

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

**БОДЮЛ ОЛЕНА СТАНІСЛАВІВНА**



УДК 536.42; 536.71; 536.77

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

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова  
теплоенергетика

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Одеса – 2019**

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій  
Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Якуб Лідія Миколаївна,**  
професор кафедри теплофізики та прикладної екології  
Одеської національної академії харчових технологій  
МОН України

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор,  
**Недоступ Вадим Іоаннович,**  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського  
НАН України

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Константинов В'ячеслав Олександрович,**  
головний науковий співробітник Фізико-технічного  
інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна  
НАН України

Захист дисертації відбудеться «04» липня 2019 року о 13<sup>00</sup> годині в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.088.03 в Одеській національній академії харчових технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Одеської національної академії харчових технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082.

Автореферат розіслано «03» червня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д41.088.03  
доктор технічних наук, професор



В. І. Мілованов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Рішення цілого ряду прикладних завдань низькотемпературної техніки і теплофізики неможливо без надійної інформації про теплофізичні властивості метану  $\text{CH}_4$  та його галоїдопохідних. При проектуванні багатьох технологічних процесів необхідні дані щодо властивостей метану, зокрема при низьких температурах і високих тисках.

При експлуатації апаратури, що використовується для переробки метану, потрібні точні дані про його властивості при низьких температурах, як в рідкій, так і в твердій фазах. Наявність інформації про термодинамічні властивості метану є дуже важливою для попередження гідратуутворення та промерзання поверхонь тертя обладнання газорозподільчих станцій у системах транспорту природного газу, основним компонентом якого є метан. 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. Тетрафторметан  $\text{CF}_4$  та тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$  є аналогами метану, комерційне значення яких недавно значно збільшилося після розробки технології сухого травлення в мікроелектроніці. Вони також є побічними продуктами детонації, і розуміння їх хімічних і фізичних властивостей має вирішальне значення для моделювання вибухів. Також  $\text{CF}_4$  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.

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 похідних, а також комп'ютерного експерименту.

У дослідження термодинамічних властивостей конденсованих фаз  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  (фреонів R-50, R-10 та R-14 метанового ряду) зробили великий внесок науковці Одеської школи теплофізики: Вассерман О.А., Недоступ В.І., Геллер В.З.; та вчені наукової школи академіка В.Г. Манжелія у ФТІНТ НАН України: Прохватулов А.І., Багацький М.І.

У дослідження фазових діаграм при високих тисках значний внесок зробили закордонні вчені: Біні Р. (Bini R.), Еван Дж. (Evan G.), Абрамсон Х. (Abramson H.), Ченг М. (Cheng M.), Деніелс В.Б. (Daniels W.B.), Бін В.Е. (Bean V.E.), Сасакі С. (Sasaki S.), Ікеда Й. (Ikeda Y.), Такехіко Ягі (Takehiko Yagi), Зетцман У. (Setzmann U.), Вагнер В. (Wagner W.) та ін.

Актуальністю обраної теми пояснюється виконане у дисертаційній роботі комплексне дослідження теплофізичних властивостей конденсованих фаз

метану та його галоїдопохідних 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 5.02.1997 р., що затвердив «Комплексну Державну Програму Енергозбереження».

Дисертаційна робота виконана на кафедрі теплофізики та прикладної екології Інституту холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В.С. Мартинівського 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  $\text{CF}_4$  та  $\text{CCl}_4$ ) 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 були сформульовані та вирішені 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 на 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  $\text{CH}_4$  та його галоїдопохідні тетрафторметан  $\text{CF}_4$  та тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$  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 тетрахлоретану  $\text{CCl}_4$ , а також моноклінної структури твердого тетрафторметану  $\text{CF}_4$  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 розрахункових значень з обмеженими даними натурного експерименту та отриманими в роботі даними комп'ютерного моделювання.

**Практичне значення** мають представлені в роботі таблиці термодинамічних властивостей (густина, 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 при виконанні лабораторних робіт та підчас 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 «CH<sub>4</sub>-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 кріокристалом і квантовим кристалом, 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 кріокристалом і квантовим кристалом, 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 (з яких 4 включено до міжнародної наукометричної бази даних Scopus), а також у 9 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та регіональних конференцій.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків, у яких наведені таблиці термодинамічних властивостей.

Загальний обсяг роботи – 187 сторінок, включаючи 29 рисунків, 25 таблиць і 141 найменування джерел. Обсяг додатків – 29 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі сформульовано мету та задачі дослідження, обґрунтовано актуальність теми дисертації, показаний її зв'язок з існуючими науковими програмами і темами. Розглянуто наукову новизну одержаних результатів та наукові положення, що підлягають захисту. Наведено дані про практичне значення результатів, 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  $\text{CF}_4$ , тетрахлорметану  $\text{CCl}_4$ . 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 огляд робіт, присвячених проблемі рівняння стану твердих тіл. Основну увагу приділено методам, що дозволяють отримати рівняння стану в області високих тисків, зокрема на лінії плавлення. Розглянуто головні проблеми, що виникають при розробці рівняння стану сильно стиснутих твердих тіл, виділено основні напрямки в їх вирішенні, обговорюються їх переваги та недоліки. Описано також методи розрахунку, що базуються на напівемпіричних модельних рівняннях стану.

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

Розглянуто роботи, що присвячені експериментальним дослідженням властивостей метану та його похідних на лініях сублімації та плавлення при високому тиску. Надано короткий огляд досліджень існуючих фазових діаграм метану, тетрафторметану та тетрахлорметану в широкій області тисків і температур та відзначено відсутність надійних експериментальних даних в області високих тисків.

**Другий розділ** присвячений розробці рівняння стану для вільної енергії Гельмгольца конденсованого метану та його галоїдопохідних.

Запропоновано теоретичне рівняння стану твердого метану, 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 нецентральний характер взаємодії молекул  $\text{CH}_4$  на малих відстанях мало позначається на поведінці кристалічного метану в області відносно високих температур. Основним внеском несферичних сил при цьому є октуполь-октупольна взаємодія молекул.

Високотемпературна фаза метану за своїми властивостями близька до отверділих інертних газів, що дозволяє застосувати для розрахунку термодинамічних властивостей метану рівняння, яке раніш отримане для

Леннард-Джонсівського гранецентрованого кубічного (ГЦК) кристалу в роботі наукового керівника дисертації для сильно ангармонічних кристалів, що враховує бінарні та потрійні кореляції між зміщеннями частинок. Відносно невелике значення поправки на октуполь-октупольну взаємодію молекул метану дозволяє застосувати класичну термодинамічну теорію збурень, де в якості нульового наближення виступає система сферичних молекул, а в якості потенціалу збурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул метану.

