



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. В. Алтунин, О. Г. Гадецкий, О методике построения фундаментальных уравнений состояния чистых веществ по разнородным экспериментальным данным, *ТВТ*, 1971, том 9, выпуск 3, 527–534

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

11 февраля 2025 г., 15:44:28



УДК 536.71

## О МЕТОДИКЕ ПОСТРОЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО РАЗНОРОДНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

*В. В. Алтунин, О. Г. Гадецкий*

Предложен способ построения на ЭЦВМ единых уравнений состояния для чистых веществ на основании статистической обработки разнородных экспериментальных термодинамических данных.

Применение машинных методов для обработки экспериментальных термодинамических данных позволяет достаточно оперативно построить точные и дальнедействующие уравнения состояния чистых веществ [1—10]. По мере расширения области применимости уравнения состояния и в особенности при увеличении требуемой точности аппроксимации существенно возрастают сложность самого уравнения и вычислительные трудности, связанные с его поиском. Поэтому известное распространение получили системы из двух-трех уравнений [11—13], каждое из которых описывает локальную зону — газовую или жидкую фазы [11, 12], причем для околокритической области иногда составляют отдельные уравнения [13]. Такие системы как правило включают уравнения различной структуры, содержат большое количество констант и к тому же часто не обеспечивается строгая стыковка уравнений на границах локальных областей (см., например, [11, 12]).

Более предпочтительными являются единые для газовой и жидкой фаз уравнения состояния, которые допускают точные аналитические расчеты во всей однофазной области, включая линии равновесия фаз. Такие уравнения состояния удалось построить для  $H_2O$  [6],  $N_2$  [14],  $He$  и  $H_2$  [15]. Из упомянутых работ лишь в [6] использована чисто машинная процедура поиска уравнения состояния и вполне строго удовлетворяются условия термодинамического равновесия на границе жидкость — пар вплоть до тройной точки. Эта ситуация стимулировала продолжение работы, начатой авторами в [4, 9]. В данной статье последовательно излагаются основные положения новой машинной методики и действующей программы счета, которые отличаются большей универсальностью по сравнению с предложенными ранее и могут быть использованы для целенаправленного поиска фундаментальных уравнений состояния веществ.

**Предварительные замечания.** В математическом смысле задача построения искомого уравнения состояния  $F(z, \rho, T) = 0$ , где  $z = P/\rho RT$ ,  $\rho$ ,  $P$  и  $T$  — фактор сжимаемости, плотность, давление и температура сводится к задаче приближения функции от двух переменных на множестве точек при наличии дополнительных ограничений. Для этого обычно используют метод наименьших квадратов с неортогональными полиномами в качестве базиса разложения\*. Поиск термического уравнения состояния производят

\* Известны лишь две работы, в которых для приближения  $z(\rho, T)$ -поверхности на множестве экспериментальных точек использованы ортогональные полиномы. В [2] построено уравнение состояния  $H_2O$ , а в [10] — уравнение состояния газообразной  $CO_2$ .

как правило только по  $z(\rho, T)$ -данным, а измерения других термодинамических величин используют лишь для качественного контроля. Практические исследования показали, однако, что для построения точного единого уравнения состояния требуется привлекать не только опытные данные по сжимаемости, но и результаты калориметрических измерений. Последние существенно важны при описании границ двухфазной области [16]. Совместная обработка различных термодинамических данных необходима еще и потому, что она имеет важное значение для определения достоверности и согласованности между собой исходных опытных величин [5, 17]. При этом желательно, чтобы действующая программа включала несколько типов аппроксимирующих функций и допускала оперативное изменение количества определяемых параметров, фиксацию и исключение желаемой части коэффициентов получаемого уравнения. Кроме того, необходимо предусмотреть возможность решения задачи при наличии ограничений, которые могут быть наложены на искомое уравнение состояния в критической точке (критические условия), на границах двухфазной области (правило Максвелла), при низких плотностях (вириальное разложение) и т. д.

