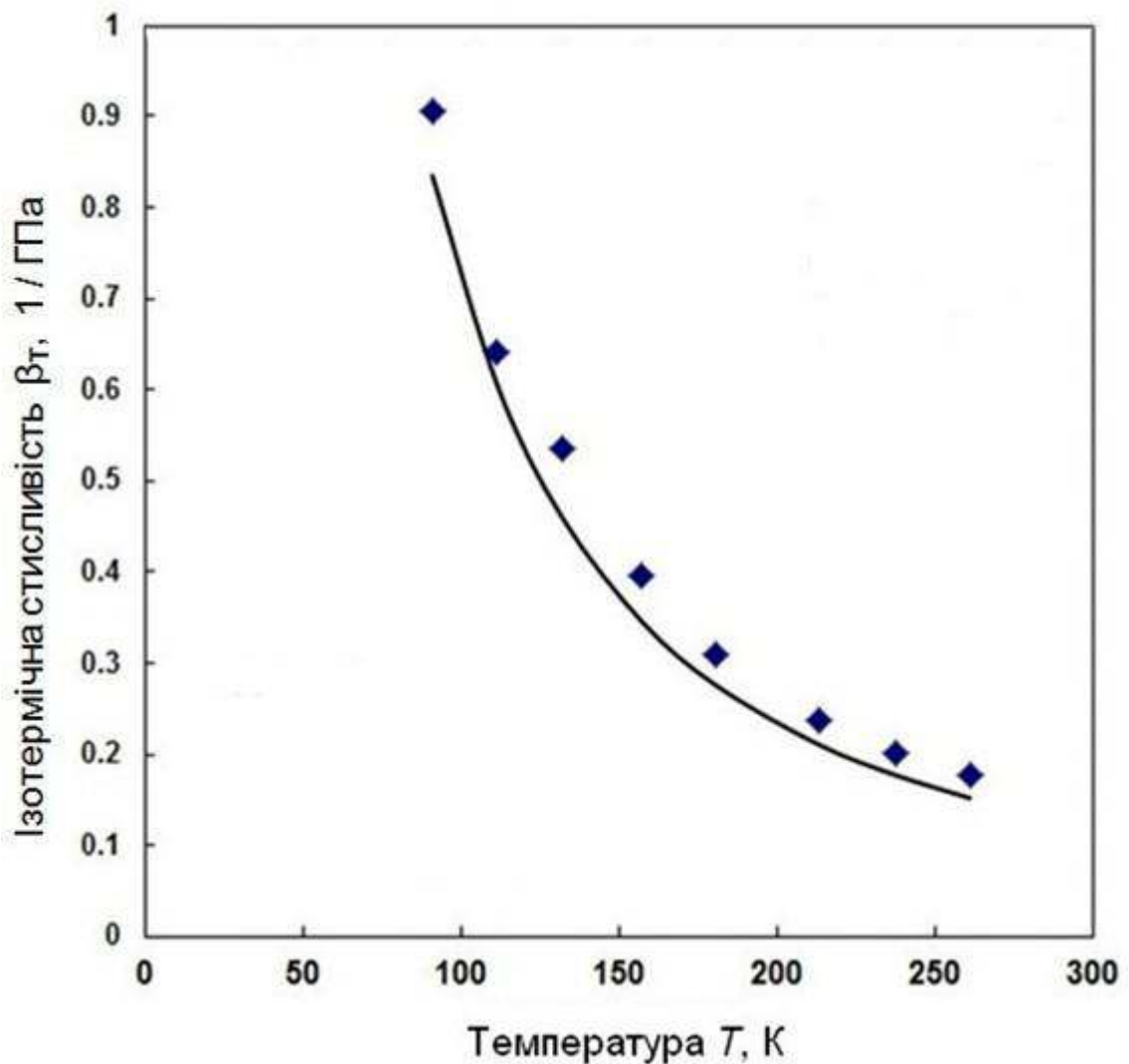


Рисунок 4.7 – Залежність ізотермічної стисливості від температури на лінії плавлення твердого метану. Порівняння результатів розрахунку за рівнянням стану з даними Монте-Карло:

◆ – моделювання Монте-Карло, ———— – рівняння стану

Крім докладного дослідження методом Монте-Карло термодинамічних властивостей кристалічного метану були проведені комп'ютерні експерименти для моноклінної структури тетрафторметану CF_4 на лінії сублімації для фази II (β -фази) при температурі T від 60 К до 76 К [64] та для кристалічного CCl_4 уздовж лінії плавлення у ГЦК-фазі при температурі від $T = 245$ К до $T = 320$ К [77].

У дисертаційній роботі виконані дослідження відносяться виключно до фаз цих кристалів, що характеризуються відносно вільним обертанням молекул і межують на фазових діаграмах з рідиною.

Високотемпературні фази твердих CCl_4 , CBr_4 , CI_4 , як і метан CH_4 , орієнтаційно разупорядковані і мають ГЦК ґратку з чотирма молекулами в комірці [17]. Низькотемпературні фази частіше мають моноклінні ґратки. З групи галогенометанів тетрафторметан виділяється досить низькою температурою плавлення і структурою високотемпературної фази. Тетрафторметан має температуру плавлення 89,2 К, це на 1,2 К нижче температури плавлення метану, а такі параметри як маса, момент інерції і квадрупольний момент молекул CF_4 значно вище, ніж у молекул метану [19]. В результаті проведених досліджень встановлено, що CF_4 в фазі II при температурі 77 К має моноклінну структуру з параметрами $a = 13,732 \text{ \AA}$, $b = 12,815 \text{ \AA}$, $c = 13,429 \text{ \AA}$, кут $\alpha = 93,6^\circ$ [18].

В роботі [18] був виконаний аналіз структур молекулярних кристалів, утворених тетраедричними молекулами, і автори висловили припущення, що – галогенометани за аналогією з дейтерометаном можна умовно розглядати як чистий метан під високим тиском.

В процесі моделювання і розрахунку термодинамічних властивостей високотемпературних фаз CF_4 і CCl_4 на лініях сублімації і плавлення необхідна інформація про структуру досліджуваних фаз. CF_4 має на лінії сублімації в фазі I (α -фазі) та фазі II (β -фазі) моноклінну ґратку [101]. Параметри фази I моноклінної структури, які використовуються в роботі, прийняті за даними [101] і представлені в таблиці 4.7.

Фаза CF_4 , яка межує з рідиною на лінії плавлення, має ромбоедричну

структуру і розрахунки методом Монте-Карло для неї не проводилися. Для фази CF_4 , що співіснує з рідиною, розрахунки проводилися за рівнянням стану (розділ 2).

Таблиця 4.7 – Експериментальні значення параметрів моноклінної кристалічної ґратки твердого тетрафторметану CF_4 [101]

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	ρ , г/см ³
60	8,517	4,381	8,380	119,01	2,137
65	8,533	4,395	8,382	118,92	2,124
70	8,567	4,420	8,387	118,79	2,100
75	8,592	4,433	8,378	118,79	2,090

Термодинамічні властивості моноклінної кристалічної ґратки високотемпературної β -фази на лінії сублімації твердого тетрафторметану CF_4 , які розраховані методом Монте-Карло, наведені в таблицях 4.9 – 4.10.

Таблиця 4.8 – Параметри парного потенціалу для CF_4 і CCl_4 [65]

Молекула	ε/k , K	σ , Å	Ω , 10^{-34} esu
CF_4	141	4,63	4,4
CCl_4	327	5,22	15,0

Результати порівняння молярних об'ємів, розрахованих методом машинного експерименту, з дослідними даними [101] наведені в таблиці 4.9. Розрахунки виконані на експериментальних значеннях густини, які за даними [101] відповідають нульовому тиску.

Наведені в таблиці 4.9 об'єми v_{MC} одержані з використанням розрахунків методом Монте-Карло. Були використані значення тиску і ізотермічної стисливості та співвідношення $V(p=0) = V(p) - \beta_T(p)V$.

Помітні відхилення від експериментальних даних спостерігаються тільки при відносно низькій температурі $T = 60$ К. Результати розрахунків наведені на рисунку 4.8 і в таблицях 4.9 – 4.10.

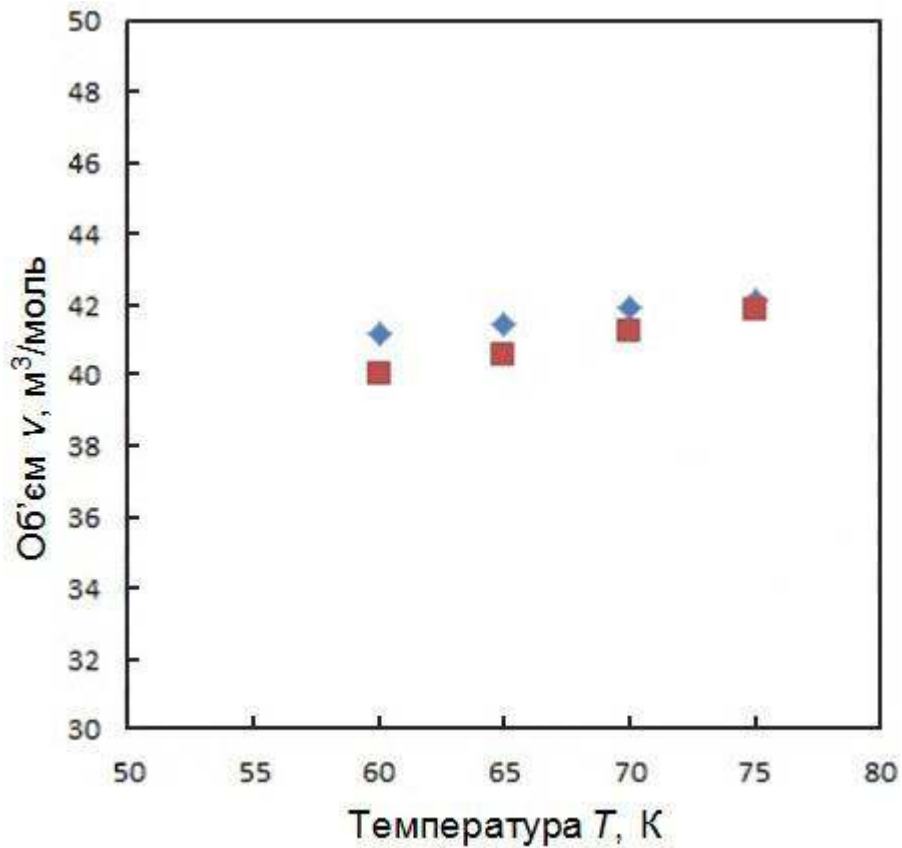


Рисунок 4.8 – Порівняння результатів розрахунку об'єму CF_4 методом Монте-Карло з експериментальними даними ФТІНТ [72]:

■ – метод Монте-Карло, ◆ – експериментальні дані

Таблиця 4.9 – Порівняння молярних об'ємів CF_4 , розрахованих на лінії сублімації методом Монте-Карло, з експериментальними даними [101]

T, К	v_{exp} , $\text{cm}^3/\text{моль}$	v_{MC} , $\text{cm}^3/\text{моль}$	δv , %
60	41,18	40,00	-2,9
65	41,43	40,57	-2,1
70	41,90	41,24	-1,6
75	42,11	41,81	-0,7

Таблиця 4.10 – Термодинамічні властивості моноклінної кристалічної ґратки високотемпературної β -фази на лінії сублімації твердого тетрафторметану CF_4 , розраховані методом Монте-Карло

T, К	ρ , г/см ³	Δp , ГПа	$\Delta U/k$, К	$\Delta c_v/R$	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа
60	2,137	-0,022	-489,0	2,108	0,820	1,306
65	2,124	-0,018	-477,7	1,462	1,148	1,151
70	2,100	-0,014	-466,2	1,252	1,012	1,140
76	2,090	-0,007	-457,3	1,076	0,826	1,018

Згідно з даними роботи [65] на лінії плавлення для високотемпературної фази CCl_4 найбільш імовірна структура ГЦК. Ця фаза має місце в інтервалі температур 245 – 320 °С. Потім в широкому інтервалі температур реалізується моноклінна кристалічна структура і ромбоєдрична. Нами була вперше зроблена спроба розрахувати властивості ГЦК фази CCl_4 методом Монте-Карло.

При цьому використовувалися параметри кристалічної ґратки твердого тетрахлорметану CCl_4 [65], які наведені в таблиці 4.11. Результати розрахунків ілюструє таблиця 4.12. Зіставлення отриманих даних з дослідними даними [107] показало, що похибка визначення об'єму твердого CCl_4 методом Монте-Карло не перевищує 0,5 %.

Таблиця 4.11 – Параметри моноклінної кристалічної ґратки фази I твердого тетрахлорметану CCl_4 [65], прийняті при проведенні розрахунків методом Монте-Карло

T, К	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	ρ , г/см ³
203	20,3	11,6	19,9	111,0	1,90

Таблиця 4.12 – Термодинамічні властивості моноклінної кристалічної ґратки фази I твердого CCl_4 , розраховані методом Монте-Карло (тут $\Delta c_V = c_V - c_V^{(\text{ід.газ})}$ – внесок неідеальності в ізохорну теплоємність)

T, К	ρ , г/см ³	Δp , ГПа	$\Delta U/k$, К	$\Delta c_V/R$	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа
203	1,900	-0,006	-1010,1	1,007	0,363	0,983
293	1,596	-0,015	-791,3	0,646	0,258	1,339

Відсутність експериментальних значень густини твердої фази в роботах, присвячених дослідженню фазової діаграми, залишають лише можливість порівняти результати розрахунку об'єму за теоретичним рівнянням стану з даними, отриманими методом машинного експерименту Монте-Карло. Оскільки в методі Монте-Карло об'єми задаються, ми були змушені закласти в програму розрахункові значення об'ємів, відкоригувавши при цьому тиски на лінії плавлення.

Результати розрахунків термодинамічних властивостей кристалічної ГЦК фази твердого CCl_4 , які розраховані методом Монте-Карло на лінії плавлення, представлені в таблиці 4.13 і на рисунку 4.9, де вони порівнюються з результатами, які отримані за рівнянням стану. Параметри потенціалу Леннард-Джонса прийняті за даними [65].

Таблиця 4.13 – Термодинамічні властивості кристалічної ГЦК фази твердого CCl_4 , розраховані методом Монте-Карло на лінії плавлення

T, К	v , см ³ / Г	p, МПа	$\Delta c_V/R$	α_p , 1/кК	β_T , 1/ГПа
250	89,32	81	1,371	0,190	0,333
260	86,99	104	1,350	0,161	0,287
270	84,99	143	1,435	0,153	0,253
280	83,21	181	1,427	0,125	0,217
290	81,60	223	1,515	0,130	0,200
300	80,13	277	1,532	0,115	0,175
320	77,50	363	1,352	0,082	0,143

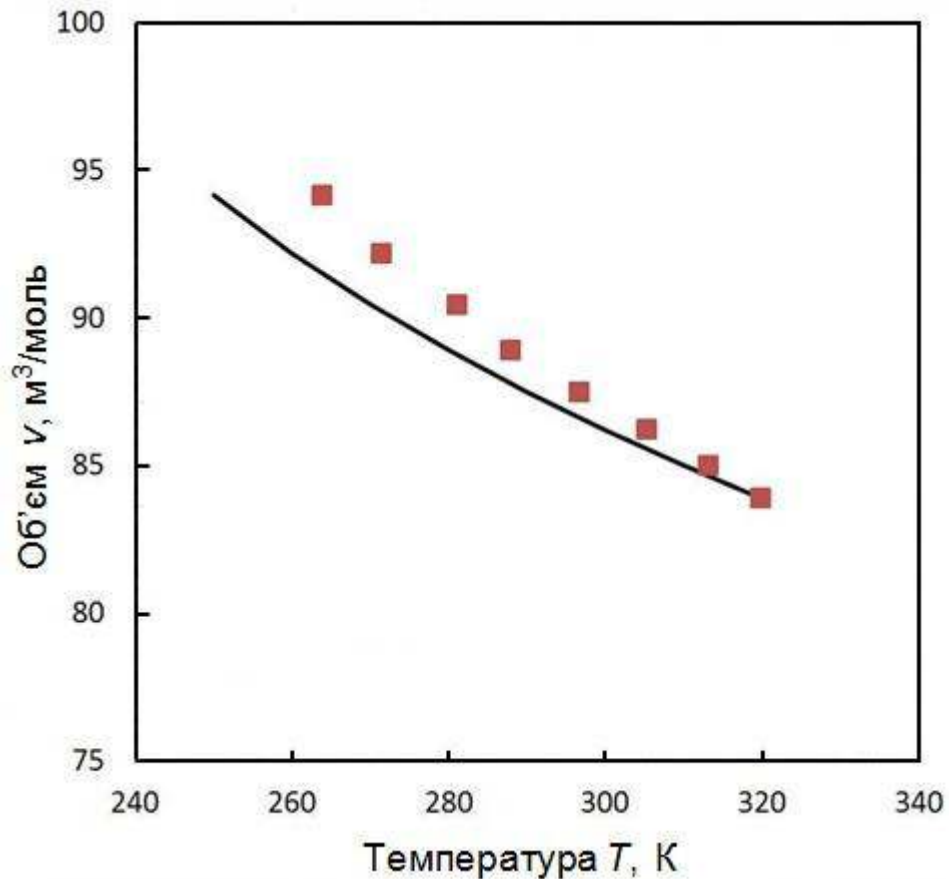


Рисунок 4.9 – Порівняння результатів розрахунку молярного об'єму CCl_4 за рівнянням стану з даними Монте-Карло, що отримані в даній роботі:

■ – метод Монте-Карло, — – рівняння стану

Використання описаних вище рівнянь стану дає можливість розрахувати термодинамічні властивості метану та його похідних в широкому інтервалі параметрів стану, що представляє інтерес в тому чи іншому практичному застосуванні.