Рівняння стану для конденсованої фази метану було представлено у вигляді:

$$F(V, T) = F^{(c\phi)}(V, T) + \Delta F_{несф}, \quad (1)$$

де  $F^{(c\phi)}(V, T)$  – вільна енергія кристалу, що складається зі сферичних молекул, (основний внесок); та  $\Delta F_{несф}$  – поправка на октуполь-октупольну взаємодію, представлені як функції об'єму  $V$  кристалу та температури  $T$ .

Для проведення практичних розрахунків для кристалічної фази була використана аналітична апроксимація канонічного рівняння стану для сильно ангармонічного кристалу в формі:

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

де  $f(\rho^*, T^*) = F_N(\rho^*, T^*)/N\varepsilon$ ,  $T^* = kT/\varepsilon$  и  $\rho^* = N\sigma^3/V$  – відповідно, вільна енергія Гельмгольца, температура і густина, зведені до параметрів потенціалу Леннард-Джонса.

Усі коефіцієнти  $b_n$  та  $a_{nm}$  ( $n=0, \dots, n_{max}; m=2, \dots, m_{max}$ ),  $n_{max} = 2$ ,  $m_{max} = 5$  були знайдені шляхом мінімізації розбіжностей між прогнозами теоретичного рівняння стану і аналітичного рівняння, що наближує його.

Тиск (термічне рівняння стану), внутрішня енергія (калоричне рівняння стану) і ентропія можуть бути легко обчислені диференціюванням вільної енергії Гельмгольца по об'єму і температурі:  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ,  $U = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_T$ .

Застосування аналітичної форми рівняння стану значно скорочує час розрахунку термодинамічних властивостей.

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:

$$F(V, T) = F^{(c\phi)}(V, T) + \langle \Delta U_{несф} \rangle - \frac{1}{2kT} \left[ \langle \Delta U_{несф}^2 \rangle - \langle \Delta U_{несф} \rangle^2 \right] + \dots, \quad (3)$$

де  $\langle \Delta U_{несф} \rangle$  – енергія октуполь-октупольної взаємодії молекул метану, усереднена за функцією розподілу опорної системи з центральною взаємодією;  $V$  – об'єм;  $T$  – температура. Усереднення за орієнтаціями проводиться так само, як і для системи вільних ротаторів. В цьому випадку мультипольна симетрія нецентральної взаємодії призводить до того, що внесок несферичності

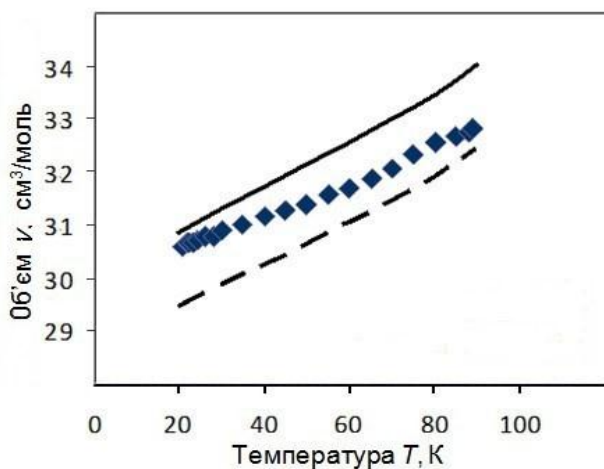
потенціалу взаємодії в термодинамічні властивості системи дає середнє значення квадрата октуполь-октупольної взаємодії. Так, зокрема, осереднення октуполь-октупольного потенціалу по кутах дає:

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

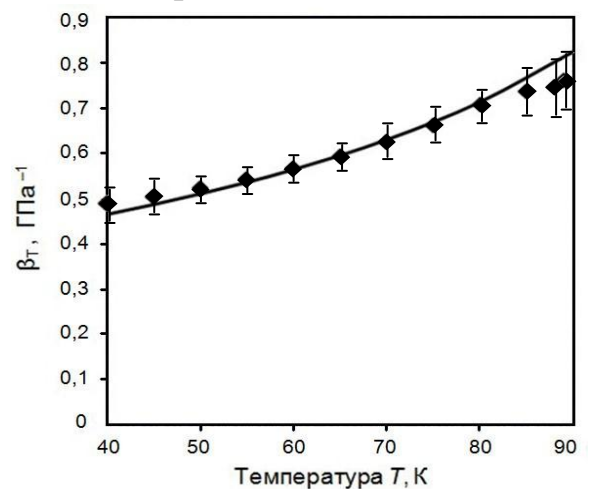
де  $S_{14}$  – ґраткова сума, а  $\Omega^* = \Omega / \sqrt{\varepsilon \sigma^7}$  – зведений октупольний момент молекули. Необхідні поправки були визначені до всіх термодинамічних функцій.

Оскільки запропоноване рівняння стану не має інших параметрів, крім параметрів потенціалу Леннард-Джонса  $\varepsilon$  та  $\sigma$ , для успішних розрахунків важливим є вибір їх значень, а також величини октупольного моменту молекули. Було виконано аналіз можливості застосування відомих значень цих параметрів. Найвні в літературі набори параметрів потенціалу Леннард-Джонса, що апроксимуює взаємодію  $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ , як правило, враховують ефективно також октуполь-октупольну взаємодію. Тому розрахунки термодинамічних властивостей твердого метану на лініях сублімації і плавлення проводились з використанням параметрів  $\varepsilon/k = 148 \text{ К}$  та  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ , які відповідають високотемпературній межі ефективного потенціалу взаємодії, запропонованій П.М. Кесельманом, де внесок нецентральної взаємодії є мінімальним. Але в роботі для порівняння та аналізу були виконані також розрахунки термодинамічних властивостей метану і для інших значень параметрів:  $\varepsilon/k = 148 \text{ К}$  та  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ , які було прийнято з літературних джерел.

Було встановлено, що розроблене в рамках термодинамічної теорії збурень рівняння стану дозволяє досить надійно розраховувати термодинамічні функції високотемпературної фази метану на лінії сублімації. Отримані у роботі розрахункові дані з достатньою точністю узгоджуються з експериментальними даними Прохватолюва та Ісакіної. Середнє відхилення по об'єму не перевищує 1% (рис. 1). Максимальна розбіжність по коефіцієнту ізотермічної стисливості в області фазового переходу оцінена в 4% (рис. 2), а по теплоємності досягає 8% при низьких температурах, де не враховані квантові ефекти.