Единые уравнения состояния являются по необходимости сложными и как показывает практика содержат 40—50 и более констант [3, 6, 9, 15]. Это означает, что при реализации метода наименьших квадратов в рассматриваемой задаче аппроксимации необходимо решать алгебраические системы высокого порядка (50-го и выше). Вследствие плохой обусловленности матрицы нормальных уравнений точность решения таких систем существенно зависит от метода обращения матрицы [9, 18, 19]. При  $m \geq 30$  в случае прямого обращения матрицы могут возникать колебания (биения) минимизируемой суммы квадратов отклонений  $S$  [9] и поиск оптимального решения становится затруднительным. Поэтому нами разработана и реализована специальная процедура для регуляризации решения систем высокого порядка.

Следует подчеркнуть, что возможность устойчивого решения систем высокого порядка еще недостаточное условие для полного решения проблемы целенаправленного поиска фундаментального уравнения состояния, так как при поиске такого уравнения задача аппроксимации существенно осложняется дополнительными термодинамическими требованиями, не зависящими от сложности аппроксимирующей функции.

**Форма уравнения состояния.** В качестве аппроксимирующей функции нами принята обобщенная линейная форма

$$\tilde{z} = \sum_{k=1}^n f_k(\rho, \tau) \sum_{i=0}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ijk} \alpha_k^i(\rho, \tau) \beta_k^j(\rho, \tau) \quad (1)$$

или

$$\tilde{z} = f_1 \sum_{i=0}^{r_1} \sum_{j=0}^{s_i^{(1)}} b_{ij1} \alpha_1^i \beta_1^j + f_2 \sum_{i=0}^{r_2} \sum_{j=0}^{s_i^{(2)}} b_{ij2} \alpha_2^i \beta_2^j + \dots$$

где  $\tau = T/T_{кр}$ .

При специальном выборе функций  $f_k$ ,  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  из (1) нетрудно получить частные линейные зависимости

$$\tilde{z} = \sum_{i=0}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \rho^i / \tau^j, \quad (1a)$$

$$\tilde{z} = \alpha_0(\rho) + \alpha_1(\rho) 1/\tau + \alpha_2(\rho) \beta_2(\tau) + \alpha_3(\rho) \beta_3(\tau) + \dots, \quad (1b)$$

$$\tilde{z} = 1 + \rho \sum_{i=0}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} (\rho - \rho_0)^i (1/\tau - 1/\tau_0)^j \quad (1в)$$

и т. д. Форма (1) охватывает широкий класс функциональных зависимостей и позволяет использовать в качестве составного элемента искомого уравнения состояния полученные ранее теоретические или эмпирические уравнения, смещать центр разложения по  $\rho$  и  $\tau$  в любую точку поверхности, строго фиксировать прохождение искомого уравнения через заданную точку и некоторые характерные изолинии на  $z, \rho, T$ -поверхности. Например, кривую идеального газа ( $z = 1$ ) можно зафиксировать с помощью формы

$$z = 1 + \sum_{k=1}^n \gamma^k(\rho, \tau) \sum_{ij} b_{ijk} \alpha_k^i \beta_k^j, \quad (1г)$$

где  $\gamma$  — уравнение изолинии  $z = 1$  в  $\rho, T$ -переменных, а предварительно составленное уравнение критической изотермы можно зафиксировать с помощью формы

$$z = z_{T=T_{кр}}(\rho) + (T - T_{кр}) \sum_{ij} b_{ij} \alpha^i \beta^j. \quad (1д)$$

В частности, форма (1) охватывает типы уравнений, рассмотренные в [1, 3, 4—7, 11—15].

#### Основные процедуры.

1. В качестве меры приближения к аппроксимируемым экспериментальным термодинамическим данным служит сумма квадратов отклонений (квадратичный функционал)  $S$ .