Докладні результати таких розрахунків представлені в Додатку А. В усіх наведених таблицях використовуються наступні позначення параметрів стану і термодинамічних функцій, а також відповідні їм одиниці виміру:

- температура T , К;
- молярний об'єм v , см³ / моль;
- тиск p , МПа;
- ентальпія h , кДж / моль;

- ентропія s , Дж / (моль·К);
- коефіцієнт теплового розширення α_p , 1 / К;
- коефіцієнт ізотермічної стисливості β_T , 1 / ГПа;
- ізохорна теплоємність c_v , ізобарна теплоємність c_p , Дж / (моль·К).

У Додатку А наведені результати розрахунків об'єму, енергії, ентальпії, ентропії, а також коефіцієнтів теплового розширення, ізотермічної стисливості та теплоємності твердих фаз метану CH_4 , тетрафторметану CF_4 і тетрахлорметану CCl_4 (ГЦК-фаз) на лінії плавлення і в однофазній області.

Термодинамічні властивості твердого метану CH_4 на ізотермах $T = 100 - 300$ К (з кроком 10 К за температурою) в інтервалі тисків до $p = 10$ ГПа наведені в таблиці А.1 Додатку А. Властивості твердого тетрафторметану CF_4 на ізотермах $T = 90 - 300$ К в інтервалі тисків до $p = 2$ ГПа також наведені в таблиці А.2 Додатку А, властивості твердого тетрахлорметану CCl_4 на ізотермах $T = 250 - 320$ К в інтервалі тисків до $p = 2$ ГПа також наведені в таблиці А.3 Додатку А.

У кожній таблиці перший рядок відповідає стану на лінії плавлення. За початок відліку калоричних функцій прийняті їх значення в потрійній точці.

4.3 Автоматизована система розрахунку теплофізичних властивостей речовин «ThermoPro-5»

Рівняння стану, що були наведені в попередніх розділах цієї роботи, відображені в новій версії автоматизованої системи «ThermoPro-5», метою розробки якої було забезпечення користувачів даними про теплофізичні властивості широкого спектру технічно важливих речовин.

Автоматизована система «ThermoPro-5» являє собою інформаційно-обчислювальну систему з багатовіконним інтерфейсом, автономними програмними модулями для розрахунку теплофізичних властивостей речовин. При створенні системи інтерфейсна частина програми, взаємодія модулів між

собою, обробка і представлення даних виконані відповідно до концепцій об'єктно-орієнтованого програмування.

Перша версія системи була розроблена ще в 1999 році. Програма дозволяла визначати теплофізичні властивості близько тридцяти речовин. Результати виконаної розробки були представлені в докладі співавтора проф. Вассермана О.А. в 2000 році на 14-му Симпозіумі з теплофізичних властивостей у м. Боулдер (Колорадо, США) [107].

Вдосконалена версія автоматизованої системи, яка була розроблена в 2002 році, дозволяла виконувати також розрахунки параметрів процесів в апаратах та машинах кріогенних установок. Демонстрація програми та доклад про розроблену автоматизовану систему були представлені автором дисертації в 2003 році на 15-му Симпозіумі з теплофізичних властивостей, м. Боулдер, (Колорадо, США) [108].

В процесі роботи над дисертацією було створено нову версію автоматизованої системи «ThermoPro-5» [104], при розробці якої було поставлено завдання забезпечити користувачів даними про теплофізичні властивості більш широкого спектру речовин, в тому числі використовуючи теоретично обґрунтовані рівняння стану.

Нова версія автоматизованої системи «ThermoPro-5» здатна обчислювати термодинамічні властивості речовин на лінії плавлення, а також розраховувати властивості в твердій і рідкій фазах. В автоматизованій системі передбачена можливість розрахунку термодинамічних властивостей метану і його похідних за допомогою теоретично обґрунтованого рівняння стану твердого метану, побудованого в рамках теорії збурень, де в якості опорної виступає система сферичних молекул, а октуполь-октупольна взаємодія є збуренням.

В даний час теплофізичні властивості робочих тіл зазвичай визначають за допомогою спеціальних програмних продуктів – баз даних, автоматизованих інформаційних систем. Одна з найвідоміших комерційних програм такого роду – це програма REFPROP Національного інституту стандартів і технологій США

(NIST) [109]. Однак основний недолік програми REFPROP та подібних програм полягає в тому, що використовувати дані (властивості речовин), які генеруються в них, в конкретних інженерно-технічних розрахунках, що виконуються в прикладних програмах, можна тільки копіюванням «вручну». Це ускладнює, або взагалі унеможлиблює їх використання в прикладних програмах користувачів, особливо при багатоваріантних або оптимізаційних розрахунках апаратів, машин, кріогенних та холодильних циклів, багатьох інших енергетичних установок і систем.

Спроби використовувати отримані дані про властивості в середовищах математичних пакетів (наприклад, Mathcad) в окремих випадках дозволяють виконати певні розрахунки. Але виконання широкого кола завдань проектування машин, апаратів, виконання багатоваріантних і оптимізаційних розрахунків неможливо. Такі ж проблеми виникають і при використанні зв'язків REFPROP і Excel.

Слід зазначити, що за додаткову плату (REFPROP – комерційна програма) можна придбати вихідні тексти підпрограм, що реалізовані на мові Фортран. Але виникають певні проблеми в разі використання інших мов програмування або сучасних систем розробки програмних продуктів.

На відміну від REFPROP автоматизована система «ThermoPro-5» використовує автономні модулі, які надзвичайно просто вбудовуються в будь-яку прикладну програму користувача, написану на мові програмування Object Pascal (Delphi). Це було неодноразово виконано при розробці багатьох спеціалізованих програм для розрахунків термодинамічних циклів, тепломасообмінних апаратів, машин, низькотемпературних установок і систем для наукових і проектно-конструкторських робіт ряду організацій та фірм.

Для розробки інтерфейсу нової версії автоматизованої системи «ThermoPro-5» використовувалося інтегроване середовище Lazarus 1.6 – відкрите середовище розробки програмного забезпечення на мові Object Pascal для компілятора Free Pascal. Вибір даного середовища візуального

програмування дозволяє зняти проблеми використання неліцензійного програмного забезпечення, надає можливість кросплатформеної розробки додатків в Delphi-подібному оточенні – дозволяє створювати програми з графічним інтерфейсом під різні операційні системи: Linux, FreeBSD, Mac OS X, Microsoft Windows, Android.

В автономних розрахункових модулях розробленої системи «ThermoPro-5» приблизно (70-80) % процедур і функцій є загальними (універсальними), що безумовно суттєво скорочує розробку нового модуля для розрахунку властивостей за новим рівнянням стану, яке необхідно включити в автоматизовану систему.

У системі «ThermoPro-5» число речовин, для яких можуть бути визначені теплофізичні властивості, збільшено до 55. Система дозволяє розраховувати властивості таких речовин, як: метан, пропан, етан, етилен, двоокис вуглецю, азот, кисень, аргон, ксенон, криптон, неон, гелій-4, повітря, водень (нормальний), параводень, ортоводень, дейтерій, ортодейтерій, парадейтерій, вода і водяна пара, етанол, бутан, гексан, гептан, декан, диметилловий ефір, ізобутан, ізогексан, ізопентан, октан, пентан, монооксид вуглецю, неопентан, нонан, окис етилену, оксид азоту, сульфід водню, фтор, шестифториста сірка, ацетон, аміак, R116, R1233zd(E), R1234yf, R1234ze(E), R125, R134a, R143a, R152a, R161, R218, R227ea, R23, R245ca, R245fa, R32, R365mfc, R41.

У таблиці Б.1 Додатку Б наведений перелік речовин, літературних джерел, хімічних формул і рекомендованих параметрів (діапазон температур, максимальні значення тиску і густини) для всіх рівнянь стану, які були використані при розробці автоматизованої інформаційної системи.

На відміну від перших версій автоматизованої системи [107, 108] нова версія «ThermoPro-5» [104] дозволяє визначати для ряду речовин властивості на лініях затвердіння і плавлення, а також розраховувати властивості твердих тіл.

В автоматизованій системі «ThermoPro-5» запрограмовані найбільш точні рівняння стану технічно важливих речовин, відомості про які опубліковані за

останні роки в монографіях та наукових журналах. Для таких рівнянь звичайно використовується форма фундаментального рівняння стану, що виражає енергію Гельмгольца в залежності від густини і температури.

Особливий інтерес представляють так звані «еталонні рівняння стану» – довідкові рівняння, призначені для використання як в технічних, так і в наукових стандартах для опису термодинамічних властивостей певної речовини [110].

Перша група еталонних рівнянь стану являє собою високоточні рівняння стану, що описують термодинамічні властивості речовин з виключно високоякісними експериментальними даними. Типовими особливостями таких рівнянь стану є точний опис властивостей в критичній і білякритичній області, висока точність в найбільш важливих областях термодинамічної поверхні, можливість виконання екстраполяції. Слід зазначити, що отримання надійних експериментальних даних і розробка високоточних рівнянь стану дуже трудомісткі. Тому на сьогоднішній день рівняння стану першої групи розроблені тільки для декількох речовин, до яких відносяться: азот [111], аргон [112], двоокис вуглецю [113], вода і водяна пара [114], метан [13], етилен [115].

Рівняння стану другої групи також розроблені як рівняння високої якості для визначення термодинамічних властивостей ряду речовин, але через обмеження щодо наявних експериментальних даних або використовуваних методів отримання рівняння, вони не задовольняють високим вимогам, які пред'являються до рівнянь стану, що розглядались вище. Рівняння другої групи менш точні (приблизно в 5-10 разів), ніж рівняння першої групи.

У розробленій автоматизованій системі в основному представлені сучасні єдині багатопараметричні фундаментальні рівняння стану першої та другої групи. Рівняння стану базуються на Міжнародній температурній шкалі 1990 року (ITS-90). З метою розширення діапазону температур і тисків, при яких здійснюється визначення теплофізичних властивостей, в автоматизованій системі для ряду речовин (аргон, ксенон, криптон, неон, азот, кисень, повітря, водень, водяна пара, монооксид вуглецю, оксид азоту, фтор, гексафторид сірки)

використовуються також наведені в роботі В.Н. Зубарева та ін. [116] віріальні рівняння стану, призначені для області високих температур і тисків.

Як вже було зазначено, нова версія системи дозволяє визначати для ряду речовин властивості на лініях затвердіння і плавлення, а також розраховувати властивості твердих тіл. Так, наприклад, система дозволяє розрахувати термодинамічні властивості метану за допомогою теоретично обґрунтованого рівняння стану твердого метану, побудованого в рамках теорії збурень, де в якості опорної виступає система сферичних молекул, а октуполь-октупольна взаємодія є збуренням [89]. Також в автоматизованій системі можуть бути розраховані термодинамічні властивості твердого ксенону.

Інтерфейс автоматизованої системи розроблений відповідно до типових потреб користувачів, що виникають під час вирішення різноманітних проектно-конструкторських і експлуатаційних задач.

В системі «ThermoPro-5» передбачена можливість:

- вибрати зі списку необхідну речовину для подальших розрахунків;
- вибрати одиниці виміру (молярні або питомі);
- вказати число значущих цифр у результатах розрахунку;
- вибрати область термодинамічної поверхні для обчислень (однофазна, двофазна, на лініях насичення, затвердіння);
- вибрати із загального числа властивостей, що розраховуються, необхідні для занесення в таблицю результатів;
- вибрати пару незалежних змінних – вхідних даних для розрахунку;
- вибрати тип обчислень (одиничний розрахунок або розрахунок в редагованому діапазоні значень з заданим кроком для визначення значень на ізотермах і ізобарах);
- зберегти результати розрахунків у вигляді текстового файлу для подальшого аналізу і друку.

Автоматизована система «ThermoPro-5» дозволяє розраховувати 39 властивостей, серед яких тиск, температура, густина, питомий об'єм, ентальпія,

ентропія, внутрішня енергія, енергія Гіббса, вільна енергія Гельмгольца, ізохорна та ізобарна теплоємності, теплота пароутворення, ступінь сухості, показник адіабати, швидкість звуку, коефіцієнт стисливості, а також фугітивність, коефіцієнти динамічної і кінематичної в'язкості, коефіцієнт теплопровідності, ізотермічний дросель-ефект, коефіцієнт об'ємного розширення, число Прандтля, другий і третій віріальні коефіцієнти та ін.

На рисунку 4.10 наданий зовнішній вигляд діалогового вікна системи, в якому здійснюється вибір властивостей, необхідних для подальших розрахунків і представлення у табличній формі.

При вирішенні практичних завдань дуже часто виникає необхідність визначати теплофізичні властивості при різних вхідних даних, коли відомими величинами є параметри, які не є аргументами у функціональній залежності, що описує рівняння стану. У таких випадках в програмі реалізуються ітераційні методи (або рішення систем рівнянь) для визначення значення густини і температури, які, наприклад, необхідні при використанні в фундаментальних рівняннях стану – залежностях вільної енергії Гельмгольца від густини і температури. Для цього перш за все необхідно визначити область термодинамічної поверхні для подальшої локалізації корня при рішенні рівнянь в ітераційних процедурах (область надкритична, область рідини, область пари, двофазна область пара-рідина).

Значення тиску насичення і густини насичених пари і рідини визначаються в першому наближенні за допоміжними залежностями, а потім за рівнянням стану на основі правила Максвелла (умови рівності температур, тисків і значень потенціалу Гіббса у відповідних точках прикордонної кривої) в ітераційних процедурах.

При визначенні теплофізичних властивостей крім рівняння стану, використовувались такі допоміжні залежності (ідеально-газової ізобарної теплоємності, густини насиченої пари і насиченої рідини від температури та тиску, максимальної густини – густини на лінії плавлення в залежності від

температури та ін.). Якщо такі допоміжні залежності не були наведені розробниками рівнянь стану в своїх публікаціях, то при розробці автоматизованої системи «ThermoPro-5» доводилося самостійно отримувати апроксимаційні залежності для забезпечення початкового наближення в ітераційних процедурах.