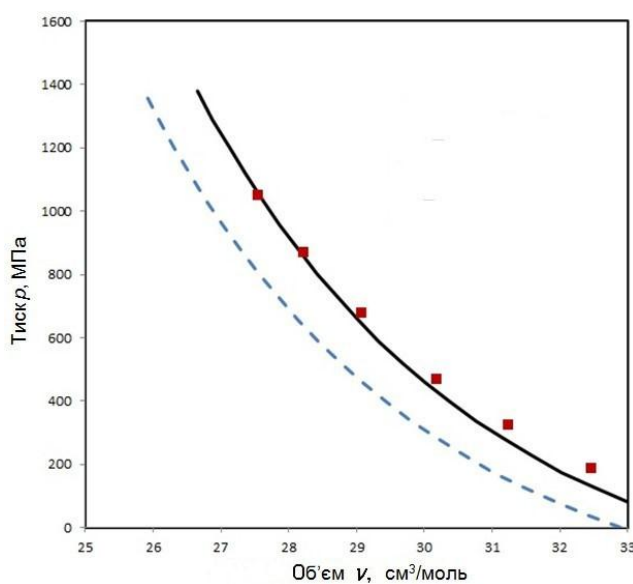
**Рис. 1** – Порівняння результатів розрахунків об'єму (—  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ , - - -  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ ) з експериментальними даними ( $\blacklozenge$ ) на лінії сублімації



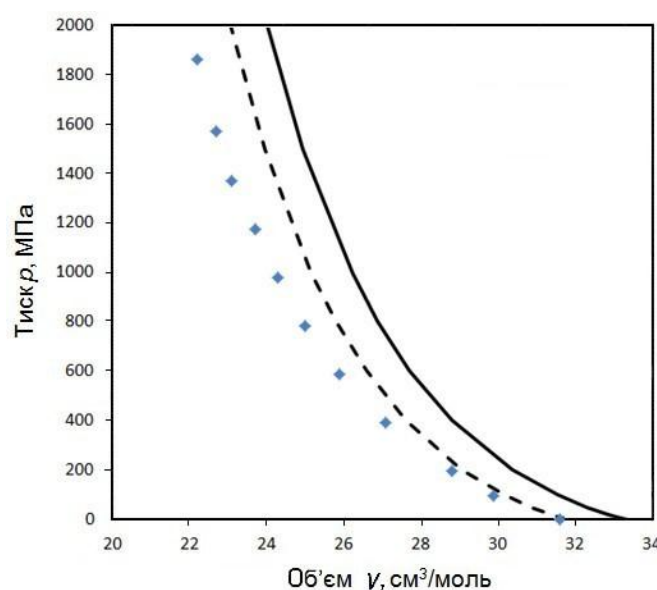
**Рис. 2** – Порівняння результатів розрахунків ізотермічної стисливості (—  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ ) з експериментальними даними ( $\blacklozenge$ ) на лінії сублімації

Термодинамічні властивості були розраховані в діапазоні температур від 40 К до 90 К на лінії сублімації при атмосферному тиску та наведені в Додатку до дисертації.

На основі запропонованого рівняння стану були проведені розрахунки термодинамічних властивостей метану на лінії плавлення в області температур від 90 К до 300 К та тиску до 10 кбар. Порівняння результатів розрахунку залежності тиску від об'єму для двох наборів параметрів потенціалу Леннард-Джонса з даними Ченга і Стюарта на лінії плавлення представлені на рисунках 3 і 4, де суцільна лінія – розрахунок з параметром  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ , штрихова лінія – розрахунок з параметром  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ .



**Рис. 3** – Порівняння результатів розрахунку лінії плавлення (—  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ , - -  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ ) з експериментальними даними Ченга (■)



**Рис. 4** – Порівняння результатів розрахунку на ізотермі  $T = 77 \text{ K}$  (—  $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$ , - -  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ ) з експериментальними даними Стюарта (◆).

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. Відносні внески октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості метану на лінії сублімації ( $T = 90 \text{ K}$ ) наведені в Таблиці 1.

**Таблиця 1** – Відносні внески октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості метану на лінії сублімації ( $T = 90 \text{ K}$ )

Густина	Теплове розширення	Ізотермічна стисливість	Ізохорна теплоємність	Ізобарна теплоємність
-0,5%	5,8%	-1,7%	6,7%	6,8%

**Третій розділ** дисертації 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 метану, що розглянуте в другому розділі дисертації та рівняння стану флюїду (рідкої фази) метану, що розглянуте в третьому розділі. 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. Таким чином рівняння стану для рідкого метану також побудовано в рамках термодинамічної теорії збурень та має вигляд (1).

В якості рівняння стану опорної системи було обрано рівняння, запропоноване у роботі Колафи і Незбеди (Kolafa, Nezbeda), яке дає найкращий опис даних комп'ютерного моделювання для Леннард-Джонсівського флюїду:

$$f^{(cф)}(\rho^*, T^*) = f_{HS}(\eta) + e^{-\gamma \rho^{*2}} \rho^* T^* \Delta B_{2HS} + \sum_{i,j} C_{ij} T^{*i/2} \rho^{*j} \quad (5)$$

Рівняння для вільної енергії опорної системи як функції зведеної густини  $\rho^*$  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  $\eta = \frac{1}{6} \pi \rho^*$ . Другий член в правій частині рівняння (5)  $\Delta B_{2HS}$  представляє внесок так званого залишкового другого віріального коефіцієнту, що враховує різницю між відповідними віріальними коефіцієнтами системи Леннард-Джонса і системи жорстких сфер. Остання сума враховує всі інші вклади у вільну енергію Гельмгольца. Коефіцієнти  $C_{ij}$  рівняння (5) наведені в роботі Колафи і Незбеди.

Це рівняння було доповнено в дисертаційній роботі поправкою на октуполь-октупольну взаємодію. Усереднення за орієнтаціями проводилось так само, як і для системи вільних ротаторів. В цьому випадку мультипольна симетрія нецентральної взаємодії призводить до того, що поправка першого наближення обертається в нуль і оцінка впливу несферичності потенціалу взаємодії на термодинамічні властивості системи дає середнє значення квадрата октуполь-октупольної взаємодії у вигляді:

$$\langle \Delta U_{несф}^2 \rangle = 9,7846 \varepsilon^2 \rho^* \langle r^{*-14} \rangle \Omega^{*4} \varepsilon, \quad (6)$$

де  $\langle r^{*-14} \rangle$  – значення 14-го ступеня зведеної зворотної відстані між центрами молекул, яке було обчислене за допомогою відомої радіальної функції розподілу Леннард-Джонсівської системи та апроксимоване у вигляді:

$$\langle r^{*-14} \rangle = 0,2629 - 0,4357 \rho^* + 0,4043 \rho^{*2} + (0,01879 + 0,01127 \rho^* + 0,07864 \rho^{*2}) T^*. \quad (7)$$

Термічне та калоричне рівняння стану, як вже відзначалось, були отримані з рівняння для вільної енергії Гельмгольца за допомогою стандартних термодинамічних співвідношень диференціюванням відповідно за об'ємом та температурою.