В минимизируемый функционал включено несколько слагаемых, каждое из которых ответственно за определенную категорию обрабатываемых термодинамических величин

$$S = \sum_j \sum_{k_j=1}^{N_j} \Omega_{k_j} (f_{k_j}^{он} - \tilde{f}_{k_j})^2, \quad (2)$$

где вес  $\Omega_k$  каждой опытной точки  $k$  серии  $j$  находится по предварительно оцененным относительным ошибкам эксперимента  $\delta_k$

$$\Omega_k = 1 / (\delta_k f_k^{он})^2. \quad (3)$$

В ходе обработки опытных данных  $\Omega_k$ , естественно, уточняются и истинные веса назначаются с учетом установленной согласованности рассматриваемых групп измерений. Конкретная форма слагаемых в (2) получена с помощью известных термодинамических соотношений.

Вириальные коэффициенты  $B_1, B_2, \dots$ , определены дифференцированием (1) по  $\rho$ , а именно  $B_1 = \{(\partial z / \partial \rho)_\tau\}_{\rho \rightarrow 0}$  и т. д. При таком подходе оказываются равновозможными как функциональное, так и вариационное (точечная аппроксимация) удовлетворение температурным зависимостям вириальных коэффициентов.

2. Кроме непосредственно измеряемых термодинамических величин (сжимаемость  $z$ , теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$ , энтальпия  $h$ , адиабатный  $\mu$  и изотермический  $\delta$ , дроссель-эффекты, скорость звука  $a$ ), в минимизируемый функционал включен изобарно-изотермический потенциал

$$\Phi = \Phi_{T^0} + RT(z - 1) + RT \ln(\rho RT / p_{ст}) + RT \int_0^{\rho} (z - 1) d\rho / \rho. \quad (4)$$

По (4) обеспечивается условие равновесия сосуществующих фаз. В этом случае на границах двухфазной области жидкость — пар выполняется равенство потенциалов

$$\Phi'' = \Phi'. \quad (5)$$

В общем случае слагаемое квадратичного функционала, ответственное за

условие (5), имеет вид

$$S_{\Phi} = \Omega_{\Phi} \int_{T_0}^{T_{кр}} \{\Phi[\rho'(b_{ij}); b_{ij}; T] - \Phi[\rho''(b_{ij}); b_{ij}; T]\}^2 dT, \quad (6)$$

где  $T_0$  и  $T_{кр}$  — температуры в тройной и критической точках. Однако включение  $S_{\Phi}$  по форме (6) в минимизируемый функционал (2) значительно усложняет систему нормальных уравнений. Применение для ее решения любого итерационного процесса приводит к цепочке **нелинейных** уравнений с численным интегрированием на некоторых этапах. В данной работе удовлетворение условию (5) производится на дискретном множестве точек приближенно со следующей последовательностью операций. На основании обработки линейных относительно  $\{b_{ij}\}$  свойств, например только  $z(\rho, T)$  или  $z(\rho, T) + h(\rho, T) + c_v(\rho, T)$ , строится уравнение состояния  $z(b_{ij}^0, \rho, T)$ . Далее с помощью заранее полученной интерполяционной формулы для температурной зависимости давления насыщенного пара  $p_n = \Phi(T)$  определяются значения плотности пара  $\rho''$  и жидкости  $\rho'$  на линии насыщения и рассчитываются равноотстоящие значения  $\Phi_k''(\rho_k'', T_k, b_{ij}^0)$ . Из величин  $\Phi_k''$ ,  $\rho_k''$ ,  $\rho_k'$ ,  $T$  формируются массивы, являющиеся аналогами (6), и вклад в общий функционал в этом случае определяется выражением

$$S_{\Phi} = \sum_{k=1}^{\tilde{N}/2} \Omega_{\Phi} \{\Phi_k'' - \Phi[\rho_k''(b_{ij}^0), T_k, b_{ij}]\}^2 + \\ + \sum_{k=1}^{\tilde{N}/2} \Omega_{\Phi} \{\Phi_k'' - \Phi[\rho_k'(b_{ij}^0), T_k, b_{ij}]\}^2. \quad (7)$$

Использование (7) не нарушает линейности системы нормальных уравнений и позволяет в результате одной итерации скомпенсировать в значительной мере «пвязку» по  $\Phi''(b_{ij})$  и  $\Phi'(b_{ij})$ , которая до итерации может достигать 20 и более процентов.