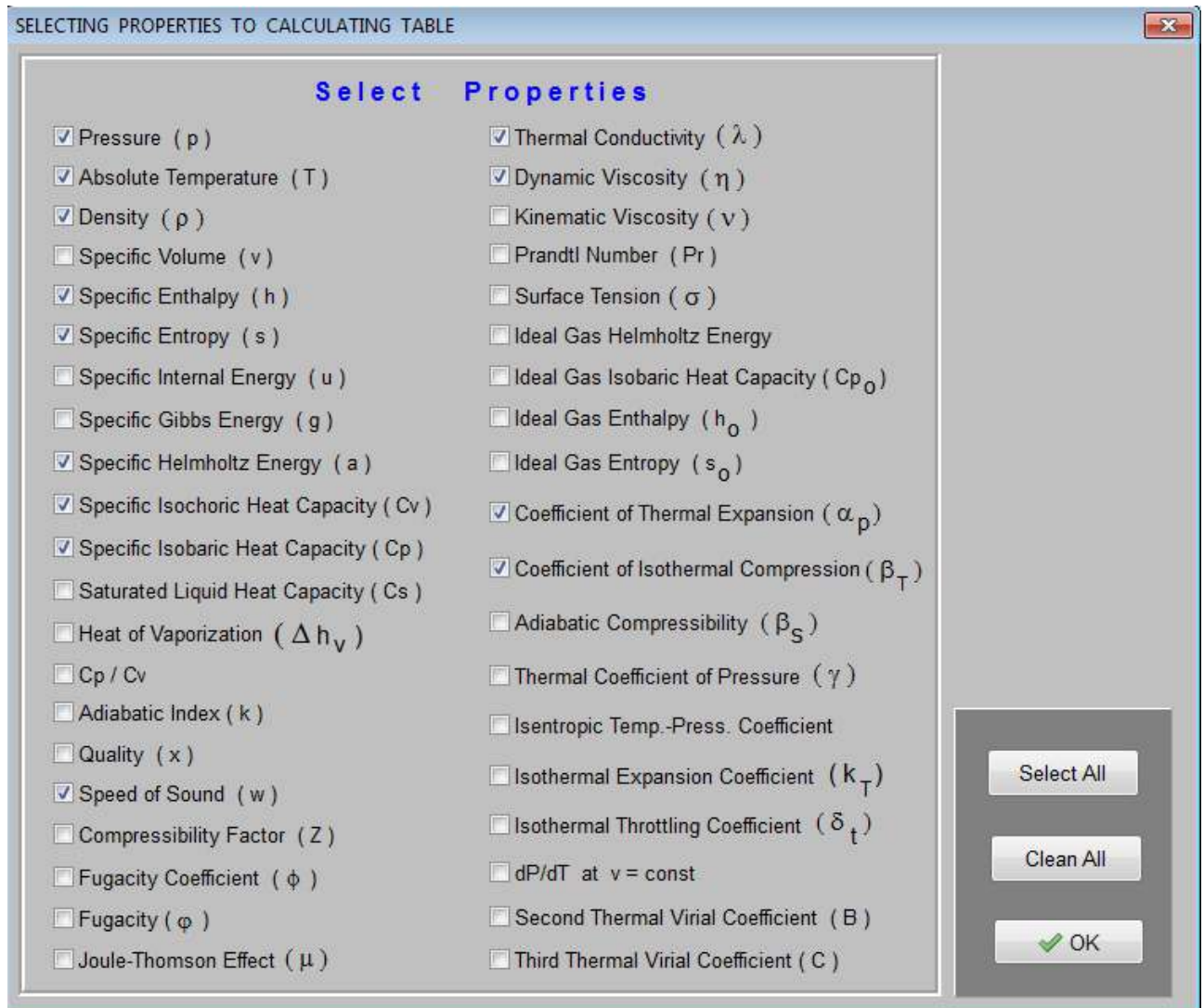


Рисунок 4.10 – Діалогове вікно для вибору властивостей, які необхідно обчислити та представити у таблиці результатів

Автоматизована система надає можливість вибору двох параметрів – незалежних змінних в якості вхідних даних для обчислень в однофазній, двофазній областях і на кривих фазової рівноваги.

Зовнішній вигляд одного з діалогових вікон з вхідними даними і результатами розрахунків в окремому вікні з таблицею наведені на рисунку 4.11.

The screenshot shows the ThermoPRO software interface. The main window is titled 'ThermoPRO - THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF GASES, LIQUIDS, AND SOLIDS'. It features a 'Select Substance' dropdown set to 'Methane', 'Select Units' set to 'SI (mass basis)', and 'Number of Digits' set to '8'. There are buttons for 'Calculated properties', 'Diagram', 'Freezing Liquid Pressure', 'Properties of Solids', 'Help', and 'About'.

The 'Single Calculating Table' window is active, showing 'Methane' as the substance. The 'Input Data' section includes: Pressure: 10 MPa, Temperature: K, Density: kg/m³, Spec Volume: m³/kg, Enthalpy: 480.2143 kJ/kg, Entropy: kJ/(kg*K), and Quality: -. A 3D phase diagram is displayed on the right, showing the liquid, solid, and vapor regions with axes for pressure (p), temperature (T), and volume (v).

Below the dialog is the 'CALCULATING TABLE' window, which contains a table of thermophysical properties for various substances. The table has 15 columns: Pressure [MPa], Absolute temperature [K], Density [kg/m³], Specific enthalpy [kJ/kg], Specific entropy [kJ/(kg*K)], Internal energy [kJ/kg], Gibbs energy [kJ/kg], Helmholtz energy [kJ/kg], Isochoric heat cap. Cv [kJ/(kg*K)], Isobaric heat cap. Cp [kJ/(kg*K)], Sound speed [m/s], Thermal conductivity [mW/(m*K)], Dynamic viscosity [microPa*s], Kinematic viscosity [cm²/s], and Adiabatic index. The table lists properties for Helium-4, Carbon Dioxide, Nitrogen, Oxygen, Air (2000), Argon, and Methane.

	Pressure [MPa]	Absolute temperature [K]	Density [kg/m ³]	Specific enthalpy [kJ/kg]	Specific entropy [kJ/(kg*K)]	Internal energy [kJ/kg]	Gibbs energy [kJ/kg]	Helmholtz energy [kJ/kg]	Isochoric heat cap. Cv [kJ/(kg*K)]	Isobaric heat cap. Cp [kJ/(kg*K)]	Sound speed [m/s]	Thermal conductivity [mW/(m*K)]	Dynamic viscosity [microPa*s]	Kinematic viscosity [cm ² /s]	Adiabatic index
Helium-4	2	10	109.31718	44.653749	6.3018429	26.358363	-18.36468	-36.660067	2.9897143	6.4199785	267.18152	29.735419	4.0161423	0.0003673843	3.9018561
Carbon Dioxide	5	260	1012.5719	-338.17726	-1.8626635	-343.11518	146.08924	141.15132	0.93209441	2.1841247	882.47008	0.06351733	0.043750879	4.3207676E-7	94.204196
Nitrogen	20	90	802.32633	-82.871864	3.0066695	-107.79938	-363.47212	-378.39964	1.0637295	1.8999347	896.50784	135.24197	141.42894	0.0017627359	32.242539
Oxygen	8	150	787.68376	-18.058059	3.8448312	-28.214419	-594.78274	-604.9391	0.81604816	2.4340004	432.62707	75.604706	56.793498	0.0007208920	18.42847
Air (2000)	1000	300	1162.1187	370.21483	3.8339935	109.71752	-179.98322	-1040.4806	1.1143706	1.4334274	2208.4934	364.80678	337.75923	0.002906409	5.6681677
Argon	1	400	12.013627	51.962074	-0.32613621	-31.276735	182.41656	99.17775	0.31307892	0.52631647	374.05824	22.599307	28.816804	0.023986765	1.6809415
Methane	10	500	38.321746	480.2143	-1.1480456	219.26586	1054.2371	793.28869	2.4008166	3.0547615	680.99017	72.173777	17.881949	0.0046662668	1.2935489

Рисунок 4.11 – Діалогове вікно для виконання одиночних розрахунків теплофізичних властивостей в однофазній і двофазній областях та таблиця з результатами розрахунків

В системі передбачені одинадцять комбінацій незалежних змінних (тиск-температура, тиск-ентальпія, тиск-ентропія, тиск-ступінь сухості, тиск-питомий об'єм, температура-густина, температура-питомий об'єм, температура-ентропія, температура-ступінь сухості і ін.). На відміну від REFPROP та інших подібних

програм, автоматизована система «ThermoPro-5» дозволяє визначати властивості за такими вхідними даними, як ентальпія–ентропія.

Автоматизована система «ThermoPro-5» дозволяє у вказаному діапазоні значень температури або тиску з обраним кроком розрахувати і занести в таблицю значення деяких властивостей на лініях плавлення, а також надає можливість побудувати графіки залежностей тиску і густини від температури на лініях плавлення і затвердіння для метану і ксенону, залежностей температури від тиску. Побудовані графіки можна зберегти для подальшого використання, наприклад в текстових файлах (рисунок 4.12).

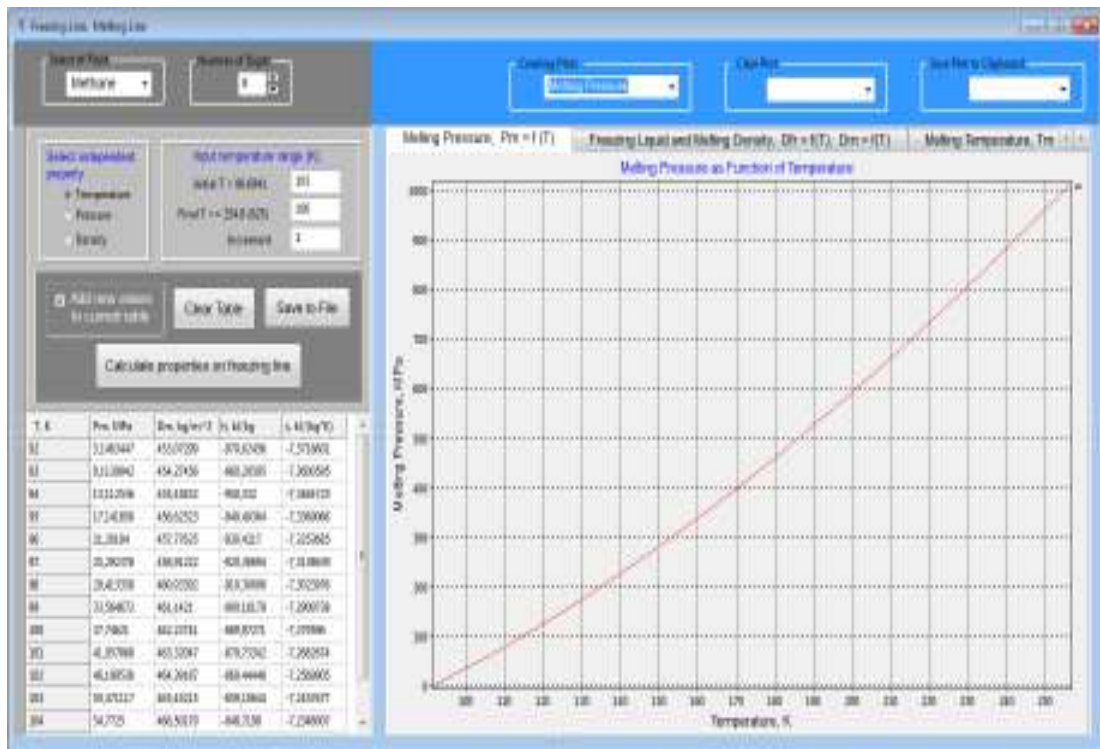


Рисунок 4.12 – Діалогове вікно з властивостями метану на лінії затвердіння і графіком залежності тиску від температури на лінії затвердіння

В автоматизованій системі використовується теоретичне рівняння стану твердої речовини, побудоване в рамках теорії збурення, де в якості нульового

наближення виступає кристал, що складається із сферичних молекул, а в якості потенціалу збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул [82].

Система «ThermoPro-5» дозволяє розраховувати властивості твердого метану і ксенону. Зовнішній вигляд діалогового вікна з результатами таких розрахунків представлений на рисунку 4.13.

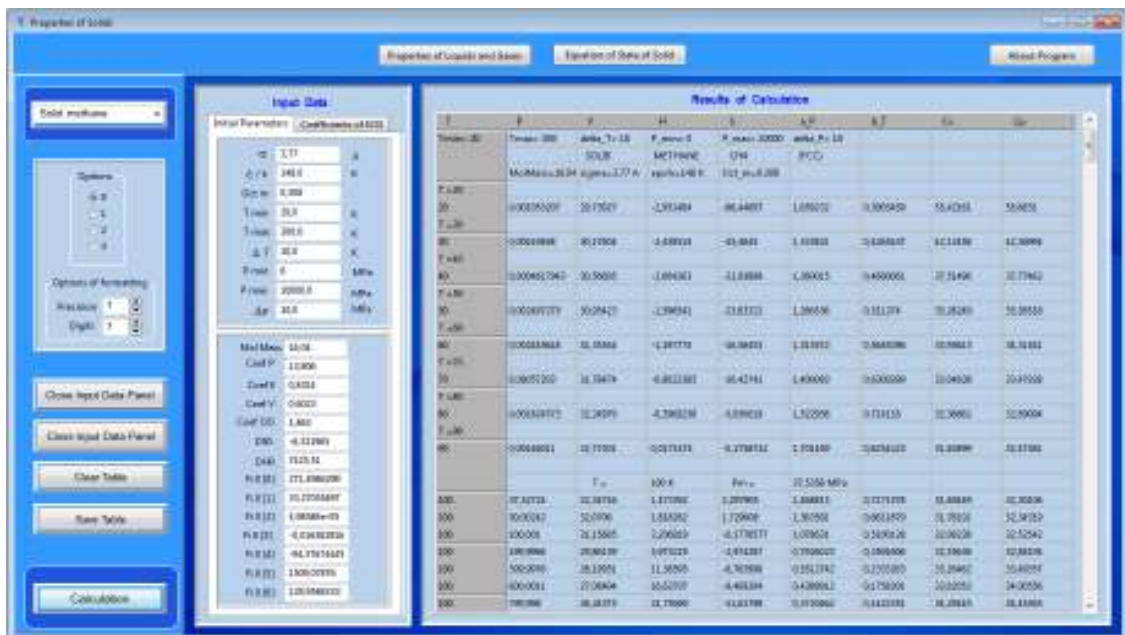


Рисунок 4.13 – Діалогове вікно с результатами розрахунків термодинамічних властивостей твердого метану

Під час створення автоматизованої системи достатньо уваги приділено інформаційній складовій. В «ThermoPro-5» містяться докладні теоретичні відомості про наведені речовини, рівняння стану, які використовуються, діапазони рекомендованих параметрів, точність і т.д.

При розробці автоматизованої системи були створені автономні програмні модулі, призначені для визначення термодинамічних властивостей кожної речовини за окремим рівнянням стану. У цьому ж модулі розраховуються також транспортні властивості як функція від густини і температури, акустичні

властивості, а також і ряд інших параметрів. Такі автономні модулі для розрахунку теплофізичних властивостей речовин мають однакову структуру, що істотно скорочує час включення в систему нового модуля, який додається в автоматизовану систему.

Для однієї речовини можуть бути кілька модулів, що відповідають різним рівнянням стану. Всередині модуля знаходяться процедури і функції, призначені для вирішення різноманітних завдань, що виникають при різних вхідних даних і необхідних результатах розрахунків.

Подібна організація модулів для розрахунку теплофізичних властивостей при наявності докладної інформації про нові рівняння стану дозволяє, при необхідності, досить легко розробляти нові модулі і включати в автоматизовану систему або в інші прикладні програми, пов'язані з розрахунками теплофізичних властивостей для різних галузей науки і техніки.

Розроблені таким чином програмні модулі неодноразово використовувалися в різноманітних прикладних програмах, в яких виникала потреба у визначенні теплофізичних властивостей тієї чи іншої речовини.

Розроблена автоматизована система «ThermoPro-5» використовується в навчальному процесі: із застосуванням розроблених модулів виконуються багато лабораторних робіт при вивченні дисципліни «Моделювання процесів і об'єктів енергетичного машинобудування», в курсовому та дипломному проектуванні.

У Додатку Б наведено перелік речовин, літературних джерел і рекомендованих діапазонів параметрів, які було використано в автоматизованій системі «ThermoPro-5».

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплексне дослідження теплофізичних властивостей конденсованих фаз метану та його похідних на основі поєднання теоретичних методів та комп'ютерного моделювання.