Для розрахунків термодинамічних властивостей рідкого метану потрібно задати три параметри: два параметри потенціалу Леннард-Джонса  $\varepsilon$  та  $\sigma$  і значення октупольного моменту молекули метану  $\Omega$ .

**Таблиця 2** – Зіставлення розрахункових значень густини з табличними даними Зетцмана

$p$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>		$\delta\rho$ , %
	за даними автора дисертації	за даними роботи Зетцмана	
$T=100$ К			
1	438,80	439,62	-0,19
10	445,74	446,02	-0,06
20	452,62	452,37	0,06
$T=160$ К			
10	354,15	358,81	-1,30
100	439,61	439,48	0,03
200	481,24	479,19	0,43
$T=240$ К			
10	123,38	128,40	-3,91
100	379,35	380,37	-0,27
200	435,16	434,63	0,12
500	516,71	514,37	0,45
$T=280$ К			
10	83,82	85,507	-1,97
100	352,54	353,70	0,33
500	502,21	500,47	0,35
1000	575,11	574,07	0,18
$T=300$ К			
10	74,02	75,175	-1,54
100	339,98	341,16	-0,35
500	495,40	493,90	0,30
1000	569,75	568,89	0,15

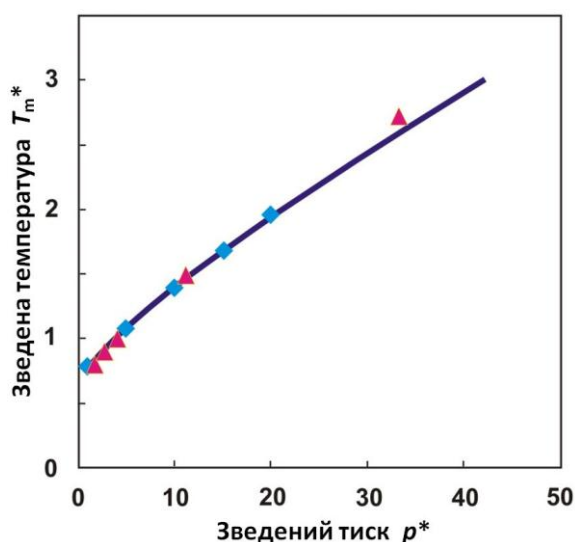
В дисертаційній роботі було обрано наступний набір параметрів:  $\varepsilon/k = 145$  К,  $\sigma = 3,725$  Å,  $\Omega = 4,5 \times 10^{-34}$  од. заряду/см<sup>3</sup>.

У таблиці 2 наведено результати розрахунків за рівнянням стану густини, які порівнюються з наявними розрахунковими даними Зетцмана (Setzmann U.) в інтервалі температур від 100 К до 300 К, та отримані відхилення. Слід відзначити, що розрахункові значення термодинамічних властивостей метану, одержані в роботі, з достатньою точністю узгоджуються з табличними даними Зетцмана: середнє відхилення за об'ємом не перевищує 1%. Максимальні відхилення коефіцієнта теплового розширення складають 2 – 5%, коефіцієнта ізотермічної стисливості в області фазового переходу – 4%, теплоємності – від 3% до 20%.

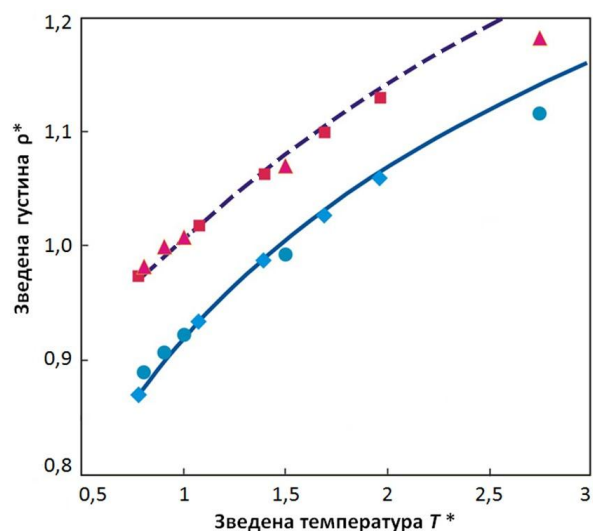
В дисертаційній роботі з використанням запропонованих рівнянь стану для твердої та рідкої фаз Леннард-Джонсівського кристалу було визначено положення лінії плавлення в області високих зведених температур і тисків. Це було важливим кроком до використання Леннард-Джонсівської системи як еталонної в подальших розрахунках, які були проведені для метану та його галоїдопохідних.

Порівняння прогнозованої зведеної температури плавлення ГЦК кристалу як функції зведеного тиску з даними комп'ютерного моделювання Ахмеда (Ahmed A.) і Мастного (Mastny E.) представлено на рисунку 5. Прогнозовані значення густини співіснуючих рідкої та твердої фаз було порівняно з літературними даними Монте-Карло, наведеними в роботах Ахмеда (Ahmed A.), Садуса (Sadus R.), та представлено на рисунку 6. Як видно з нього, основні властивості на лінії плавлення Леннард-Джонсівського кристалу відтворюються канонічними рівняннями стану обох фаз до температури  $T^* = 3,0$ .

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 розрахунку лінії плавлення та порівняння з даними натурного і комп'ютерного експерименту представлені на рисунках 7 та 8.