По мере включения в обработку новых групп измерений положение кривой насыщения на  $p_n, \rho, T$ -поверхности может несколько изменяться. Поэтому после каждой новой итерации значения  $\Phi''$ ,  $\rho''$  и  $\rho'$  пересчитываются заново. Эта процедура обеспечивает согласование всех величин выражения (7) с исходными термическими и калориметрическими опытными данными и приводит к увеличению точности аппроксимации в целом.

Многочисленные расчеты на разных веществах показали, что для заданного массива экспериментальных данных (в однофазной области и на линии насыщения) найденные из первого приближения значения потенциалов и плотности достаточно точны. При хорошем описании опытных данных изменение структуры и даже формы уравнения не приводит к заметным вариациям  $\Phi_k''$ ,  $\rho_k''$  и  $\rho_k'$  и процесс последовательных приближений, осуществляемый по рассмотренной схеме, во всех случаях сходится достаточно быстро. Это объясняется тем, что дополнительное условие (5) приводит к изменению  $z(\rho, T)$ -поверхности главным образом в двухфазной области, где непосредственные измерения обычно отсутствуют и потому возможны сравнительно большие отклонения в ходе  $p, v$ -изотерм.

В итоговых единых уравнениях состояния мы допускали «пвязку» потенциалов  $\Phi''(\rho'', T)$  и  $\Phi'(\rho', T)$  не более чем 0,01%. При этом расхождения значений  $p_n$ , найденных из условия  $\Phi' \equiv \Phi''$  (т. е. при абсолютно строгом совпадении потенциалов) и  $\Phi' \simeq \Phi''$  (т. е. в нашем случае с погрешностью менее 0,01—0,04 кДж/кг, что составляет 0,01%), составляло не более 0,2—0,3%, а расхождение значений теплоемкости  $c_p'$  — обычно не более 3—5%. В последнем случае сравнительные расчеты выполнялись по уравнениям

$$c_p = c_v + R[z + T(\partial z / \partial T)_{\rho}]^2 [z + \rho(\partial z / \partial \rho)_{T}]^{-1}, \quad (8)$$

где при  $\Phi' \simeq \Phi''$

$$c_v' = c_v^0 - R \int_0^{\epsilon'} \partial/\partial T [T^2 (\partial z/\partial T)_\rho]_\rho d\rho/\rho, \quad (9a)$$

а при  $\Phi' \equiv \Phi''$

$$c_v' = c_v^0 - R \int_0^{\epsilon''} \partial/\partial T [T^2 (\partial z/\partial T)_\rho]_\rho d\rho/\rho - T \left\{ \frac{d^2 p_H}{dT^2} (v'' - v') + \right. \\ \left. + \left[ \frac{dp_H}{dT} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]^2 \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T - \left[ \frac{dp_H}{dT} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]^2 \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right\}. \quad (9b)$$

3. Граничные условия в критической точке жидкость — пар удовлетворяются с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. В этом случае минимизируемый функционал по сравнению с (2) еще более усложняется и приобретает вид

$$S_{кр} = \sum_j S_{kj} + \lambda_1 [(\partial p/\partial v)_{T, кр} - 0] + \lambda_2 [(\partial^2 p/\partial v^2)_{T, кр} - 0] + \\ + \lambda_3 [(\partial p/\partial T)_{v, кр} - (dp_H/dT)_{кр}] + \dots, \quad (10)$$

где первое слагаемое соответствует квадратичному функционалу по (2), составленному без учета критических условий.