Основні результати та висновки дослідження полягають у наступному:

1. Розроблені теоретично обґрунтовані рівняння стану метану і його похідних, що враховують октуполь-октупольну взаємодію молекул. Для обліку цієї взаємодії в роботі були використані відомі в літературі строгі теоретичні вирази. Вони дозволили застосувати метод термодинамічної теорії збурень, який добре зарекомендував себе в теплофізичних дослідженнях конденсованих речовин. Ці рівняння стану мають вигляд залежності вільної енергії Гельмгольца (т.зв. канонічні рівняння стану). Використання такої форми рівнянь стану дає можливість застосувати їх не тільки для розрахунку термодинамічних функцій (молярного об'єму, ентальпії, ентропії, коефіцієнтів теплового розширення та ізотермічної стисливості, а також теплоємностей C_V і C_P), але і легко обчислювати хімічні потенціали і, відповідно, розраховувати параметри ліній переходу між різними фазами чистої речовини.

2. Показано, що отримане в роботі теоретично обґрунтоване рівняння стану дозволяє достатньо точно розрахувати властивості орієнтаційно розупорядкованих фаз кристалу CH_4 та його похідних CCl_4 та CF_4 , ґрунтуючись лише на відомих з літературних джерел значеннях параметрів потенціалу міжмолекулярної взаємодії Леннард-Джонса і експериментальних значеннях октупольних моментів молекул. Це дозволило уникнути застосування традиційного підходу, заснованого на апроксимації наявних експериментальних рvT-даних і підгонки параметрів емпіричних рівнянь стану, що дало можливість провести розрахунки в області, де дослідних даних недостатньо для застосування згаданих вище традиційних методів.

3. Використовуючи канонічні рівняння стану для твердої та рідкої фази метану була досліджена можливість визначити місце розташування його лінії плавлення на фазовій діаграмі. Результати розрахунків параметрів лінії плавлення метану добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання, отриманих декількома різними обчислювальними методами.

У той же час слід зазначити, що тут є певні розбіжності з наявними експериментальними даними. У зв'язку з цим при проведенні прикладних розрахунків термодинамічних функцій кристалічного метану для оцінки нижньої межі по тиску були використані наявні експериментальні дані.

4. Методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло проведені розрахунки термодинамічних функцій метану та його похідних в області, де відсутні надійні експериментальні дані. Ці розрахунки дозволили не тільки переконатися в надійності застосовуваних теоретично обґрунтованих рівнянь стану, але також дали можливість розширити область їх застосування. Так, було встановлено, що зміна типу кристалічної решітки CF_4 з гранецентрованої на моноклінну не впливає суттєво на величину термодинамічних функцій кристала, оскільки вони визначаються головним чином взаємодією найближчих молекул, розташування яких в цих типах кристалічних структур однакове.

5. З використанням сучасних інформаційних технологій розроблено алгоритмічне та програмне забезпечення вдосконаленої версії автоматизованої інформаційно-обчислювальної системи «ThermoPro-5» для розрахунку теплофізичних властивостей холодоагентів, яка здатна обчислювати термодинамічні властивості речовин в твердій і рідкій фазах, а також розраховувати термодинамічні властивості на лінії плавлення на базі новітніх високоточних рівнянь стану. В автоматизованій системі «ThermoPro-5» передбачена можливість розрахунку термодинамічних властивостей метану і його похідних за допомогою теоретично обґрунтованих рівнянь стану, побудованих в рамках термодинамічної теорії збурень, де в якості опорної

системи виступає система сферичних молекул, що взаємодіють за потенціалом Леннард-Джонса, а октуполь-октупольна взаємодія є збуренням.

6. З використанням розробленої автоматизованої системи прогнозовано поведінку термодинамічних властивостей метану та його похідних в однофазній області та на лінії плавлення. Були розраховані детальні таблиці термодинамічних функцій в широкому інтервалі тисків. Автоматизована система використовується також в навчальному процесі: із застосуванням розроблених програмних модулів виконуються лабораторні роботи при вивченні дисципліни «Моделювання процесів і об'єктів енергетичного машинобудування», а також в курсовому та дипломному проектуванні.

7. Зіставлення результатів розрахунків, що виконані в роботі, з наявними даними експерименту показує, що розроблені в дисертаційній роботі теоретично обґрунтовані рівняння стану можуть бути застосовані до інших холодоагентів, що мають структуру, подібну до метану.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kirillov, N.G. Analysis of Modern Natural Gas Liquefaction Technologies. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2004. Vol. 40, iss. 7-8. P. 401-406. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:CAPE.0000047655.67704.dc>
2. Лавренченко Г. К., Копытин А. В., Плесной А. В. Перспективные газогидратные технологии и сферы их эффективного использования. *Технические газы*. 2015. No. 4. С. 57-65. DOI: <https://doi.org/10.18198/j.ind.gases.2015.0790>
3. Stofan E. R., Elachi C., Lunine J. I. et al. The lakes of Titan. *Nature*. 2007. Vol. 445. P. 61–64. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05438>
4. Lorenzana H. E., Lipp M. J., Evans W. J., Hemmi N. Vibrational Spectroscopy at High Pressures in CF₄: Implications to the Phase Diagram. *Journal of Low Temperature Physics*. 2001. Vol. 122. No. 3/4. P. 279–290. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1004892616018>
5. Methane and Hydrogen for Energy Storage / R. Carriveau, D. S.-K. Ting (Eds.) // Institution of Engineering and Technology. – 2016. – 162 p. – ISBN-13: 978-1785611933. DOI: <http://dx.doi.org/10.1049/pbpo101e>
6. Фортов В. Е. Экстремальные состояния вещества на Земле и в космосе. *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179. № 6. С. 653–687.
7. Термодинамические свойства метана: ГСССД. Серия монографии / В. В. Сычев, А. А. Вассерман, В. Л. Загорученко, Л. Д. Козлов, Г. А. Спиридонов, В. А. Цымарный. М. : Издательство стандартов, 1979. 348 с.
8. Теплофизические свойства фреонов. Т. 2. Фреоны метанового ряда. Справочные данные / Алтунин В.В., Геллер В.З., Кремневская Е.А., Перельштейн И.И., Петров Е.К. Под ред. С.Л. Ривкина. М. : Изд-во стандартов, 1985. 264 с.
9. Жирифалько Л. А. Статистическая физика твердого тела. М. : Мир, 1973. 383 с.

10. Gruneisen E. Zustand der Stoffe. – Handb. Phys., 1926, 10, № 1 S. 22–43.
11. Шпильрайн Э. Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М. : Энергия, 1977. 246 с.
12. Бушман А. В., Фортов В. Е. Модели уравнения состояния вещества. *Успехи физических наук*. 1983. Т. 140, № 2. С. 177–232.
13. Setzmann U., Wagner W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range From the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1991. Vol. 20, No. 6. P. 1061–1155. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555898>
14. Трунин Р. Ф. Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн. *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171. № 4. С. 387–414. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0171.200104b.0387>
15. Фрейман Ю. А. Молекулярные криокристаллы под давлением. *Физика низких температур*. 1990. Т. 16, № 8. С. 955-1004.
16. Рабинович В. А., Вассерман А. А., Недоступ В. И., Векслер Л. С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М. : Издательство стандартов, 1976. 636 с.
17. Криокристаллы / Под ред. Веркина Б. И. и Приходько А. Ф. Киев : Наукова думка, 1983. 525 с.
18. Yakub L. N. Thermodynamics of solid Polymerized Nitrogen *Journal of Low Temperature Physics*. 2005. Vol. 139, № 5|6 . P. 783-789.
19. Марадудин А., Монролл Э., Вейс Дж. Динамическая теория кристаллических решеток в гармоническом приближении. М. : Мир, 1965. 384 с.
20. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М. : Физматлит, 1963. 312 с.
21. Базаров И. П. Статистическая теория кристаллического состояния. МГУ, 1972. 118 с.

22. Базаров И. П., Николаев П. Н. Теория кристалла с учетом коллективных колебаний. *Теоретическая и математическая физика*. 1977. Т. 31. № 1. С. 125–132.

23. Зубов В. И. Несимметризованные функции распределения и самосогласованная теория сильно ангармонических кристаллов. *Вестник Университета дружбы народов. Серия: математика, информатика, физика*. 2003. № 11. С. 119–141.

24. Плакида Н. М., Шиклош Т. Учет ангармонических эффектов высших порядков в кристаллах. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1968. Vol. 25. No. 1. P. 17–29. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf03159207>

25. Якуб Л. Н. Равновесные свойства простых ангармонических кристаллов : дисс. канд. физ.-мат. наук : 01.04.14 / Одесский гос. ун-т им. Мечникова. Одесса, 1979. 135 с.

26. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М. : Изд-во Гостехиздат, 1946. 120 с.

27. Щекатолина С. А., Якуб Л. Н. Метод разложения по малому параметру в статистической термодинамике кристалла. *Украинский физический журнал*. 1976. Т. 21. С. 536-542.

28. Yakub L. N., Yakub E. Absolute Helmholtz free energy of highly anharmonic crystals: Theory vs Monte Carlo. *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 136. P. 144508. <https://doi.org/10.1063/1.3702437>

29. Barker J. A. *Lattice Theories of the Liquid State*. New York : Pergamon Press, 1963. 133 p.

30. Hill T. *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. New York : McGraw-Hill, 1956. 465 p.

31. Mayer J. E., Mayer M. G. *Statistical Mechanics*. New York : John Wiley & Sons, 1940. 495 p.

32. Mayer J. E., Montroll E. Molecular Distribution. *The Journal of Chemical Physics*. 1941. Vol. 9. P. 2–16. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1750822>

33. Barker J. A., Henderson D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. *The Journal of Chemical Physics*. 1967. Vol. 47, No. 8. P. 2856–2861. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1712308>

34. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 54, No. 12. P. 5237–5247. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1674820>

35. Frenkel D. *Introduction to Monte Carlo Methods* / John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. 2004. Vol. 23. P. 29–60.

36. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* / 2nd ed. San Diego : Academic Press, 2002. 664 P. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7>

37. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., and Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*. 1953. Vol. 21, P. 1087–1092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699114>

38. Fermi E., Pasta P., Ulam S., Tsingou M. *Studies of Nonlinear Problems*. // Los Alamos Scientific Lab., Technical Report LA-1940, United States: N. p. 1955. DOI: 10.2172/4376203

39. Holt A. C., Hoover W.G., Gray S. G., Shortle D. R. Comparison of the lattice-dynamics and cell-model approximations with the Monte-Carlo thermodynamic properties. *Physica*. 1970. Vol. 49. No. 1. P. 61–76. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(70\)90199-0](https://doi.org/10.1016/0031-8914(70)90199-0)

40. Norman G. E., Filinov V. S. Investigations of phase transitions by a Monte Carlo method. *High Temp. USSR*. 1969. Vol. 7. P. 216–222.

41. Frenkel D., Ladd A. J. C. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 81. P. 3188–3193. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.448024>

42. Bruce D., Wilding N. B., Ackland G. J. Free Energy of Crystalline Solids: A Lattice-Switch Monte Carlo Method. *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 79. P. 3002–3005. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3002>
43. Van der Hoef M. A. Free energy of the Lennard-Jones solid. *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113, No. 18. P. 8142-8148. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1314342>
44. Ahmed A., Sadus R. J. Solid-liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 131. No. 17. P. 174504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3253686>
45. Mastny E. A., de Pablo J. J. Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential. *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. No. 10. P. 104504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2753149>
46. Hansen J. P., Verlet L. Phase Transitions in the Lennard-Jones System. *Physical Review*. 1969. Vol. 184. No. 1. P. 151–161. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.151>
47. Agrawal R., Kofke D. A. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system. *Molecular Physics*. 1995. Vol. 85. No. 1. P. 43–59. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268979500100921>
48. Vega C., Noya E. G. Revisiting the Frenkel-Ladd method to compute the free energy of solids: The Einstein molecule approach. *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. No. 15. P. 154113. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2790426>
49. Barroso M. A., Ferreira A. L. Solid–fluid coexistence of the Lennard–Jones system from absolute free energy calculations. *The Journal of Chemical Physics*. 2002. Vol. 116. No. 16. P. 7145–7150. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1464828>
50. Angioletti-Uberti S., Asta M., Finnis M. W., Lee P. D. Solid-liquid phase equilibria from free-energy perturbation calculations. *Physical Review B*. 2008. Vol. 78. No. 13. P. 134203. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.134203>
51. Pedersen U. R. Direct calculation of the solid-liquid Gibbs free energy

difference in a single equilibrium simulation. *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139. No. 10. P. 104102. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4818747>

52. Spanu L., Donadio D., Hohl D., Galli G. Theoretical Investigation of Methane Under Pressure. *The Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 130. No. 16. P. 164520. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3120487>

53. Buie M., Lebofsky L. A., Tedesco E. F. et al. Methane Map of Pluto from Mutual Event Observations. *Bulletin of the American Astronomical Society*. 1989. Vol. 21. P. 985–990.

54. Owen T. C., Roush T. L., Cruikshank D. P. et al. Surface Ices and the Atmospheric Composition of Pluto. *Science*. 1993. Vol. 261. No. 5122. P. 745–748. DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.261.5122.745>.

55. Quirico E., Schmitt B., Bini R. et al. Spectroscopy of some ices of astrophysical interest: SO₂, N₂ and N₂: CH₄ mixtures. *Planetary and Space Science*. 1996. Vol. 44. No. 9. P. 973–986. DOI: [10.1016/0032-0633\(96\)00006-2](https://doi.org/10.1016/0032-0633(96)00006-2).

56. Stewart J. W. Phase transitions and compressions of solid CH₄, CD₄ and O₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1960. Vol. 12. No. 2. P. 122–129. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90029-9)

57. Cheng V. M., Daniels W. B., Crawford R. K. Melting parameters of methane and nitrogen from 0 to 10 kbar. *Physical Review B*. 1975. Vol. 11. No. 10. P. 3972–3975. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.3972>

58. Crawford R. K., Daniels W. B., Cheng V. M. Melting and the relation to molecular orientations in the fluid and solid phase of N₂ and CH₄. *Physical Review A*. 1975. Vol. 12. No. 4. P. 1690–1696. DOI: <https://doi.org/10.1103/physreva.12.1690>

59. Kirichek O., Church A. J., Thomas M. G., Cowdery D., Higgins S. D., Dudman M. P., Bowden Z. A. Adhesion, plasticity and other peculiar properties of solid methane. *Cryogenics*. 2012. Vol. 52. No. 7-9. P. 325–330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2012.02.001>

60. Прохвятилов А. И., Исакина А. П. Параметры решётки, коэффициенты теплового расширения и плотность вакансий в твердом CH_4 . *Физика низких температур*. 1983. Т. 9. № 4. С. 419–428.

61. Крупский И. Н., Прохвятилов А. И., Гасан В. М. Экспериментальное наблюдение второго фазового перехода в твердом метане. *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т. 17. Вып. 11. С. 605–607.

62. Medina F. D., Daniels W. B. Raman spectrum of phase III of solid CH_4 in the lattice and intramolecular regions. *The Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 70. No. 6. P. 2688-2694. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.437854>

63. Hazen, R. M., Mao, H. K., Finger, L. W., and Bell, P. M. Structure and Compression of Crystalline Methane at High Pressure and Room Temperature. *Applied Physics Letters*. 1980. Vol. 37. No. 3. P. 288–289. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.91909>

64. Клименко, Н.А., Гальцов, Н.Н., Прохвятилов, А.И. Структура высокотемпературной фазы тетрафторметана CF_4 . *Физика низких температур*. 2008. Т. 34. № 11. С. 1212-1219.

65. Прохвятилов А. И., Гальцов Н. Н., Клименко Н. А., Стржемечный М. А. Структура твердых фаз SiH_4 . *Физика низких температур*. 2008. Т. 34. № 2. С. 185–196.