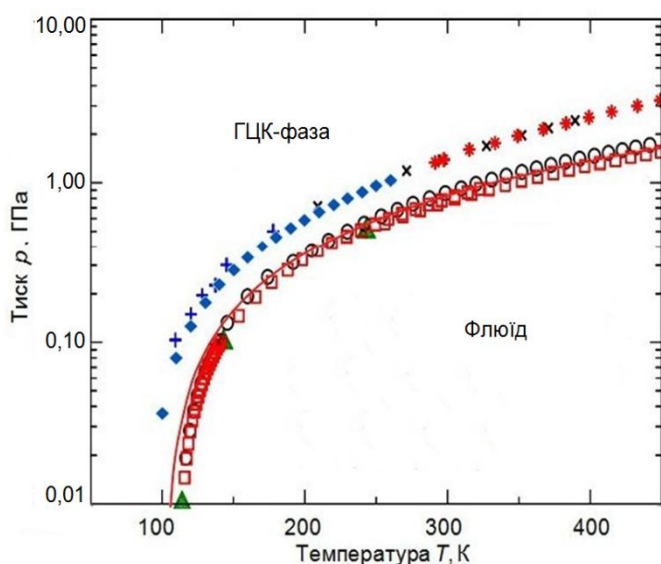


**Рис. 5** – Порівняння прогнозованої зведеної температури плавлення Леннард-Джонсівського кристалу як функції зведеного тиску (— за розрахунками даної роботи) з даними комп'ютерного моделювання (▲ – Ахмед, ◆ – Мастний)

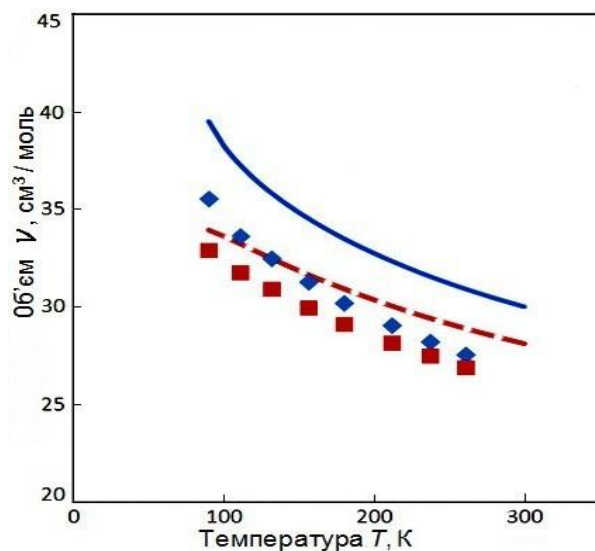


**Рис. 6** – Порівняння результатів розрахунку густини співіснуючих рідкої та твердої фаз кристалу Леннард-Джонса (за розрахунками даної роботи: --- – тверда фаза; — – рідка фаза) з даними моделювання Монте-Карло (Ахмед, Садус: ■, ▲ – тверда фаза; ◆, ● – рідка фаза)

Розрахункові температури плавлення демонструють надійну згоду з відомими даними комп'ютерного експерименту Монте-Карло. Це пов'язано з тим, що потенціальна модель, яку було використано в роботі Спану (Spanu L.) та ін., відповідає моделі, що була використана в дисертаційній роботі. У той же час видно, що як комп'ютерне моделювання, так і теоретичні прогнози недооцінюють тиск плавлення метану.



**Рис. 7** – Порівняння результатів розрахунку на лінії плавлення метану (— прогнозований тиск) з даними натурного (x, \*, +) та комп'ютерного (▲, ○, □) експериментів



**Рис. 8** – Порівняння розрахунків молярних об'ємів твердого та рідкого метану на лінії плавлення (— флюїд, --- – тверда фаза) з експериментальними даними (◆ – флюїд, ■ – тверда фаза)

Прогнозовані об'єми обох фаз (рис. 8) знаходяться в розумній (3-10%) згоді з експериментальними даними, але стрибок об'єму помітно завищений, в основному, при високих тисках.

**Четвертий розділ** дисертації присвячений дослідженню термодинамічних властивостей метану та його галоїдопохідних  $\text{CF}_4$  та  $\text{CCl}_4$ , 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. У дисертації було поставлено задачу перевірити надійність застосованих розрахункових методів при порівнянні одержаних результатів з прямими обчисленнями термодинамічних властивостей метану та його галоїдопохідних методом Монте-Карло.

Для розрахунку термодинамічних властивостей ГЦК фази твердого метану та тетрафторметану було розроблено програму моделювання Монте-Карло, в основі якої лежить класичний алгоритм Метрополіса та періодичні граничні умови. Розрахунки були виконані в  $N$ - $V$ - $T$  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 ГЦК ґратки. При цьому використовувалася та ж потенціальна модель взаємодії молекул, що і в попередніх розділах. У кожній молекулі було враховано шість просторових змінних – три декартові координати  $x$ ,  $y$ ,  $z$  центра мас й три ейлеревих кута  $(\theta, \phi, \psi)$ , що визначають орієнтацію тетраедричної молекули.

Потенціальна енергія системи молекул була представлена сумою енергій парної взаємодії між молекулами з поправкою на октуполь-октупольну взаємодію:

$$\Phi(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) = \Phi(r_{ij}) + V_{\Omega\Omega}(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j), \quad (8)$$

де  $r_{ij}$  – відстань між центрами молекул,  $\Phi(r)$  – центральний потенціал Леннарда-Джонса (12-6), а додатковий внесок  $V_{\Omega\Omega}$  враховує нецентральну взаємодію октуполей  $\Omega_i$  та  $\Omega_j$  молекул метану.

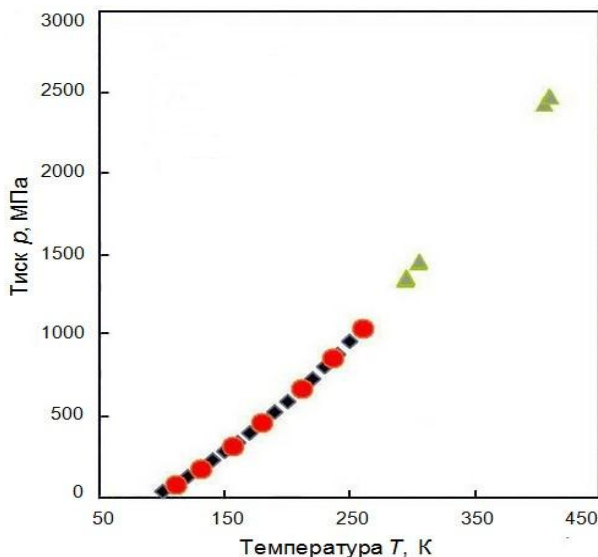
У розділі 4 наведені і обговорюються також результати розрахунку залежності об'єму метану від тиску на лінії плавлення методом Монте-Карло. Для твердого метану моделювання проводилось на лінії плавлення при восьми температурах і експериментальних значеннях густини. Отримані дані порівнюються з результатами розрахунків за рівнянням стану у таблиці 3. Порівняння з експериментальними даними представлено на рисунку 9. В області, де проводилися розрахунки, спостерігається добре узгодження розрахункових і експериментальних значень. Через те, що експериментальні значення густини при температурі більшій за 300 К відсутні, розрахунки в цій області не проводились.