Поиск минимума (10) производится при некоторых значениях критических параметров вещества, заданных как константы. Указанный способ удовлетворения критическим условиям не является новым и использовался ранее при получении уравнений состояния для ряда веществ в [2, 5, 6]. Но в предыдущих работах процедура решения системы (10), такова, что при введении критических условий нарушается статистический смысл задачи аппроксимации экспериментальных данных\*.

В данной работе поиск критической точки, согласованной с массивами исходных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам, производится следующим образом. Первоначально на основании статистической обработки исходных данных без удовлетворения критическим условиям, т. е. из решения системы (2), устанавливается оптимальная структура уравнения заданной формы. Затем разыскиваются и запоминаются решения системы (10) при последовательно изменяющихся (в пределах установленных допусков) значениях  $T_{кр}$ ,  $\rho_{кр}$  и  $p_{кр}$ \*\* . Принимаемые значения параметров истинной критической точки соответствуют минимуму  $S_{кр}$ , а найденные при этом величины  $\{b_{ij}\}$  есть коэффициенты искомого уравнения состояния, аппроксимирующего заданную термодинамическую поверхность и удовлетворяющего граничным условиям в критической точке жидкость — пар. Следует заметить, что введение критических условий гарантирует более естественное изменение термодинамических свойств вблизи критической точки и устраняет несогласованность величин при  $T_{кр} + \Delta T$  и  $T_{кр} - \Delta T$  в случае счета при условии  $\Phi' \simeq \Phi''$ .

4. Рассматриваемая задача может быть решена в полном объеме лишь на основании совместной обработки термических и калориметрических опытных данных. Применение широкой совместной обработки разнородных данных, когда аппроксимируются не только  $z(\rho, T)$ ,  $c_v(\rho, T)$ ,  $h(\rho, T)$ , но и  $c_p(\rho, T)$ ,  $a(\rho, T)$ ,  $c_n(T_n), \dots$ , приводит с необходимостью к решению нелинейной системы нормальных уравнений при любой форме уравнения состояния.

\* На это обстоятельство обращено внимание в [20].

\*\* Вообще говоря, процедуру перебора значений  $T_{кр}$ ,  $\rho_{кр}$  и  $p_{кр}$  можно исключить, если ввести в (10) члены типа  $[(p_{кр}^{оп} - p_{кр}^{рас}) / (\Delta p_{кр})]^2, \dots$ , и т. д. В этом последнем случае автоматически учитываются погрешности критических параметров, но задача сразу же становится нелинейной и ее решение усложняется.

В нашем случае порядок системы довольно высокий ( $m \geq 50$ ) и применение составленной И. И. Силиным (1963 г.) стандартной программы для решения системы нелинейных уравнений нецелесообразно. Поэтому нами применена автономная процедура линеаризации квадратичного функционала (2): термодинамические функции, включенные в (2), разлагаются в ряд Тейлора в окрестности нулевого приближения с коэффициентами  $\{b_{ij}^0\}$ , опускаются члены, пропорциональные  $\{\Delta b_{ij}\}^2$ , и далее решается линейная задача относительно поправок  $\{\Delta b_{ij}\}$ .

В этом случае слагаемые в (2), квадратично зависящие от  $b_{ij}$ , приобретают вид\*, подобный  $z$

$$S_z = \sum_{k=1}^{N_z} \Omega_z \left\{ z_k^{\text{он}} - z_k(b_{ij}^0) - \sum_{ij} \Delta b_{ij} z_{ij}(\rho_k, \tau_k) \right\}^2.$$