66. Sasaki S., Ikeda Y., Shimizu H. High-Pressure Raman Study of Carbon Tetrafluoride up to 8 GPa. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1991. Vol. 60. No. 5. P. 1560–1564. DOI: <https://doi.org/10.1143/jpsj.60.1560>

67. Yagi T., Suzuki H. Melting Curve of Methane to 4.8 GPa determined by the Ruby Pressure-Temperature Marker. *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*. 1990. Vol. 66. No. 9. P. 167–172. DOI: <https://doi.org/10.2183/pjab.66.167>

68. Abramson E. H. Melting Curves of Argon and Methane. *High Pressure Research*. 2011. Vol. 31, No. 4. P. 549–554 DOI: <https://doi.org/10.1080/08957959.2011.629617>

69. Bini R., Pratesi G. High-pressure infrared study of solid methane: Phase diagram up to 30 GPa. *Physical Review B*. 1997. Vol. 55. No. 22. P. 14800–14809. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14800>

70. Greer S. C., Meyer L. CF₄: Crystal Structure and Solid Phase Diagram with Ar. *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol. 51. No. 10. P. 4583–4586. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1671830>

71. Fournier R. P., Savoie R., Bessette F., Cabana A. Vibrational Spectra of Liquid and Crystalline CF₄. *The Journal of Chemical Physics*. 1968. Vol. 49. No. 3. P. 1159–1164. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1670204>

72. Bol'shutkin D. N., Gasan V. M., Prokhvatilov A. I., Erenburg A. I. The Crystal Structure of α -CF₄. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1972. Vol.28. No. 12. P. 3542–3547. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567740872008325>

73. Bagatskii M. I., Manzhelii V. G., Popov V. A. The Heat Capacity of Solid CF₄. *Physica Status Solidi (b)*. 1970, Vol. 37. No. 1. P. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19700370108>

74. Enokido H., Shinoda T., Mashiko Y. Thermodynamic Properties of Carbon Tetrafluoride from 4°K to Its Melting Point. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1969. Vol. 42. No. 12. P. 3415–3421. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.3415>

75. Terry M. J., Lynch J. T., Bunclark M., Mansell K. R., Staveley L. A. K. The densities of liquid argon, krypton xenon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide methane, and carbon tetrafluoride along the orthobaric liquid curve. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1969. Vol. 1. No. 4, P. 413–424. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90072-x](https://doi.org/10.1016/0021-9614(69)90072-x)

76. Bridgman P. W. Change of Phase under Pressure. I. The Phase Diagrams of Eleven Substances with Especial Reference to the Melting Curve. *Physical Review*. 1914. Vol. 3. No. 3. P. 153–203. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrev.3.153>

77. Ross R. G., Andersson P. Thermal conductivity and phase diagram of CCl_4 under pressure. *Molecular Physics*. 1978. Vol. 36. No. 1. P. 39–47. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977800101381>.

78. Bean V. E., Wood S. D. The dual melting curves and metastability of carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*. 1980. Vol. 72. No. 11. P. 5838–5841. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.439107>

79. Yurtseven H., Kavruk D. Calculation of the Molar Volume in the Solid and Liquid Phases of CCl_4 *Modern Physics Letters B*. 2010. Vol. 24, No. 1. P. 75–80. DOI: <https://doi.org/10.1142/s0217984910022184>

80. Konstantinov V. A., Manzhelii V. G., Smirnov S. A. Isochoric Thermal Conductivity and Thermal Pressure of Solid CCl_4 . *Physica status solidi (b)*. 1991. Vol. 163. No. 2. P. 369 – 374. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221630206>

81. Угольников А. П., Якуб Л. Н. Р-Т-зависимость и изменение свойств простейших молекулярных кристаллов на линии плавления. *Расплавы*. 1990. № 4. С. 59–64.

82. Isnard P., Robert D., and Galatry L. On the determination of the intermolecular potential between a tetrahedral molecule and an atom or a linear or a tetrahedral molecule—application to CH_4 molecule. *Molecular Physics*. 1976. Vol. 31, No. 6. P. 1789–1811. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977600101421>

83. Gubbins K. E., Grey C. G. Perturbation theory for the angular pair correlation function of molecular fluid. *Molecular Physics*. 1972. Vol. 23. No. 1. P. 187–191. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268977200100171>.

84. Yakub L. Theoretical Equation of State for Highly Anharmonic Solids. *International Journal of Thermophysics*. 2013. Vol. 35. No. 9–10. P. 1957–1965. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-012-1381-z>.

85. Якуб Л. Н. Каноническое уравнение состояния и термодинамические свойства отвердевших инертных газов. *Холодильная техника и технология*. 2013. № 3 (143). С. 30–33.

86. Misra R. D., Born M. On the stability of crystal lattices. II. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1940. Vol. 36. No. 02. P. 173–182. DOI: <https://doi.org/10.1017/s030500410001714x>

87. NIST Chemistry Web Book. (2018, Березень 20). Methane. Взято з: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>

88. Yakub L. N., Bodiul O. S. Low-temperature equation of state of solid methane. *Холодильна техніка та технологія*. 2016. Т. 52. № 1. С. 80–85. DOI: [10.21691/ret.v52i1.46](https://doi.org/10.21691/ret.v52i1.46)

89. Якуб Л. Н., Бодюл Е. С. Термодинамические свойства метана при высоких давлениях. *Технические газы*. 2016. Т. 16, № 2. С. 54–89. DOI: <https://doi.org/10.18198/j.ind.gases.2016.0818>

90. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р., Якуб Е. С. Свойства переноса реальных газов. К. : Вища школа, 1976. 151 с.

91. Stogryn D. E., Stogryn A. P. Molecular Multipole Moments. *Molecular Physics*. 1966. Vol. 11. No. 4. P. 371–393. doi:10.1080/00268976600101201

92. Greer S. C., Meyer L. The crystal structure and thermal expansion of solid methane. *Zeit. f. Angew. Physik*. 1969. Vol. 27. P. 198–199

93. Толкачев А. М., Манжелий В. Г. Плотность отвердевших газов. *Физика твердого тела*. 1965. № 7. С. 2125–2128.

94. Прохвятилов А. И., Гасан В. М., Эренбург А. И. Структура и тепловое расширение метанов. *Физика конденсированного состояния*. Харьков. 1970. № 17. С. 135–153.

95. Manzhelii V. G. Tolkachev A. M., Gavrillko V. G. Thermal expansion of solid CH₄ and CD₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969. Vol. 30. No. 8. P. 2759–2763.

96. Kolafa J., Nezbeda I. The Lennard-Jones fluid: an accurate analytic and theoretically-based equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 1994. Vol. 100. No. 1. DOI: [10.1016/0378-3812\(94\)80001-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80001-4)

97. Yakub L. N., Bodiul O. S. Melting Line Parameters and Thermodynamic Properties of Methane at High Pressures. *Journal of Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 187. № 1. P. 33–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10909-016-1721-7>

98. Yagi T., Suzuki H. Melting curve of methane to 4.8 GPa determined by the ruby pressure-temperature marker. *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*. 1990. Vol. 66. No. 9. P. 167–172. DOI: <https://doi.org/10.2183/pjab.66.167>doi:10.2183/pjab.66.167

99. Grace J., Kennedy G. The melting curve of five gases to 30 kb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1967. Vol. 28. No. 6. P. 977–982. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90214-4)

100. Stryland J. C., Crawford J. E., Mastoor M. A. Melting Temperatures of Krypton, Xenon, and Methane at Pressures up to 3000 atm. *Canadian Journal of Physics*. 1960. Vol. 38. No. 11. P. 1546–1547. DOI: <https://doi.org/10.1139/p60-155>.

101. Fitch A. N., Cockcroft J. K. The Structure of Solid Carbon Tetrafluoride. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1993. Vol. 203. No. 1. P. 29–39. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1993.203.part-1.29>

102. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. URL : <http://www.jmol.org/>

103. Sansonnens L., Bondkowski J., Mousel S., Schmitt J. P. M., Cassagne V. Development of a numerical simulation tool to study uniformity of large area PECVD film processing. *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 427. No, 1-2. P. 21–26. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)01175-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)01175-6)

104. Бодюл Е. С. Автоматизированная система для определения теплофизических свойств технических веществ. *Холодильная техника и технология*. 2017. Т. 53. вып. 5. С. 63–67. DOI: <https://doi.org/10.15673/ret.v53i5.857>

105. Vij J. K. Far infrared spectra of the tetrahydrocarbons CBr₄ and CCl₄. *The Journal of Chemical Physics*. 1987. Vol. 87. No, 6. P. 3357–3359. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.453031>

106. Кожин В. М. *Кристаллография*. Т. 14. 1969. 732 с.
107. Vasserman A. A., Slynko A. G., Bodyul S. V., Gondarenko Yu. V., Bodyul E. S. A Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids. *International Journal of Thermophysics*. 2001. Vol. 22. No. 2. P. 477–485. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1010774831521>
108. Vasserman A. A., Bodyul S. V., Bodyul E. S. The Automated System for Calculating Thermophysical Properties of Fluids and Thermal Processes of Cryogenic Plants. *Proc. of Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. International Journal of Thermophysics*. 2004. Vol. 25. No. 2. P. 371–377. DOI: <https://doi.org/10.1023/b:ijot.0000028474.99046.60>
109. Lemmon E. W., Huber M. L., McLinden M. O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg. 2013.
110. Jacobsen R., Penoncello S., Lemmon E. *Thermodynamic Properties of Cryogenic Fluids (The International Cryogenics Monograph Series)*. New York and London : Plenum Press, 1997. 312 p.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1798-0>
111. Span R., Lemmon E., Jacobsen R., Wagner W., Yokozeki A. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures From 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000. Vol. 29. No. 6. P. 1361–1433. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1349047>
112. Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1999. Vol. 28. No. 3. P. 779–850. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.556037>
113. Span R., Wagner W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region From the Triple-point Temperature to 1100 K at Pressures

up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1996. Vol. 25. No. 6. P. 1509–1596. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555991>

114. Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulations 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2002. Vol. 31. No. 2. P. 387–535. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1461829>

115. Smukala J., Span R., Wagner W. New Equation of State for Ethylene Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 450 K at Pressures up to 300 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000. Vol. 29. No. 5. P. 1053–1121. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1329318>

116. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник / В. Н. Зубарев, А. Д. Козлов, В. М. Кузнецов и др. М. : Энергоатомиздат, 1989. 232 с.

117. Lemmon E., Span R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2006. Vol. 51, No. 3. P. 785–850. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc050186n>

118. Tillner-Roth R., Harms-Watzenberg F., Baehr H. Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak. *DKV-Tagungsbericht*. 1993. Vol. 20. P. 167–181.

119. Bücker D., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2006. Vol. 35. No. 2. P. 929–1019. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1901687>

120. Leachman J., Jacobsen R., Penoncello S., Lemmon E. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2009. Vol. 38. No. 3. P. 721–748. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3160306>

121. Lemmon E., Jacobsen R., Penoncello S., Friend D. Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at

Pressures to 2000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000. Vol. 29. No. 3. P. 331–385. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1285884>

122. McCarty R.D., Arp V. D. A New Wide Range Equation of State for Helium. *Advances in Cryogenic Engineering*. 1990. Vol. 35. P. 1465-1475.

123. Kunz O., Wagner W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2012. Vol. 57. No. 11. P. 3032–3091. DOI: 10.1021/je300655b

124. Richardson I., Leachman J., Lemmon E. Fundamental Equation of State for Deuterium. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2014. Vol. 43. No. 1. P. 013103-1–013103-13. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4864752>

125. Wu J., Zhou Y., Lemmon E. An Equation of State for the Thermodynamic Properties of Dimethyl Ether. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2011. Vol. 40. No. 2. P. 023104-1–023104-16. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3582533>

126. Schmidt R., Wagner W. A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen. *Fluid Phase Equilibria*. 1985. Vol. 19. No. 3. P. 175–200. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)87016-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87016-3)

127. Šifner O., Klomfar J. Thermodynamic Properties of Xenon from the Triple Point to 800 K with Pressures up to 350 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1994. Vol. 23. No. 1. P. 63–152. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555956>

128. Katti R., Jacobsen R, Stewart R., Jahangiri M. Thermodynamic Properties for Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 MPa. *Advances in Cryogenic Engineering*. 1986. No. 31. P. 1189–1197. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2213-9_132

129. Thol M., Rutkai G., Köster A., Kortmann M., Span R., Vrabec J. Fundamental Equation of State for Ethylene Oxide Based on a Hybrid Dataset.

Chemical Engineering Science. 2015. Vol. 121. P. 87–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.051>

130. Lemmon E., McLinden M., Wagner W. Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures From the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2009. Vol. 54. No. 12. P. 3141–3180. DOI: <https://doi.org/10.1021/je900217v>

131. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An International Standard Equation of State for Difluoromethane (R-32) for Temperatures from the Triple Point at 136.34 K to 435 K and Pressures up to 70 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1997. Vol. 26. No. 6. P. 1273–1328. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.556002>

132. Guder C., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF₆) for Temperatures from the Melting Line to 625K and Pressures up to 150MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2009. Vol. 38. No. 1. P. 33–94. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3037344>

133. Bücken D., Wagner W. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures From the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2006. Vol. 35. No. 1. P. 205–266. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1859286>

134. Schroeder J. A., Penoncello S., Schroeder J. S. A Fundamental Equation of State for Ethanol. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2014. Vol. 43. No. 4. P. 043102 1–43. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4895394>

135. Mondejar M., McLinden M., Lemmon E. Thermodynamic Properties of trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)): Vapor Pressure, (p , ρ , T) Behavior, and Speed of Sound Measurements, and Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2015. Vol. 54. No. 12. P. 3141–3180. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00348>

136. Richter M., McLinden M., Lemmon E. Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor Pressure and p - ρ - T Measurements

and an Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. Vol. 56. No. 7. P. 3254-3264. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc200369m>

137. Thol M., Lemmon E. Equation of State for the Thermodynamic Properties of trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene [R-1234ze(E)]. *International Journal of Thermophysics*. 2016. Vol. 37. No. 3. P. 1–16. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10765-016-2040-6>.

138. Lemmon E., Jacobsen R. A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State with Application to Pentafluoroethane (HFC-125). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005. Vol, 34. No. 1. P. 69–108. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1797813>

139. Tillner-Roth R., Baehr H. An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1994. Vol. 23. No. 5. P. 657–729. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555958>

140. Lemmon E., Jacobsen R. An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) for Temperatures From 161 to 450 K and Pressures to 50 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2000. Vol. 29. No. 4. P. 521–552. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1318909>

141. Outcalt S., McLinden M. A Modified Benedict–Webb–Rubin Equation of State for the Thermodynamic Properties of R152a (1,1-difluoroethane). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1996. Vol. 25. No. 2. P. 605–636. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555979>

ДОДАТОК А

Таблиці розрахункових значень термодинамічних функцій
в залежності від температури і тиску

Позначення та розмірності табличних величин

T – абсолютна температура, К;

p – тиск, МПа;

v – молярний об'єм, см³/моль;

h – ентальпія, кДж/моль;

s – ентропія, Дж/(моль·К);

α_p – коефіцієнт теплового розширення, 1/кК;

β_T – коефіцієнт ізотермічної стисливості, 1/ГПа;

c_p – ізобарна теплоємність, Дж/(моль·К).