**Таблиця 3** – Результати розрахунку властивостей метану на лінії плавлення методом Монте-Карло та за рівнянням стану з параметрами  $\sigma = 3,77 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 148 \text{ K}$ ,  $\Omega^* = 0,308$ .

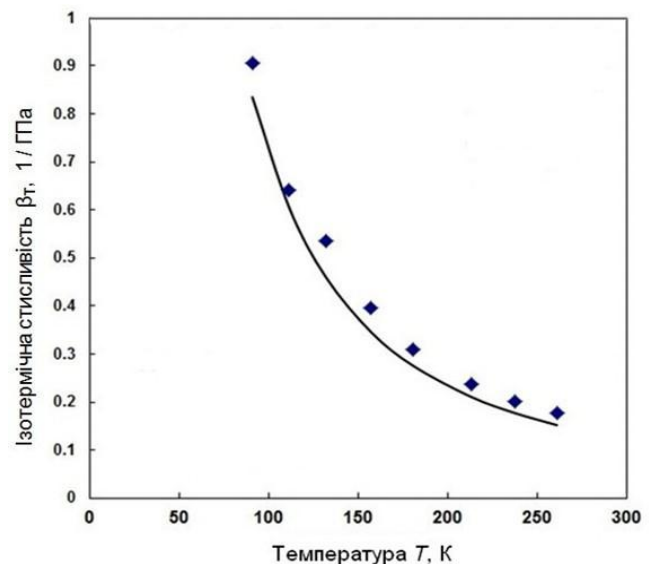
$T$ , К	$P$ , ГПа	Метод	$V$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\alpha_P$ , $10^{-3}\text{K}^{-1}$	$\beta_T$ , $\text{ГПа}^{-1}$
90,7	0,008	МК	32,87	1,896	0,907
		РС	32,81	1,716	0,835
111,3	0,087	МК	31,75	1,295	0,642
		РС	31,80	1,236	0,605
131,8	0,186	МК	30,92	1,144	0,535
		РС	30,88	0,943	0,460
156,97	0,323	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

Примітка: МК – Монте-Карло; РС – рівняння стану

Наведені результати розрахунку ізотермічної стисливості твердого метану на лінії плавлення, які було отримано двома методами – за допомогою комп'ютерного експерименту і за розробленим рівнянням стану, порівнюються на рисунку 10. Слід відмітити надійне погодження між результатами розрахунку та комп'ютерного експерименту, як для тиску, так і для термічних коефіцієнтів.

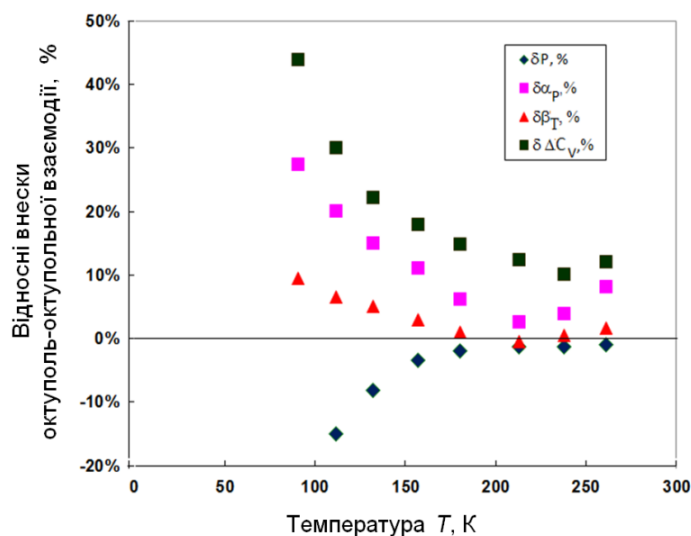


**Рис. 9** – Порівняння тиску, розрахованого методом Монте-Карло (●), з експериментальними даними Ченга (▲) та Абрамсона (◆)



**Рис. 10** – Залежність ізотермічної стисливості від температури твердого метану. Порівняння результатів розрахунку за рівнянням стану (—) з даними Монте-Карло (◆), отриманими в роботі

На рисунку 11 оцінюються відносні внески октуполь-октупольної взаємодії в термодинамічні властивості (тиск, коефіцієнт теплового розширення, коефіцієнт ізотермічної стисливості, ізохорна теплоємність) на лінії плавлення



**Рис. 11** – Порівняння відносних внесків октуполь-октупольної взаємодії до тиску (◆), коефіцієнта теплового розширення (■), коефіцієнта ізотермічної стисливості (▲), ізохорної теплоємності (■) на лінії плавлення, що розраховані методом Монте-Карло

у ГЦК-фазі від температури  $T = 245$  К до температури  $T = 320$  К.

Параметри потенціалу Леннард-Джонса, що апроксимують взаємодію  $\text{CF}_4\text{--CF}_4$  –  $\epsilon/k = 141$  К і  $\sigma = 4,177$  Å, значення параметрів взаємодії  $\text{CCl}_4\text{--CCl}_4$  –  $\epsilon/k = 327$  К і  $\sigma = 5,22$  Å, та значення октупольних моментів  $\text{CF}_4$  –  $\Omega = 4,44 \times 10^{-34}$  од. заряду/см<sup>3</sup> та  $\text{CCl}_4$  –  $\Omega = 15 \times 10^{-34}$  од. заряду/см<sup>3</sup> були також прийняті згідно з рекомендаціями, наданими у літературі.