Учет других свойств может быть проведен с помощью приближенных соотношений, аналогичных случаю изобарной теплоемкости  $c_p$

$$S_{c_p} = \sum_{k=1}^{N_{c_p}} \Omega_{c_p} \left\{ c_{p,k}^{\text{он}} - c_{p,k}(b_{ij}^0) + R \sum_{ij} \Delta b_{ij} \times \right. \\ \times \int_0^{\rho_k(b_{ij}^0)} \frac{\partial}{\partial T} \left[ T^2 \left( \frac{\partial z_{ij}}{\partial T} \right)_{\rho} \right]_{\rho} \frac{d\rho}{\rho} + \sum_{ij} \left( 2 \sum_{i'j'} b_{i'j'}^0 \left[ z(b_{i'j'}^0) + T_k \left( \frac{\partial z(b_{i'j'}^0)}{\partial T} \right)_{\rho} \right] \times \right. \\ \times \sum_{i'j'} b_{i'j'}^0 \left[ z(b_{i'j'}^0) + \rho_k \left( \frac{\partial z(b_{i'j'}^0)}{\partial \rho} \right)_{T} \right] \left[ z_{ij} + T_k \left( \frac{\partial z_{ij}}{\partial T} \right)_{\rho} \right] - \sum_{i'j'} b_{i'j'}^0 \left[ z(b_{i'j'}^0) + \right. \\ \left. + T_k \left( \frac{\partial z(b_{i'j'}^0)}{\partial T} \right)_{\rho} \right]^2 \left[ z_{ij} + \rho_k \left( \frac{\partial z_{ij}}{\partial \rho} \right)_{T} \right] \right) \times \\ \left. \times \left( \sum_{i'j'} b_{i'j'}^0 \left[ z(b_{i'j'}^0) + \rho_k \left( \frac{\partial z(b_{i'j'}^0)}{\partial \rho} \right)_{T} \right] \right)^{-2} \Delta b_{ij} \right\}^2. \quad (11)$$

Дифференцируя преобразованные выражения по  $\Delta b_{ij}$ , получим линейную систему нормальных уравнений, решение которой производится тем же способом, что и при обработке только  $z, \rho, T$ -данных.

Найденное скорректированное решение снова рассматривается в качестве нулевого приближения и процесс уточнения повторяется несколько раз.

Успешное применение метода линеаризации в первую очередь зависит от выбора нулевого приближения. В нашем случае к точности аппроксимирующей функции  $z(\rho, T, b_{ij}^0)$  предъявляются повышенные требования по двум причинам. Во-первых, потому, что в сверхкритической области значения  $(\partial^2 c_p) / (\partial b_{ij}^0)^2$  могут быть чрезмерно большими, погрешность от пренебрежения в (11) членами, пропорциональными  $\Delta b_{ij}^2, \Delta b_{ij}^3, \dots$ , может оказаться недопустимой и итерационный процесс не будет сходиться. Во-вторых, потому, что calorиметрические и акустические измерения (такие, как  $c_p, \mu, \delta_T, a$ ) заданы обычно в  $p, T$ -переменных и при обработке этих данных в ходе решения задачи требуется приводить их к  $\rho, T$ -переменным, а это, естественно, имеет смысл лишь при хорошем исходном уравнении  $z(\rho, T, b_{ij}^0)$ . Поэтому целесообразно искать нулевое приближение с учетом всех линейных относительно параметров  $\{b_{ij}\}$  термодинамических свойств и лишь после этого включать в обработку  $c_p(p, T), a(p, T)$  и др.

5. Исследуя возможность применения уравнения типа (1а) для одновременного описания газовой и жидкой фаз, мы установили [9], что при

\* Соотношения (11) записаны для двухиндексной формы уравнения состояния  $z = \sum_{ij} b_{ij} z_{ij}(\rho, \tau)$ , где  $z_{ij}$  — заданная функция  $\rho$  и  $\tau$ . Для трехиндексной формы (1) соответствующие выражения более громоздки и здесь не приводятся.