Таблиця А.1 – Термодинамічні властивості твердого метану CH_4

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
T = 100 K						
38	33,54	1,51	2,23	1,456	0,7371	32,306
50	33,24	1,87	1,648	1,349	0,6783	32,350
100	32,27	3,31	-0,304	1,063	0,5207	32,539
200	30,91	6,18	-3,152	0,778	0,3649	32,908
400	29,17	11,79	-6,997	0,540	0,2362	33,535
600	28,00	17,22	-9,736	0,430	0,1776	34,059
800	27,12	22,51	-11,910	0,364	0,1435	34,517
1000	26,42	27,68	-13,733	0,320	0,1210	34,930
1500	25,10	40,18	-17,362	0,251	0,0877	35,834
2000	24,14	52,19	-20,187	0,211	0,0693	36,619
2500	23,39	63,83	-22,515	0,183	0,0575	37,331
3000	22,78	75,17	-24,497	0,162	0,0493	37,990
3500	22,26	86,25	-26,219	0,145	0,0432	38,610
4000	21,81	97,11	-27,735	0,131	0,0385	39,199
4500	21,41	107,78	-29,082	0,119	0,0348	39,765
5000	21,06	118,28	-30,287	0,108	0,0317	40,310
6000	20,46	138,82	-32,346	0,091	0,0270	41,353
7000	19,95	158,84	-34,022	0,076	0,0235	42,346
8000	19,51	178,42	-35,387	0,063	0,0209	43,301
9000	19,13	197,62	-36,491	0,052	0,0188	44,225
10000	18,79	216,49	-37,371	0,041	0,0171	45,124
T = 110 K						
81	33,1	3,15	4,204	1,241	0,6288	32,168
100	32,63	3,71	3,454	1,130	0,5672	32,224
200	31,15	6,56	0,450	0,802	0,3852	32,532
400	29,32	12,16	-3,486	0,544	0,2438	33,103
600	28,12	17,59	-6,243	0,428	0,1818	33,597
800	27,22	22,88	-8,412	0,361	0,1462	34,035
1000	26,50	28,05	-10,223	0,316	0,1175	34,475
1500	25,16	40,55	-13,806	0,247	0,0887	35,320
2000	24,19	52,57	-16,581	0,206	0,0700	36,099
2500	23,43	64,22	-18,859	0,178	0,0580	36,807
3000	22,81	75,56	-20,793	0,157	0,0497	37,466
3500	22,29	86,65	-22,467	0,140	0,0435	38,088
4000	21,84	97,51	-23,937	0,127	0,0388	38,680
4500	21,44	108,18	-25,240	0,115	0,0350	39,248
5000	21,08	118,68	-26,401	0,104	0,0319	39,796
6000	20,47	139,23	-28,375	0,086	0,0272	40,843
7000	19,96	159,26	-29,969	0,072	0,0237	41,841
8000	19,52	178,86	-31,254	0,059	0,0210	42,798
9000	19,14	198,06	-32,279	0,047	0,0189	43,724

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
10000	18,79	216,94	-33,081	0,037	0,0172	44,623
T = 120 K						
127	32,51	4,86	5,961	1,074	0,5437	32,041
200	31,41	6,94	3,760	0,831	0,4079	32,222
400	29,48	12,52	-0,290	0,549	0,2520	32,733
600	28,24	17,96	-3,073	0,428	0,1861	33,199
800	27,32	23,25	-5,245	0,359	0,1489	33,623
1000	26,59	28,42	-7,046	0,313	0,1248	34,015
1500	25,22	40,92	-10,593	0,243	0,0898	34,896
2000	24,24	52,94	-13,324	0,202	0,0706	35,680
2500	23,48	64,60	-15,558	0,174	0,0585	36,401
3000	22,85	75,94	-17,447	0,153	0,0501	37,074
3500	22,32	87,03	-19,078	0,136	0,0438	37,711
4000	21,86	97,91	-20,506	0,123	0,0390	38,320
4500	21,46	108,58	-21,768	0,111	0,0352	38,905
5000	21,11	119,09	-22,889	0,100	0,0321	39,470
6000	20,49	139,64	-24,785	0,083	0,0273	40,551
7000	19,98	159,68	-26,302	0,068	0,0238	41,580
8000	19,53	179,29	-27,513	0,055	0,0211	42,568
9000	19,15	198,50	-28,465	0,044	0,0190	43,523
10000	18,80	217,38	-29,195	0,033	0,0173	44,450
T = 130 K						
175	32,03	6,63	7,544	0,942	0,4756	31,921
200	31,68	7,32	6,834	0,867	0,4335	31,969
400	29,65	12,89	2,648	0,557	0,2606	32,413
600	28,36	18,32	-0,171	0,430	0,1906	32,851
800	27,42	23,61	-2,349	0,357	0,1518	33,262
1000	26,67	28,78	-4,146	0,310	0,1268	33,647
1500	25,28	41,29	-7,662	0,239	0,0908	34,530
2000	24,29	53,31	-10,354	0,198	0,0713	35,327
2500	23,52	64,97	-12,546	0,170	0,0590	36,066
3000	22,88	76,32	-14,394	0,149	0,0504	36,761
3500	22,35	87,42	-15,985	0,133	0,0441	37,421
4000	21,89	98,30	-17,374	0,119	0,0393	38,053
4500	21,49	108,98	-18,596	0,107	0,0354	38,661
5000	21,13	119,49	-19,679	0,097	0,0323	39,250
6000	20,51	140,05	-21,500	0,079	0,0275	40,379
7000	19,99	160,10	-22,946	0,064	0,0239	41,454
8000	19,54	179,71	-24,085	0,051	0,0212	42,487
9000	19,15	198,94	-24,967	0,040	0,0191	43,485
10000	18,81	217,83	-25,628	0,030	0,0174	44,454

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
$T = 140 \text{ K}$						
227	31,58	8,46	8,981	0,835	0,4203	31,809
400	29,81	13,26	5,371	0,567	0,2698	32,136
600	28,48	18,68	2,508	0,432	0,1953	32,545
800	27,51	23,97	0,318	0,357	0,1546	32,941
1000	26,75	29,14	-1,478	0,308	0,1287	33,321
1500	25,34	41,65	-4,969	0,236	0,0918	34,205
2000	24,34	53,68	-7,625	0,195	0,0720	35,016
2500	23,56	65,35	-9,779	0,167	0,0595	35,775
3000	22,92	76,70	-11,588	0,146	0,0508	36,492
3500	22,38	87,81	-13,140	0,129	0,0444	37,176
4000	21,92	98,69	-14,491	0,115	0,0395	37,833
4500	21,51	109,37	-15,676	0,103	0,0356	38,467
5000	21,15	119,89	-16,722	0,093	0,0325	39,081
6000	20,52	140,46	-18,471	0,075	0,0276	40,261
7000	20,00	160,52	-19,846	0,061	0,0241	41,387
8000	19,55	180,14	-20,916	0,048	0,0214	42,469
9000	19,16	199,38	-21,730	0,036	0,0192	43,516
10000	18,81	218,27	-22,323	0,026	0,0175	44,532
$T = 150 \text{ K}$						
281	31,16	10,34	10,296	0,747	0,3747	31,705
400	29,99	13,63	7,914	0,578	0,2798	31,900
600	28,61	19,04	4,998	0,435	0,2002	32,275
800	27,61	24,33	2,792	0,357	0,1576	32,655
1000	26,83	29,50	0,994	0,307	0,1308	33,027
1500	25,40	42,01	-2,477	0,233	0,0929	33,910
2000	24,38	54,05	-5,101	0,192	0,0726	34,732
2500	23,59	65,72	-7,219	0,163	0,0599	35,507
3000	22,95	77,08	-8,991	0,142	0,0512	36,243
3500	22,41	88,19	-10,507	0,126	0,0447	36,949
4000	21,94	99,07	-11,821	0,112	0,0398	37,628
4500	21,53	109,76	-12,970	0,100	0,0359	38,285
5000	21,17	120,28	-13,980	0,090	0,0327	38,923
6000	20,54	140,87	-15,659	0,072	0,0278	40,150
7000	20,01	160,94	-16,966	0,057	0,0242	41,323
8000	19,56	180,57	-17,968	0,044	0,0215	42,451
9000	19,17	199,81	-18,716	0,033	0,0193	43,543

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
10000	18,82	218,72	-19,242	0,023	0,0176	44,604
T = 160 K						
337	30,76	12,28	11,508	0,674	0,3367	31,614
400	30,16	14,00	10,305	0,592	0,2905	31,702
600	28,73	19,40	7,326	0,439	0,2053	32,040
800	27,71	24,68	5,099	0,358	0,1607	32,401
1000	26,92	29,85	3,297	0,306	0,1329	32,763
1500	25,46	42,37	-0,160	0,231	0,0939	33,638
2000	24,43	54,41	-2,755	0,189	0,0733	34,465
2500	23,63	66,08	-4,840	0,160	0,0604	35,250
3000	22,98	77,45	-6,577	0,139	0,0515	36,000
3500	22,44	88,57	-8,057	0,122	0,0450	36,721
4000	21,97	99,46	-9,336	0,108	0,0400	37,417
4500	21,55	110,16	-10,451	0,097	0,0361	38,092
5000	21,18	120,68	-11,427	0,086	0,0329	38,747
6000	20,55	141,28	-13,038	0,069	0,0280	40,011
7000	20,02	161,36	-14,278	0,054	0,0244	41,221
8000	19,57	180,99	-15,215	0,041	0,0216	42,387
9000	19,17	200,25	-15,897	0,030	0,0194	43,515
10000	18,82	219,17	-16,358	0,019	0,0177	44,612
T = 170 K						
397	30,38	14,28	12,631	0,613	0,3046	31,537
400	30,34	14,37	12,566	0,608	0,3022	31,542
600	28,86	19,76	9,516	0,444	0,2108	31,838
800	27,81	25,04	7,262	0,359	0,1639	32,178
1000	27,00	30,21	5,452	0,305	0,1351	32,526
1500	25,52	42,73	2,006	0,229	0,0950	33,385
2000	24,48	54,77	-0,564	0,186	0,0740	34,208
2500	23,67	66,45	-2,618	0,157	0,0609	34,995
3000	23,01	77,83	-4,323	0,136	0,0519	35,750
3500	22,46	88,94	-5,770	0,119	0,0453	36,479
4000	21,99	99,84	-7,016	0,105	0,0403	37,183
4500	21,57	110,54	-8,097	0,094	0,0363	37,867
5000	21,20	121,07	-9,041	0,083	0,0331	38,533
6000	20,57	141,68	-10,587	0,065	0,0281	39,818
7000	20,03	161,77	-11,762	0,051	0,0245	41,051
8000	19,58	181,42	-12,636	0,038	0,0217	42,240
9000	19,18	200,69	-13,255	0,026	0,0195	43,392
10000	18,82	219,61	-13,653	0,016	0,0178	44,512
T = 180 K						
458	30,01	16,32	13,677	0,560	0,2773	31,478
600	28,99	20,12	11,584	0,450	0,2165	31,670

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
800	27,91	25,40	9,300	0,361	0,1673	31,985
1000	27,08	30,56	7,479	0,306	0,1373	32,316
1500	25,58	43,08	4,037	0,227	0,0961	33,150
2000	24,52	55,13	1,490	0,183	0,0747	33,959
2500	23,71	66,82	-0,537	0,154	0,0614	34,737
3000	23,05	78,19	-2,212	0,133	0,0523	35,487
3500	22,49	89,32	-3,629	0,116	0,0456	36,213
4000	22,01	100,22	-4,843	0,102	0,0405	36,916
4500	21,59	110,93	-5,893	0,091	0,0365	37,599
5000	21,22	121,46	-6,806	0,080	0,0333	38,266
6000	20,58	142,08	-8,290	0,062	0,0283	39,553
7000	20,04	162,18	-9,404	0,048	0,0246	40,790
8000	19,58	181,84	-10,217	0,035	0,0219	41,985
9000	19,18	201,12	-10,775	0,023	0,0197	43,143
10000	18,83	220,06	-11,113	0,013	0,0179	44,270
T = 190 K						
522	29,67	18,41	14,657	0,514	0,2537	31,439
600	29,12	20,49	13,549	0,458	0,2226	31,534
800	28,01	25,75	11,228	0,364	0,1707	31,821
1000	27,16	30,92	9,392	0,306	0,1396	32,133
1500	25,64	43,44	5,951	0,225	0,0972	32,931
2000	24,57	55,49	3,421	0,181	0,0754	33,715
2500	23,74	67,18	1,419	0,152	0,0619	34,473
3000	23,08	78,56	-0,229	0,131	0,0527	35,206
3500	22,52	89,69	-1,617	0,114	0,0459	35,917
4000	22,03	100,60	-2,803	0,100	0,0408	36,607
4500	21,61	111,31	-3,825	0,088	0,0367	37,279
5000	21,24	121,85	-4,708	0,077	0,0335	37,934
6000	20,59	142,48	-6,135	0,060	0,0284	39,202
7000	20,05	162,59	-7,192	0,045	0,0248	40,422
8000	19,59	182,26	-7,948	0,032	0,0220	41,601
9000	19,19	201,55	-8,448	0,020	0,0198	42,746
10000	18,83	220,50	-8,728	0,009	0,0180	43,860
T = 200 K						
589	29,33	20,55	15,579	0,474	0,2333	31,419
600	29,26	20,85	15,422	0,466	0,2290	31,432
800	28,12	26,11	13,061	0,367	0,1744	31,688
1000	27,25	31,27	11,207	0,307	0,1419	31,976
1500	25,69	43,79	7,759	0,224	0,0984	32,729
2000	24,61	55,85	5,243	0,179	0,0761	33,475
2500	23,78	67,54	3,262	0,150	0,0624	34,201
3000	23,11	78,93	1,638	0,128	0,0530	34,905

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
3500	22,54	90,06	0,275	0,111	0,0462	35,588
4000	22,06	100,97	-0,885	0,097	0,0411	36,252
4500	21,63	111,69	-1,881	0,085	0,0370	36,899
5000	21,25	122,24	-2,738	0,075	0,0337	37,531
6000	20,60	142,88	-4,112	0,057	0,0286	38,756
7000	20,06	163,00	-5,116	0,042	0,0249	39,935
8000	19,60	182,68	-5,819	0,029	0,0221	41,075
9000	19,19	201,98	-6,266	0,017	0,0199	42,183
10000	18,83	220,93	-6,492	0,007	0,0181	43,263
T = 210 K						
657	29,02	22,74	16,450	0,439	0,2155	31,420
800	28,22	26,47	14,808	0,371	0,1782	31,586
1000	27,33	31,63	12,933	0,309	0,1444	31,848
1500	25,75	44,14	9,474	0,224	0,0995	32,544
2000	24,65	56,20	6,967	0,178	0,0768	33,241
2500	23,81	67,89	5,003	0,148	0,0629	33,921
3000	23,14	79,29	3,399	0,126	0,0534	34,582
3500	22,57	90,42	2,058	0,109	0,0465	35,224
4000	22,08	101,34	0,920	0,095	0,0413	35,849
4500	21,65	112,07	-0,052	0,083	0,0372	36,458
5000	21,27	122,62	-0,886	0,073	0,0339	37,054
6000	20,62	143,27	-2,213	0,055	0,0288	38,208
7000	20,07	163,40	-3,170	0,040	0,0251	39,321
8000	19,60	183,09	-3,824	0,027	0,0222	40,398
9000	19,19	202,39	-4,223	0,015	0,0200	41,445
10000	18,83	221,36	-4,399	0,004	0,0182	42,467
T = 220 K						
729	28,71	24,97	17,277	0,408	0,1998	31,440
800	28,32	26,83	16,480	0,376	0,1822	31,515
1000	27,42	31,98	14,581	0,311	0,1469	31,747
1500	25,81	44,49	11,104	0,223	0,1007	32,377
2000	24,70	56,55	8,603	0,177	0,0775	33,012
2500	23,85	68,25	6,651	0,147	0,0634	33,633
3000	23,16	79,64	5,063	0,125	0,0538	34,237
3500	22,59	90,79	3,740	0,107	0,0469	34,824
4000	22,10	101,71	2,622	0,093	0,0416	35,396
4500	21,67	112,44	1,669	0,081	0,0374	35,954
5000	21,28	122,99	0,855	0,071	0,0340	36,499
6000	20,63	143,65	-0,431	0,053	0,0289	37,557
7000	20,08	163,79	-1,346	0,038	0,0252	38,577
8000	19,61	183,49	-1,958	0,024	0,0223	39,565

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
9000	19,20	202,80	-2,314	0,012	0,0201	40,526
10000	18,83	221,78	-2,446	0,002	0,0183	41,464
T = 230 K						
802	28,42	27,24	18,066	0,380	0,1859	31,476
1000	27,50	32,34	16,160	0,313	0,1496	31,675
1500	25,87	44,84	12,659	0,223	0,1019	32,228
2000	24,74	56,90	10,158	0,176	0,0782	32,790
2500	23,88	68,60	8,215	0,146	0,0639	33,339
3000	23,19	80,00	6,639	0,123	0,0542	33,872
3500	22,61	91,14	5,330	0,106	0,0472	34,391
4000	22,12	102,07	4,227	0,092	0,0418	34,895
4500	21,68	112,80	3,290	0,080	0,0376	35,388
5000	21,30	123,36	2,493	0,069	0,0342	35,869
6000	20,64	144,02	1,240	0,051	0,0291	36,802
7000	20,09	164,17	0,360	0,036	0,0253	37,702
8000	19,61	183,88	-0,216	0,022	0,0225	38,574
9000	19,20	203,20	-0,535	0,014	0,0202	39,423
10000	18,83	222,19	-0,629	0,011	0,0184	40,252
T = 240 K						
878	28,14	29,56	18,819	0,356	0,1735	31,526
1000	27,59	32,69	17,677	0,317	0,1523	31,631
1500	25,93	45,19	14,146	0,224	0,1032	32,100
2000	24,79	57,25	11,640	0,176	0,0790	32,576
2500	23,92	68,95	9,701	0,145	0,0644	33,039
3000	23,22	80,35	8,133	0,122	0,0546	33,489
3500	22,64	91,50	6,834	0,105	0,0475	33,925
4000	22,14	102,42	5,742	0,091	0,0421	34,349
4500	21,70	113,16	4,817	0,078	0,0379	34,762
5000	21,31	123,72	4,032	0,068	0,0344	35,165
6000	20,65	144,39	2,806	0,050	0,0292	35,947
7000	20,09	164,55	1,953	0,034	0,0255	36,700
8000	19,62	184,26	1,406	0,021	0,0226	37,429
9000	19,20	203,59	1,118	0,009	0,0203	38,140
10000	18,83	222,59	1,055	0,002	0,0185	38,834
T = 250 K						
956	27,87	31,92	19,541	0,334	0,1624	31,585
1000	27,68	33,05	19,138	0,320	0,1551	31,616
1500	25,98	45,54	15,572	0,225	0,1044	31,993
2000	24,83	57,60	13,057	0,176	0,0797	32,372
2500	23,95	69,30	11,116	0,144	0,0649	32,738
3000	23,25	80,70	9,551	0,122	0,0550	33,091
3500	22,66	91,85	8,258	0,104	0,0478	33,431