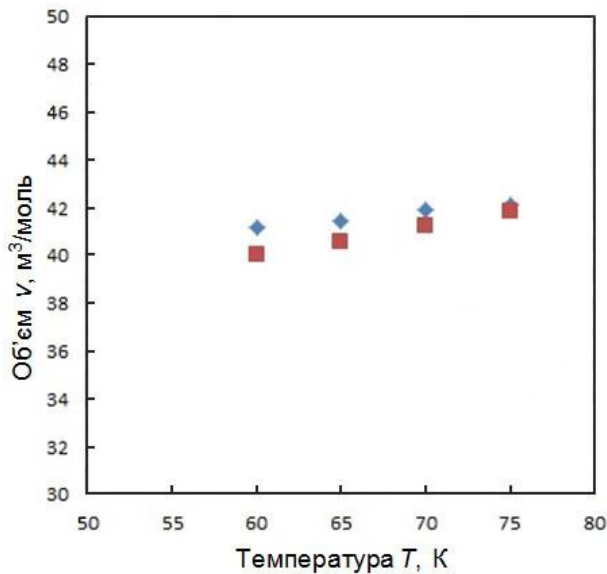
Відсутність експериментальних значень густини твердої фази в роботах, присвячених дослідженню фазової діаграми  $\text{CCl}_4$ , залишають лише можливість порівнювати результати розрахунку об'єму за теоретичним рівнянням стану з даними, отриманими методом Монте-Карло. Крім того результати комп'ютерного моделювання, отримані для  $\text{CF}_4$ , було порівняно з наявними експериментальними даними. У розрахунках були використані значення тиску та ізотермічної стисливості, наведені на рисунках 9 та 10. Помітні, але все ж допустимі відхилення від експериментальних даних спостерігаються лише при температурі 60 К.

На рисунку 12 наведено порівняння питомих об'ємів  $\text{CF}_4$ , розрахованих на лінії сублімації методом Монте-Карло, з експериментальними даними. Також проведено порівняння питомих об'ємів  $\text{CCl}_4$ , розрахованих за теоретичним рівнянням стану з даними комп'ютерного моделювання (рис. 13). Оскільки в

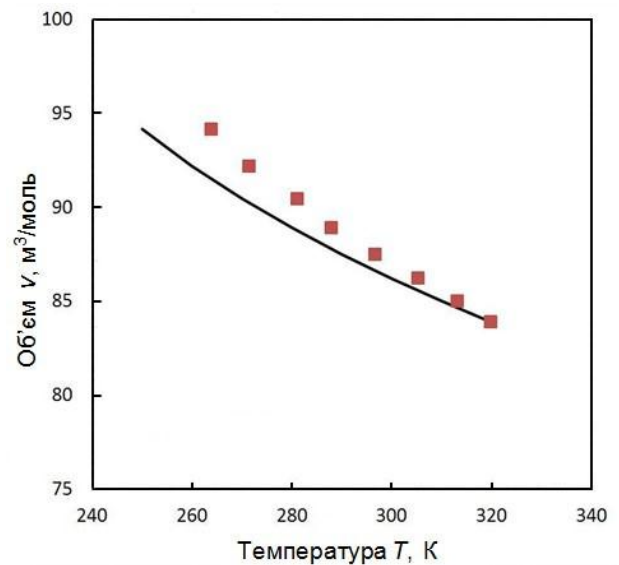
метану, розраховані методом Монте-Карло. Найбільший внесок в теплоємність і коефіцієнт теплового розширення спостерігається в районі потрійної точки. З ростом температури внески в усі термодинамічні властивості істотно зменшуються.

Крім дослідження методом Монте-Карло термодинамічних властивостей кристалічного метану були проведені також комп'ютерні експерименти з моделювання кристалів тетрахлорметану  $\text{CCl}_4$  та тетрафторметану  $\text{CF}_4$ . Комп'ютерні експерименти для моноклінної структури  $\text{CF}_4$  були проведені на лінії сублімації для β-фази при температурах  $T = 60 \dots 76$  К та для кристалічного  $\text{CCl}_4$  уздовж лінії плавлення

методі Монте-Карло об'єм задається, в програмі застосовані ті значення об'ємів, які відповідають тиску на лінії плавлення.



**Рис. 12** – Порівняння результатів розрахунку об'єму  $CF_4$  методом Монте-Карло (■) з експериментальними даними ФТІНТ м. Харків (◆)



**Рис. 13** – Порівняння результатів розрахунку об'єму  $CCl_4$  за теоретичним рівнянням стану (—) з даними комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло (■)

Отримані результати, знаходяться в розумній згоді з наявними експериментальними даними. Результати розрахунку термодинамічних властивостей за рівняннями стану і з використанням комп'ютерного моделювання також добре узгоджуються. З огляду на використання однієї потенціальної моделі можна відзначити, що запропонована форма рівняння стану виправдана. Детальні таблиці термодинамічних властивостей  $CCl_4$  та  $CF_4$ , що були розраховані за розробленими рівняннями стану, наведені у додатку до дисертації.

У четвертому розділі дисертації також детально описано нову версію автоматизованої системи «ThermoPro-5», розробленої автором, метою якої було забезпечити користувачів даними про теплофізичні властивості широкого спектру технічно важливих речовин. Оновлена система здатна обчислювати термодинамічні властивості речовин на лінії плавлення, а також розраховувати властивості в твердій і рідкій фазах. У системі передбачена можливість розрахунку термодинамічних властивостей твердого ксенону та інших отверділих благородних газів, метану, а також його галоїдопохідних за допомогою розроблених у роботі рівнянь стану. Автоматизована система «ThermoPro-5» дозволяє розраховувати для 55 речовин більше 30 властивостей, серед яких густина, ентальпія, ентропія, теплоємності, швидкість звуку, ізотермічний дросель-ефект, коефіцієнт об'ємного розширення, а для деяких з них також в'язкість, теплопровідність, число Прандтля та інші. Вона надає

користувачеві можливість вибрати необхідну речовину зі списку для проведення подальших розрахунків; вибрати одиниці виміру (молярні або питомі); вказати число значущих цифр у виведених результатах розрахунку; вибрати область термодинамічної поверхні для обчислень (однофазна, двофазна, лінія насичення, затвердіння); вибрати необхідні властивості для занесення в таблицю результатів; вибрати пару незалежних змінних – вихідних даних для розрахунку; вибрати тип розрахунків (розрахунок при заданих параметрах або на ізотермах та ізобарах або розрахунок в певному діапазоні значень з заданим кроком); зберегти результати розрахунків для подальшого аналізу та друку.

## ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

Основні висновки та результати дослідження полягають у наступному:

1. Розроблено обґрунтовані у рамках теорії збурень рівняння стану метану і його галоїдопохідних, що враховують октуполь-октупольну взаємодію молекул.

2. Показано, що отримане в роботі рівняння стану дозволяє розрахувати властивості кристалічного метану  $\text{CH}_4$  та його галоїдопохідних  $\text{CCl}_4$  та  $\text{CF}_4$  в області високих тисків так і помірних тисків.

3. Досліджено можливість визначення положення лінії плавлення на фазовій діаграмі метану, використовуючи канонічні рівняння стану для його твердої та рідкої фаз. Результати розрахунків параметрів лінії плавлення метану добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання, отриманими різними обчислювальними методами.