увеличении порядка системы нормальных уравнений выше 25—30 прямое обращение матрицы приводит к большим погрешностям в искомых  $\{b_{ij}\}$  и часто даже несущественное изменение структуры уравнения состояния приводит к весьма значительным колебаниям (биениям) величины  $S$ . Точность решения системы как правило не находится в соответствии с качеством приближения. Причину указанной неустойчивости следует искать, по нашему мнению, не только в ошибках округления при линейных преобразованиях, но и в ошибках вычисления матричных элементов и вектора свободных членов.

Для регуляризации решения, т. е. для получения монотонного уменьшения квадратичного функционала при увеличении числа членов аппроксимирующего уравнения предложен и осуществлен итерационный процесс уточнения минимизирующего решения по следующей схеме \*:

$$\tilde{z}_{\text{рез}}^{(n)} = c_n \tilde{z}_{\text{рез}}^{(n-1)} + \sum_{i=1}^l c_i \tilde{z}_i. \quad (12)$$

Здесь  $\tilde{z}_{\text{рез}}$  — результирующее решение для  $(n)$  и  $(n-1)$ -го приближения,  $\tilde{z}_i$  — частные решения, найденные прямым методом,  $c_n$  и  $c_i$  — искомые коэффициенты.

Многократное суммирование производится в следующей последовательности. При фиксированном наборе параметров  $\{b_{ij}\}$  уравнения состояния (1) определяется несколько (4—5) частных решений  $\tilde{z}_1(b_{ij})$ ;  $\tilde{z}_2(b_{ij})$ , ..., каждое из которых находится с использованием различных методов обращения матрицы. Затем с помощью  $\tilde{z}_i$  строится их линейная комбинация (12) и коэффициенты  $c_i$  определяются с помощью метода наименьших квадратов по всей совокупности измерений сжимаемости. Аналогичная операция повторяется нужное число раз для других наборов параметров в (1) и суммирование частных решений по (12) продолжается до тех пор, пока происходит существенное уменьшение остаточного функционала  $S$ . Это обеспечивает устойчиво-монотонное уменьшение  $S$  при вариации искомых параметров. В итоге уточняются значения коэффициентов  $\{b_{ij}\}$  и достигается оптимальная (для выбранной структуры уравнения) аппроксимация исходных опытных данных. Важно подчеркнуть, что при этом, кроме планомерного уточнения минимизирующего решения, можно также при желании значительно увеличить количество коэффициентов уравнения состояния (до 70 и более). Устойчивость и высокая эффективность предлагаемой процедуры подтверждены конкретными расчетами.

6. Из предыдущего ясно, что рассматриваемая в этой статье задача является многоэтапной и в ходе ее решения необходимо исследовать сравнительно большое число вариантов уравнения состояния. Кроме того, искомое уравнение состояния является многопараметрическим и как правило обрабатываются большие массивы экспериментальных данных (от нескольких сотен до нескольких тысяч точек) \*\*. В связи с этим при разработке алгоритма программы особое внимание было уделено изысканию способов сокращения времени счета одного варианта. Наиболее важные способы подробно описаны в [9].

7. Все описанные здесь основные положения методики построения единого (фундаментального) уравнения состояния, охватывающего газовую и жидкую фазы при наличии широкого класса ограничений, реализованы в действующей программе. Программа составлена в кодах ЭЦВМ типа

\* Здесь рассматривается простейший случай, когда нулевое приближение ищется лишь по  $z(\rho, T)$ -данным. При совместной обработке разнородных данных формулы усложняются, но схема счета сохраняется прежней.

\*\* При описании процедур действующей программы мы не касались весьма трудоемкого и длительного этапа подготовки массивов исходных данных, проверки степени согласованности обрабатываемых групп измерений и уточнения статистических весов.