Продовження таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
4000	22,16	102,78	7,172	0,090	0,0424	33,761
4500	21,72	113,51	6,255	0,078	0,0381	34,081
5000	21,33	124,07	5,478	0,067	0,0346	34,393
6000	20,66	144,75	4,270	0,049	0,0294	34,996
7000	20,10	164,91	3,437	0,033	0,0256	35,575
8000	19,62	184,63	2,911	0,020	0,0227	36,137
9000	19,20	203,97	2,646	0,008	0,0205	36,683
10000	18,83	222,97	2,608	-0,004	0,0186	37,218
T = 260 K						
1036	27,61	34,32	20,235	0,314	0,1525	31,648
1500	26,04	45,89	16,943	0,226	0,1057	31,907
2000	24,87	57,94	14,412	0,176	0,0805	32,179
2500	23,99	69,64	12,466	0,145	0,0654	32,437
3000	23,28	81,04	10,900	0,122	0,0554	32,681
3500	22,69	92,19	9,607	0,104	0,0481	32,913
4000	22,18	103,12	8,524	0,090	0,0426	33,136
4500	21,74	113,86	7,610	0,077	0,0383	33,350
5000	21,34	124,42	6,837	0,067	0,0349	33,558
6000	20,67	145,10	5,638	0,048	0,0296	33,957
7000	20,11	165,26	4,817	0,033	0,0258	34,338
8000	19,62	184,98	4,304	0,019	0,0229	34,706
9000	19,20	204,33	4,054	0,007	0,0206	35,064
10000	18,83	223,33	4,034	-0,005	0,0187	35,414
T = 270 K						
1118	27,36	36,76	20,903	0,296	0,1435	31,711
1500	26,10	46,24	18,265	0,228	0,1071	31,843
2000	24,92	58,29	15,713	0,177	0,0813	32,000
2500	24,02	69,98	13,757	0,145	0,0660	32,139
3000	23,31	81,38	12,184	0,122	0,0558	32,263
3500	22,71	92,53	10,887	0,104	0,0484	32,376
4000	22,20	103,46	9,801	0,090	0,0429	32,480
4500	21,75	114,19	8,886	0,077	0,0386	32,577
5000	21,36	124,76	8,112	0,066	0,0351	32,669
6000	20,68	145,44	6,914	0,048	0,0297	32,840
7000	20,11	165,60	6,096	0,033	0,0259	32,999
8000	19,63	185,32	5,588	0,019	0,0230	33,150
9000	19,20	204,67	5,345	0,006	0,0207	33,296
10000	18,83	223,68	5,334	0,005	0,0188	33,439
T = 280 K						
1202	27,12	39,23	21,547	0,280	0,1354	31,766
1500	26,16	46,59	19,541	0,230	0,1084	31,802
2000	24,96	58,63	16,965	0,178	0,0821	31,837

Кінець таблиці А.1

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
2500	24,06	70,32	14,992	0,146	0,0665	31,847
3000	23,34	81,72	13,408	0,123	0,0562	31,842
3500	22,73	92,86	12,102	0,105	0,0487	31,825
4000	22,22	103,79	11,009	0,090	0,0432	31,800
4500	21,77	114,52	10,087	0,078	0,0388	31,770
5000	21,37	125,09	9,309	0,067	0,0353	31,735
6000	20,69	145,76	8,102	0,048	0,0299	31,657
7000	20,12	165,93	7,278	0,033	0,0261	31,573
8000	19,63	185,65	6,767	0,019	0,0231	31,486
9000	19,21	204,99	6,523	0,006	0,0208	31,399
10000	18,83	224,00	6,512	0,005	0,0189	31,313
T = 290 K						
1289	26,88	41,75	22,167	0,266	0,1280	31,809
1500	26,22	46,94	20,776	0,232	0,1098	31,783
2000	25,01	58,97	18,170	0,180	0,0828	31,690
2500	24,09	70,66	16,177	0,147	0,0670	31,565
3000	23,36	82,05	14,577	0,124	0,0566	31,422
3500	22,76	93,19	13,257	0,106	0,0491	31,267
4000	22,24	104,12	12,152	0,091	0,0434	31,105
4500	21,79	114,85	11,220	0,079	0,0390	30,938
5000	21,38	125,41	10,431	0,068	0,0355	30,768
6000	20,70	146,08	9,207	0,049	0,0301	30,423
7000	20,13	166,24	8,368	0,033	0,0262	30,077
8000	19,64	185,96	7,844	0,019	0,0232	29,733
9000	19,21	205,30	7,590	0,007	0,0209	29,394
10000	18,83	224,30	7,572	0,005	0,0190	29,062
T = 300 K						
1378	26,66	44,30	22,765	0,254	0,1213	31,832
1500	26,28	47,29	21,975	0,235	0,1112	31,786
2000	25,05	59,32	19,334	0,182	0,0836	31,561
2500	24,13	70,99	17,316	0,149	0,0676	31,296
3000	23,39	82,38	15,695	0,125	0,0570	31,009
3500	22,78	93,52	14,357	0,107	0,0494	30,710
4000	22,26	104,44	13,235	0,092	0,0437	30,403
4500	21,80	115,16	12,287	0,080	0,0392	30,092
5000	21,40	125,72	11,484	0,069	0,0357	29,779
6000	20,71	146,38	10,233	0,050	0,0303	29,152
7000	20,13	166,53	9,370	0,035	0,0263	28,530
8000	19,64	186,25	8,825	0,020	0,0234	27,915
9000	19,21	205,58	8,552	0,008	0,0210	27,309
10000	18,83	224,58	8,518	0,004	0,0192	26,714

Таблиця А.2 – Термодинамічні властивості кристалічного тетрафторметану CF₄

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
T = 90 K						
3,6	44,84	-5,551	172,3	1,806	1,227	46,78
5	44,77	-5,499	172,2	1,778	1,206	46,62
10	44,51	-5,310	171,8	1,683	1,137	46,09
20	44,03	-4,931	171,1	1,527	1,024	45,22
40	43,21	-4,170	169,9	1,300	0,860	44,00
60	42,53	-3,407	168,8	1,142	0,746	43,19
80	41,93	-2,645	167,9	1,025	0,661	42,61
100	41,41	-1,884	167,1	0,934	0,596	42,18
150	40,32	0,001	165,4	0,774	0,481	41,48
T = 100 K						
56	43,18	-3,034	174,5	1,262	0,845	45,04
80	42,38	-2,129	173,3	1,087	0,717	44,03
100	41,81	-1,374	172,5	0,980	0,639	43,44
120	41,30	-0,620	171,7	0,897	0,578	42,99
140	40,85	0,130	171,0	0,829	0,529	42,64
160	40,44	0,878	170,3	0,772	0,488	42,37
180	40,06	1,622	169,7	0,725	0,454	42,14
200	39,71	2,364	169,2	0,684	0,425	41,96
220	39,38	3,102	168,6	0,649	0,399	41,80
T = 110 K						
111,6	41,91	-0,416	177,0	0,978	0,647	44,58
120	41,68	-0,101	176,6	0,940	0,619	44,34
140	41,20	0,646	175,9	0,863	0,562	43,88
160	40,76	1,390	175,2	0,800	0,516	43,52
180	40,35	2,132	174,6	0,747	0,477	43,23
200	39,98	2,871	174,0	0,702	0,445	42,99
220	39,64	3,608	173,5	0,664	0,416	42,79
240	39,32	4,341	173,0	0,630	0,392	42,62
260	39,02	5,071	172,5	0,600	0,371	42,48
280	38,74	5,798	172,0	0,574	0,352	42,37
300	38,48	6,523	171,6	0,550	0,335	42,26
350	37,87	8,321	170,6	0,501	0,299	42,07
T = 120 K						
170,3	40,86	2,296	179,4	0,801	0,523	44,73
200	40,27	3,390	178,5	0,724	0,466	44,25
220	39,91	4,124	178,0	0,681	0,435	43,99
240	39,57	4,856	177,4	0,645	0,408	43,78
260	39,26	5,585	176,9	0,613	0,385	43,61
280	38,97	6,311	176,5	0,584	0,364	43,46
300	38,69	7,034	176,0	0,559	0,346	43,33
350	38,07	8,830	175,0	0,507	0,308	43,08

Продовження таблиці А.2

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
T = 130 K						
232,2	39,97	5,100	181,9	0,677	0,437	45,26
240	39,83	5,384	181,7	0,662	0,426	45,16
260	39,50	6,110	181,1	0,628	0,401	44,94
280	39,20	6,834	180,7	0,597	0,378	44,75
300	38,91	7,556	180,2	0,570	0,358	44,59
350	38,26	9,349	179,2	0,514	0,318	44,28
400	37,69	11,126	178,2	0,470	0,286	44,06
450	37,18	12,888	177,4	0,434	0,260	43,91
500	36,72	14,634	176,6	0,405	0,239	43,80
T = 140 K						
297,3	39,17	7,995	184,2	0,586	0,375	46,06
300	39,14	8,092	184,2	0,582	0,372	46,03
350	38,46	9,882	183,1	0,522	0,328	45,65
400	37,87	11,657	182,2	0,476	0,294	45,38
450	37,34	13,416	181,3	0,438	0,267	45,19
500	36,87	15,161	180,5	0,407	0,245	45,05
550	36,44	16,892	179,8	0,382	0,226	44,95
600	36,04	18,610	179,1	0,359	0,210	44,88
T = 150 K						
365,6	38,46	10,982	186,6	0,515	0,326	47,05
400	38,05	12,201	185,9	0,482	0,302	46,84
450	37,51	13,958	185,0	0,443	0,274	46,60
500	37,02	15,702	184,2	0,411	0,250	46,42
550	36,58	17,432	183,5	0,384	0,231	46,30
600	36,17	19,148	182,8	0,361	0,214	46,21
650	35,80	20,853	182,2	0,341	0,200	46,14
700	35,45	22,545	181,6	0,323	0,188	46,10
T = 160 K						
437	37,81	14,059	188,9	0,459	0,288	48,19
450	37,67	14,515	188,6	0,449	0,281	48,12
500	37,17	16,256	187,8	0,415	0,256	47,91
550	36,72	17,985	187,1	0,386	0,236	47,75
600	36,30	19,701	186,4	0,362	0,219	47,63
650	35,92	21,404	185,8	0,342	0,204	47,55
700	35,57	23,096	185,2	0,324	0,191	47,49
800	34,93	26,446	184,1	0,294	0,171	47,42
T = 170 K						
511,6	37,21	17,228	191,1	0,412	0,257	49,42
550	36,86	18,553	190,5	0,390	0,241	49,28
600	36,44	20,267	189,8	0,365	0,223	49,14
650	36,04	21,970	189,2	0,343	0,208	49,03

Продовження таблиці А.2

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
700	35,68	23,661	188,6	0,325	0,195	48,95
800	35,03	27,010	187,5	0,294	0,173	48,85
900	34,46	30,318	186,5	0,269	0,156	48,82
T = 180 K						
589,4	36,66	20,487	193,3	0,373	0,232	50,74
600	36,57	20,850	193,2	0,368	0,228	50,70
650	36,17	22,551	192,5	0,346	0,212	50,57
700	35,80	24,241	191,9	0,326	0,198	50,47
800	35,14	27,589	190,8	0,294	0,176	50,33
900	34,56	30,896	189,8	0,269	0,158	50,27
1000	34,04	34,165	189,0	0,248	0,144	50,25
T = 190 K						
670,4	36,14	23,837	195,5	0,340	0,210	52,10
700	35,92	24,837	195,1	0,328	0,202	52,03
800	35,24	28,183	194,0	0,295	0,179	51,86
900	34,65	31,490	193,0	0,269	0,161	51,76
1000	34,12	34,759	192,2	0,248	0,146	51,72
1100	33,65	37,992	191,4	0,230	0,134	51,71
1200	33,22	41,193	190,6	0,215	0,124	51,73
T = 200 K						
754,5	35,65	27,276	197,6	0,311	0,192	53,50
800	35,35	28,793	197,2	0,297	0,182	53,41
900	34,74	32,098	196,2	0,270	0,163	53,28
1000	34,21	35,366	195,3	0,248	0,148	53,20
1100	33,73	38,600	194,5	0,230	0,136	53,17
1200	33,29	41,801	193,7	0,214	0,126	53,16
T = 210 K						
841,8	35,18	30,804	199,8	0,286	0,176	54,91
900	34,84	32,722	199,2	0,271	0,166	54,81
1000	34,29	35,989	198,3	0,248	0,150	54,70
1100	33,80	39,222	197,5	0,230	0,138	54,64
1200	33,36	42,423	196,8	0,214	0,127	54,60
1300	32,95	45,594	196,1	0,200	0,118	54,60
1400	32,58	48,736	195,4	0,188	0,110	54,61
T = 220 K						
932,3	34,75	34,420	201,9	0,264	0,163	56,32
1000	34,38	36,626	201,3	0,249	0,152	56,22
1100	33,88	39,859	200,5	0,230	0,139	56,12
1200	33,43	43,059	199,7	0,214	0,128	56,05
1300	33,02	46,230	199,0	0,200	0,119	56,02
1400	32,64	49,372	198,4	0,188	0,112	56,00
1500	32,29	52,487	197,8	0,177	0,105	56,00

Продовження таблиці А.2

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
T = 230 K						
1026	34,33	38,122	204,0	0,245	0,151	57,71
1100	33,96	40,510	203,4	0,231	0,141	57,61
1200	33,50	43,710	202,6	0,214	0,130	57,51
1300	33,09	46,880	201,9	0,200	0,121	57,43
1400	32,70	50,022	201,3	0,188	0,113	57,38
1500	32,35	53,137	200,7	0,177	0,106	57,35
1600	32,02	56,227	200,1	0,167	0,100	57,33
1700	31,71	59,294	199,6	0,159	0,094	57,32
T = 240 K						
1122,8	33,93	41,910	206,0	0,228	0,140	59,07
1200	33,57	44,376	205,4	0,215	0,132	58,96
1300	33,15	47,545	204,7	0,201	0,122	58,85
1400	32,76	50,686	204,1	0,188	0,114	58,77
1500	32,40	53,801	203,5	0,177	0,107	58,70
1600	32,07	56,890	203,0	0,168	0,101	58,64
1700	31,76	59,956	202,4	0,159	0,095	58,60
1800	31,47	63,000	201,9	0,151	0,090	58,57
T = 250 K						
1222,8	33,55	45,782	208,1	0,213	0,131	60,39
1300	33,22	48,223	207,5	0,202	0,123	60,27
1400	32,83	51,364	206,9	0,189	0,115	60,14
1500	32,46	54,478	206,3	0,178	0,108	60,04
1600	32,12	57,567	205,7	0,168	0,101	59,95
1700	31,81	60,632	205,2	0,159	0,096	59,87
1800	31,51	63,675	204,7	0,151	0,091	59,80
1900	31,24	66,696	204,2	0,144	0,087	59,74
2000	30,97	69,697	203,8	0,137	0,083	59,69
T = 260 K						
1326	33,18	49,737	210,1	0,200	0,122	61,64
1400	32,89	52,055	209,6	0,190	0,116	61,52
1500	32,52	55,168	209,0	0,179	0,109	61,37
1600	32,18	58,256	208,4	0,169	0,102	61,24
1700	31,86	61,320	207,9	0,160	0,097	61,12
1800	31,56	64,362	207,4	0,152	0,092	61,01
1900	31,28	67,382	206,9	0,144	0,087	60,92
2000	31,01	70,383	206,5	0,137	0,083	60,83
T = 270 K						
1432,4	32,83	53,772	212,0	0,188	0,115	62,83
1500	32,58	55,871	211,6	0,181	0,110	62,71
1600	32,23	58,958	211,1	0,170	0,103	62,53
1700	31,91	62,021	210,5	0,161	0,098	62,37