4. Методом чисельного моделювання Монте-Карло проведено розрахунки термодинамічних функцій метану та його похідних в однофазній області та на лінії плавлення, в області, де відсутні надійні експериментальні дані.

5. Показано, що отримане в роботі рівняння стану дозволяє розраховувати термодинамічні властивості рідкого метану з похибкою, що не перевищує похибки найбільш точних даних, отриманих в області високих тисків.

6. Оновлено автоматизовану систему розрахунку теплофізичних властивостей холодоагентів, до якої включено запропоновані в роботі рівняння стану.

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

8. Практичну цінність та перспективи впровадження мають результати розрахунків, які можуть використовуватись при проектуванні та аналізі систем заохолодження та термостатування, а саме сублімаційних акумуляторів холоду та плавлення на затверділих газах.

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Vasserman A.A., Slynko A.G., Bodyul S.V., Gondarenko Yu.V., Bodyul E.S. Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids.// International Journal of Thermophysics. – 2001. – Vol. 22, No. 2. – P. 478-484. *(Особистий внесок автора: аналіз літературних джерел, проведення розрахунків, розробка програмних модулів)*
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. *(Особистий внесок автора: розробка програмних модулів, розробка інтерфейсу)*
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. *(Особистий внесок автора: розробка програмних модулів)*
4. Yakub L.N., Bodiul O.S. Low-temperature equation of state of solid methane. // Refrigeration engineering and technology. – 2016. – Vol. 52, iss. 1. – P. 80-85. *(Особистий внесок автора: постановка задачі, виконання розрахунків, підготовка статті до публікації)*
5. Якуб Л.Н., Бодюл Е.С. Термодинамические свойства метана при высоких давлениях. // Технические газы. – 2016. – Том 16, № 2.– С. 54-59. *(Особистий внесок автора: аналіз літературних джерел за тематикою статті, виконання розрахунків)*
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. *(Особистий внесок автора: аналіз літературних джерел, виконання розрахунків, підготовка статті до публікації)*
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. 57-61. *(Особистий внесок автора: виконання розрахунків, обробка та аналіз результатів дослідження)*
9. Yakub, L.N, Bodiul, O.S. Thermodynamic properties of CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> on the melting line. Theory and computer simulation. / L.N. Yakub, O.S. Bodiul // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45, iss. 3. – P.254-259. *(Особистий внесок автора: участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків, підготовка статті до публікації)*

### Публікації апробаційного характеру:

1. Vasserman A.A., Slynko A.G., Bodyul S.V., Gondarenko Yu.G., Bodyul E.S. 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. (*Особистий внесок автора: розробка програмних модулів*)
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. (*Особистий внесок автора: розробка програмних модулів, розробка інтерфейсу, підготовка презентації, доповідь на конференції та участь у дискусії*)
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. (*Особистий внесок автора: виконання розрахунків, підготовка презентації, участь у дискусії, підготовка матеріалів до публікації*)
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 (*Особистий внесок автора: виконання розрахунків, підготовка матеріалів до публікації*)
5. Якуб Л.Н., Бодюл Е.С. Плавление и свойства сосуществующих фаз метана при высоких давлениях. Праці XVI Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології» (5-7 жовтня 2016 року). – 2016. – С. 69-71. (*Особистий внесок автора: виконання розрахунків, підготовка презентації, доповідь на конференції, участь у дискусії, підготовка матеріалів до публікації*)
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. (*Особистий внесок автора: виконання розрахунків, підготовка матеріалів до публікації*)
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. (*Особистий внесок автора: виконання розрахунків, підготовка презентації, участь у дискусії, підготовка матеріалів до публікації*)

8. Yakub L.N., Bodiul E.S. Thermodynamic Properties of CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> 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). (*Особистий внесок автора: участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків, підготовка матеріалів до публікації*)
9. Якуб Л.М., Бодюл О.С. Термодинамічні властивості отверділих метану CH<sub>4</sub>, перфторметану CF<sub>4</sub> та перхлорметану CCl<sub>4</sub>. // Матеріали XVII Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми енергетики та екології», 26-29 вересня 2018 року. – 2018. – Одеса. – С. 183-184. (*Особистий внесок автора: участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків, підготовка презентації, участь у дискусії, підготовка матеріалів до публікації*)

## АНОТАЦІЯ

**Бодюл О. С. Теплофізичні властивості конденсованих фаз метану та його галоїдопохідних.** – Рукопис.

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

Дисертаційна робота присвячена комплексному розрахунково-теоретичному дослідженню теплофізичних властивостей конденсованих фаз метану та його галоїдопохідних на лінії плавлення та в однофазній області в широкій області температур і тисків. Розроблено обґрунтовані в рамках теорії збурень рівняння стану метану та його галоїдопохідних, що враховують нецентральну октуполь-октупольну взаємодію молекул. За допомогою канонічних рівнянь стану для твердої та рідкої фаз метану визначено розташування лінії плавлення на фазовій діаграмі. Методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло розраховано термодинамічні функції метану в області, де відсутні надійні експериментальні дані. Оновлено автоматизовану систему розрахунку теплофізичних властивостей холодоагентів. Прогнозовано поведінку термодинамічних властивостей метану та його похідних тетрачлорметану та тетрафторметану в однофазній області та на лінії плавлення за допомогою методу комп'ютерного експерименту Монте-Карло та запропнованих рівнянь стану. Зіставлення отриманих в роботі результатів з наявними даними експерименту показує, що розроблені теоретично обґрунтовані рівняння стану можуть бути застосовані також до інших холодоагентів, що мають структуру, подібну до структури метану.

**Ключові слова:** термодинамічні 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. Equations of state of methane and its halogen derivatives, taking into account the octupole-octupole interaction of molecules were developed in the framework of perturbation theory. Location of the melting line in the phase diagram of methane was determined using canonical equations of state for the solid and liquid phases. Thermodynamic functions of methane are predicted using Monte Carlo computer simulation in the region where reliable experimental data are missing. The automated system for calculating the thermophysical properties of refrigerants was upgraded. Thermodynamic properties of methane and its derivatives  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CF}_4$  in on their melting lines in single-phase regions are calculated. 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.

**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.

Підписано до друку 27.05.2019  
Обсяг 0,9 авт. арк. Формат 60x84/16  
Тираж 100 прим. Папір офсетний. Зам. № 1182

Надруковано у типографії ПП «ДІОЛ-ПРИНТ»  
вул В.Стуса, 2б, м. Одеса