М-20, имеет общую длину  $\sim 16 \cdot 10^3$  восьмеричных кодов и позволяет, кроме процедур, связанных с непосредственным построением уравнения состояния и его количественным и качественным анализом, рассчитать и выдать на печать с помощью АЦПУ до 13 термодинамических величин в форме стандартных таблиц. Эта программа использована для построения уравнений состояния нескольких веществ, в том числе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  и  $\text{Ne}$ . В частности, уравнение состояния двуокиси углерода составлено в форме (1в) при  $r = 10$  и  $m = \sum s_i \approx 50$  по  $\sim 1300$  опытным точкам  $z(p, T)$  и  $\sim 400$  точкам  $c_p(p, T)$  и рекомендуется для точных расчетов в газовой и жидкой фазах от тройной точки ( $\sim 215^\circ \text{K}$ ) до  $1300\text{--}1500^\circ \text{K}$  при давлениях от 1 до  $\sim 3000 \text{ бар}$ , включая линии равновесия жидкость — пар и кривую затвердевания [21].

Московский энергетический  
институт

Поступила в редакцию  
18 VIII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. R. Strohbridge. Nat. Bur. Stand., Techn. Note, 129, 1962.
2. R. W. Bain, E. A. Paton, A. S. Scrimgeour. In Progr. Intern. Res. on Thermodynamic and Transp. Prop. II. Symp. on Thermophys. Prop. N. Y.—London, 1962, p. 118.
3. W. A. Stein. Methoden zum Aufstellen von Zustandgleichungen für reine fluide Stoffe. Braunschweig, 1965.
4. М. П. Вукалович, В. В. Алтуни, Г. А. Спиридонов. Теплофизика высоких температур, 5, 265, 528, 1967.
5. I. Hust, R. Mc. Carty. Cryogenics, 7, 200, 1967.
6. F. G. Keyes, J. H. Keenan, P. G. Hill, I. G. Moore. A Fundamental equation for liquid and vapour water. Paper to be presented at the Seventh Intern. Conf. on the Prop. of Steam. Tokyo, 1968.
7. А. А. Вассерман, А. Я. Крейзерова, Л. С. Сердюк. Ж. физ. химии, 43, 465, 1916, 1969.
8. А. Т. Яковлев. Теплофизика высоких температур, 8, 300, 1970.
9. В. В. Алтуни, О. Г. Гадецкий. Сб. Теплофизические свойства веществ. Труды МЭИ. Вып. 75, 1970, стр. 3.
10. В. В. Алтуни, М. А. Сахабетдинов. Сб. Теплофизические свойства веществ. Труды МЭИ. Вып. 75, 1970, стр. 26.
11. А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, В. А. Рабинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. Изд-во АН СССР, 1966.
12. А. А. Вассерман, В. А. Рабинович. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. Изд-во стандартов, 1968.
13. М. П. Вукалович, С. Л. Ривкиц, А. А. Александров. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во стандартов, 1969.
14. А. А. Вассерман, Я. З. Казавчинский, Л. С. Сердюк, А. Г. Слынько, В. П. Таран. В кн. Тр. Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике. Л., 1969, т. 2, стр. 60.
15. Я. З. Казавчинский, Л. С. Сердюк, В. П. Таран. В кн. Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах. Изд-во КСМИП, ГССД, 1969, т. 2, стр. 161, 171.
16. Л. Р. Фокин. В сб. Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов на ЭЦВМ. «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 84.
17. Л. Р. Фокин. Сб. Теплофизические свойства веществ. Тр. МЭИ. Вып. 75, 1970, стр. 14.
18. Д. К. Фадеев, В. Н. Фадеева. Вычислительные методы линейной алгебры. Физматгиз, 1960.
19. И. С. Березин, Н. П. Жидков. Методы вычислений, т. 2. Физматгиз, 1960.
20. А. Т. Яковлев. Теплофизика высоких температур, 7, 180, 1969.
21. В. В. Алтуни, О. Г. Гадецкий. Теплоэнергетика, 18, № 3, 1971.