Продовження таблиці А.2

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
1800	31,61	65,061	210,0	0,153	0,093	62,22
1900	31,33	68,081	209,6	0,146	0,088	62,08
2000	31,06	71,080	209,1	0,139	0,084	61,94
T = 280 K						
1542	32,49	57,886	214,0	0,178	0,108	63,94
1600	32,29	59,673	213,7	0,172	0,104	63,82
1700	31,96	62,734	213,1	0,163	0,099	63,61
1800	31,66	65,772	212,6	0,155	0,093	63,42
1900	31,37	68,790	212,2	0,147	0,089	63,23
2000	31,10	71,788	211,7	0,140	0,085	63,05
T = 290 K						
1654,7	32,16	62,076	215,9	0,169	0,102	64,96
1700	32,02	63,459	215,7	0,165	0,099	64,85
1800	31,71	66,496	215,2	0,157	0,094	64,61
1900	31,42	69,511	214,7	0,149	0,089	64,38
2000	31,14	72,507	214,2	0,142	0,085	64,16
2500	29,97	87,208	212,3	0,114	0,069	63,13
T = 300 K						
1770,6	31,85	66,341	217,8	0,162	0,096	65,89
1800	31,76	67,231	217,7	0,159	0,095	65,81
1900	31,47	70,244	217,2	0,152	0,090	65,53
2000	31,19	73,237	216,7	0,145	0,086	65,26
2500	30,01	87,927	214,7	0,116	0,070	64,00

Таблиця А.3 – Термодинамічні властивості тетрахлорметану CCl_4

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
T = 250 K						
14,8	89,32	-18,372	262,2	0,938	1,259	75,69
20	88,76	-18,014	261,8	0,880	1,175	75,75
40	86,91	-16,607	260,4	0,720	0,947	75,94
60	85,41	-15,171	259,2	0,618	0,802	76,12
80	84,15	-13,722	258,3	0,546	0,699	76,27
100	83,04	-12,267	257,4	0,492	0,622	76,42
110	82,54	-11,539	257,0	0,470	0,591	76,48
T = 260 K						
46,6	86,99	-15,907	263,8	0,718	0,951	78,18
60	85,96	-14,955	263,0	0,646	0,846	78,29
80	84,62	-13,517	262,0	0,565	0,731	78,44
100	83,46	-12,071	261,1	0,506	0,647	78,58
110	82,94	-11,346	260,7	0,482	0,613	78,65
120	82,44	-10,620	260,3	0,461	0,582	78,71
130	81,98	-9,895	259,9	0,441	0,555	78,77
140	81,53	-9,169	259,6	0,424	0,530	78,83
150	81,11	-8,445	259,2	0,408	0,508	78,89
160	80,71	-7,720	258,9	0,394	0,488	78,94
T = 270 K						
81,8	84,99	-13,180	265,6	0,580	0,758	80,39
100	83,89	-11,870	264,7	0,522	0,674	80,51
110	83,34	-11,149	264,3	0,495	0,636	80,57
120	82,83	-10,427	263,9	0,472	0,603	80,63
130	82,34	-9,704	263,5	0,452	0,574	80,69
140	81,88	-8,981	263,2	0,433	0,547	80,75
150	81,45	-8,259	262,8	0,416	0,523	80,80
160	81,03	-7,536	262,5	0,401	0,502	80,86
170	80,63	-6,813	262,2	0,387	0,482	80,91
180	80,25	-6,092	261,9	0,375	0,464	80,96
190	79,89	-5,371	261,6	0,363	0,447	81,01
200	79,54	-4,652	261,3	0,352	0,432	81,06
T = 280 K						
120,3	83,21	-10,21	267,5	0,485	0,625	82,35
130	82,72	-9,511	267,1	0,463	0,594	82,41
140	82,24	-8,791	266,7	0,443	0,565	82,46
150	81,79	-8,071	266,4	0,425	0,540	82,52
160	81,36	-7,350	266,0	0,409	0,517	82,57
170	80,95	-6,630	265,7	0,394	0,496	82,62
180	80,56	-5,911	265,4	0,381	0,477	82,67
190	80,18	-5,191	265,1	0,369	0,459	82,72
200	79,82	-4,473	264,8	0,357	0,443	82,77

Кінець таблиці А.3

p	v	h	s	α_p	β_T	C_p
220	79,14	-3,038	264,2	0,337	0,414	82,86
T = 290 K						
162,1	81,60	-7,010	269,4	0,414	0,528	84,12
170	81,27	-6,445	269,2	0,402	0,510	84,15
180	80,87	-5,727	268,9	0,388	0,490	84,20
190	80,48	-5,010	268,5	0,375	0,471	84,25
200	80,11	-4,293	268,3	0,363	0,454	84,29
220	79,41	-2,862	267,7	0,342	0,424	84,38
240	78,76	-1,433	267,2	0,323	0,397	84,47
260	78,15	0,070	266,7	0,307	0,375	84,56
280	77,59	1,414	266,2	0,293	0,354	84,64
300	77,05	2,832	265,8	0,281	0,337	84,72
T = 300 K						
207,3	80,13	-3,589	271,4	0,361	0,453	85,70
220	79,68	-2,684	271,1	0,347	0,434	85,76
240	79,02	-1,258	270,5	0,328	0,406	85,84
260	78,40	0,166	270,0	0,311	0,382	85,92
280	77,81	1,585	269,6	0,296	0,361	86,00
300	77,27	3,001	269,1	0,283	0,343	86,08
350	76,03	6,523	268,1	0,256	0,304	86,27
T = 310 K						
255,8	78,77	0,044	273,5	0,318	0,395	87,14
260	78,64	0,339	273,3	0,315	0,390	87,16
280	78,05	1,757	272,9	0,299	0,368	87,23
300	77,49	3,171	272,4	0,286	0,349	87,31
350	76,23	6,690	271,4	0,258	0,309	87,49
T = 320 K						
307,7	77,50	3,885	275,5	0,284	0,348	88,45
350	76,43	6,856	274,6	0,260	0,314	88,60
400	75,30	10,347	273,7	0,237	0,282	88,77

ДОДАТОК Б

Перелік речовин, літературних джерел і рекомендованих діапазонів параметрів
в автоматизованій системі «ThermoPro-5»

Таблиця Б.1 – Перелік речовин, літературних джерел і рекомендованих діапазонів параметрів в автоматизованій системі «ThermoPro-5»

Систематичне найменування речовини / номер за стандартом ISO 817-2014	Хімічна формула	Перший з авторів, рік публікації, джерело,	Діапазон температур, К	Максимальна густина, кг/м ³	Максимальний тиск, МПа
Ацетон	C ₃ H ₆ O	Lemmon, 2006 [116]	178,5–550	913,5	700
Азот (R728)	N ₂	Span, 1998 [110]	63,15–2000	1600	2200
Азот (калібровочне рівняння)	N ₂	Span, 1998 [110]	270–350	332	30
Азот	N ₂	Зубарев, 1989 [115]	300–2500	300	300
Аміак (R717)	NH ₃	Tillner-Roth, 1993 [117]	195,5–700	900	1000
Аргон (R740)	Ar	Tegeler, 1999 [111]	84,8–700	1500	1000
Аргон	Ar	Зубарев, 1989 [115]	373–3000	400	300
Бутан (R600)	C ₄ H ₁₀	Bücker, 2006 [118]	134,9–575	767	69
Вода и водяна пара (R718)	H ₂ O	Wagner, 2002, [113]	273,16–2000	1332	1000
Водяна пара	H ₂ O	Зубарев, 1989 [115]	573–2000	125	120
Водень (R702)	H ₂	Leachman, 2009 [119]	13,96–1000	205	2000
Водень	H ₂	Зубарев, 1989 [115]	400–3000	300	350
Гелій-4 (R704)	He ⁴	McCarty, 1990 [121]	2,18–1500	355	100
Гексан	C ₆ H ₁₄	Kunz, 2012 [122]	177,8–600	762	100
Гексафторид сірки	SF ₆	Guder, 2009[131]	223,6–625	1846	150
Гексафторид сірки	SF ₆	Зубарев, 1989 [115]	300–1500	300	20
Гептан	C ₇ H ₁₆	Kunz, 2012 [122]	182,6–600	776	100
Двоокис вуглецю (R744)	CO ₂	Span, 1996 [112]	216,6–2000	1639	800
Двоокис вуглецю	CO ₂	Зубарев, 1989 [115]	573–2500	300	180

Продовження таблиці Б.1

Систематичне найменування речовини / номер за стандартом ISO 817-2014	Хімічна формула	Перший з авторів, рік публікації, джерело,	Діапазон температур, К	Максимальна густина, кг/м ³	Максимальний тиск, МПа
Дейтерій	D ₂	Richardson, 2014 [123]	18,7–600	200	2000
Декан	C ₁₀ H ₂₂	Lemmon, 2006, [116]	243,5–675	770	800
Диметилловий етер	C ₂ H ₆ O	Wu, 2011, [124]	131,7–550	882	50
Етан (R170)	C ₂ H ₆	Bücker, 2006 [132]	90,4–675	674	900
Етанол	C ₂ H ₅ OH	Schroeder, 2014 [133]	160–650	909	280
Етилен (R1150)	C ₂ H ₄	Smukala, 2000 [114]	104–450	758	300
Ізобутан	C ₄ H ₁₀	Bücker, 2006 [118]	113,7–575	750	35
Ізогексан	C ₆ H ₁₄	Lemmon, 2006 [116]	119,6–550	808	1000
Ізопентан	C ₅ H ₁₂	Lemmon, 2006 [116]	112,7–500	959	1000
Кисень (R732)	O ₂	Schmidt, 1985 [125]	54,4–2000	1387	82
Кисень	O ₂	Зубарев, 1989 [115]	323–2500	330	280
Ксенон	Xe	Šifner, 1994, [126]	161,4–800	3348	350
Ксенон	Xe	Зубарев, 1989 [115]	323–3000	600	120
Криптон	Kr	Lemmon, 2006 [116]	115,8–750	2800	200
Криптон	Kr	Зубарев, 1989 [115]	373–3000	600	220
Метан (R50))	CH ₄	Setzmann, 1991 [13]	90,7–625	643	1000
Метан	CH ₄	Jakub, 2016, [88]	90–300	607	1337
Монооксид вуглецю	CO	Lemmon, 2006, [116]	68,2–500	948	100
Монооксид вуглецю	CO	Зубарев, 1989 [115]	323–2250	600	220

Продовження таблиці Б.1

Систематичне найменування речовини / номер за стандартом ISO 817-2014	Хімічна формула	Перший з авторів, рік публікації, джерело,	Діапазон температур, К	Максимальна густина, кг/м ³	Максимальний тиск, МПа
Неон (R720)	Ne	Katti, 1986 [127]	24,6–700	1252	700
Неон	Ne	Зубарев, 1989 [115]	200–3000	300	400
Неопентан	C ₅ H ₁₂	Lemmon, 2006 [116]	256,6–550	628	200
Нонан	C ₉ H ₂₀	Lemmon, 2006 [116]	219,7–600	777	800
Оксид етилену	C ₂ H ₄ O	Thol, 2015 [128]	200–500	642	10
Оксид азоту	NO	Зубарев, 1989 [115]	272–2000	400	280
Октан	C ₈ H ₁₈	Lemmon, 2006 [116]	216,4–600	764	100
Ортоводень	H ₂ -ortho	Leachman, 2009 [119]	14,0–1000	209	2000
Параводень	H ₂ -para	Leachman, 2009 [119]	14,0–1000	209	2000
Пентан	C ₅ H ₁₂	Kunz, 2012 [122]	143,5–600	808	100
Повітря	N ₂ +O ₂ +Ar	Lemmon, 2000 [120]	60 – 2000	1650	2000
Повітря	N ₂ +O ₂ +Ar	Зубарев, 1989 [115]	323–2500	320	300
Пропан (R290)	C ₃ H ₈	Lemmon, 2009 [130]	85,5–650	908	1000
Сульфід водня	H ₂ S	Lemmon, 2006 [116]	187,7–760	992	170
Фтор	F ₂	Jacobsen , 1997 [109]	53,5–300	727	20
Фтор	F ₂	Зубарев, 1989 [115]	230–1000	550	160
Дифторметан (R32)	CH ₂ F ₂	Tillner-Roth, 1997 [130]	136,3–435	1429	70

Кінець таблиці Б.1

Систематичне найменування речовини / номер за стандартом ISO 817-2014	Хімічна формула	Перший з авторів, рік публікації, джерело,	Діапазон температур, К	Максимальна густина, кг/м ³	Максимальний тиск, МПа
Фторметан (R41)	CH ₃ F	Lemmon, 2006 [116]	129,8–425	1009	70
Гексафторетан (R116)	C ₂ F ₆	Lemmon, 2006 [116]	173,1–425	1700	50
Пентафторетан (R125)	C ₂ HF ₅	Lemmon, 2005 [137]	172,5–500	1691	60
1,1,1,2-Тetraфторетан (R134a)	C ₂ H ₂ F ₄	Tillner-Roth, 1994 [138]	169,9–455	1592	70
1,1,1-Трифторетан (R143a)	C ₂ H ₃ F ₃	Lemmon, 2000 [139]	161,3–650	1332	100
1,1-Дифторетан (R152a)	C ₂ H ₄ F ₂	Outcalt, 1996 [140]	154,6–500	1194	60
Фторетан (R161)	C ₃ H ₃ F ₅	Qi, 2016 [141]	130–420	865	100
Октафторпропан (R218)	C ₃ F ₈	Lemmon, 2006 [116]	125,5–440	2010	20
<i>Транс</i> -1-хлор-3,3,3-трифторпропилен (R1233zd(E))	C ₃ H ₂ ClF ₃	Mondejar, 2015 [134]	195,2–550	1489	100
2,3,3,3-Тetraфторпропилен (R1234yf)	C ₃ H ₂ F ₄	Richter, 2011, [135]	220–410	1327	30
<i>Транс</i> -1,2,2,2-тетрафторпропилен (R1234ze(E))	C ₃ H ₂ F ₄	Thol, 2016 [136]	168,6–420	1512	20

ДОДАТОК В

Документи про впровадження результатів дисертаційної роботи

ВИРОБНИЧО-КОМЕРЦІЙНА ФІРМА «КРІОПРОМ»
 ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
 Юр.адреса: вул. Базова, 6, смт. Авангард,
 Овідіопольський р-н, Одеська обл., Україна, 67806
 Поштова адреса: 65026, м. Одеса, а/с 99
 Тел./факс: +38 (0482) 35-77-45
 сайт: <http://krioprom.com.ua/>
 e-mail: info@krioprom.com.ua



ПРОИЗВОДСТВЕННО-КОММЕРЧЕСКАЯ ФИРМА «КРИОПРОМ»
 ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
 Юр.адрес: ул. Базовая, 6, пгт. Авангард,
 Овидиопольский р-н, Одесская обл., Украина, 67806
 Почтовый адрес: 65026, г. Одесса, а/с 99
 Тел./факс: +38 (0482) 35-77-45
 сайт: <http://krioprom.com.ua/>
 e-mail: info@krioprom.com.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор

ВКФ «Кріопром» ТОВ

Поломарчук Т.В.

 2019 р.

АКТ

впровадження у виробництво результатів дисертаційної роботи
 старшого викладача кафедри інформаційних технологій та кібербезпеки
 Одеської національної академії харчових технологій
 Бодюл Олени Станіславівни

Даним актом засвідчується, що наукові результати дисертаційної роботи Бодюл Олени Станіславівни на тему «Теплофізичні властивості конденсованих фаз метану та його галоїдопохідних» впроваджені у ТОВ ВКФ «Кріопром» і використовуються на етапі проектування та розробки обладнання для прогнозування теплофізичних властивостей технічно важливих речовин, таких як метан, тетрафторметан, тетрахлорметан, із залученням теоретично-розрахункових методів та комп'ютерного моделювання.

Головний конструктор



Леонтьєв О.О.