

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА
СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ
(ГСССД)**

Разрешаю на денонапирование
Генеральный директор
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
 А. А. Коровайцев

«31» октября 2013 г.

УДК 546. 294:536. 7

ТАБЛИЦЫ СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

**ЭТАНОЛ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ЛИНИЯХ
КИПЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ В ДИАПАЗОНЕ
ТЕМПЕРАТУР 250.0 – 514.73 К**

ГСССД 282 – 2013

(ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ РЕДАКЦИЯ, тема RU.3.059-2014)

Москва – 2013

РАЗРАБОТАНЫ ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» с участием специалистов
Московского энергетического института Технического университета канд.
техн. наук Е. Е. Устюжанина, канд. техн. наук П. В. Попова, В. В.
Шишакова, И. А. Дерябина

ОДОБРЕНЫ экспертной комиссией в составе:

д-ра. техн. наук В. А. Рыкова,
д-ра. физ.-мат. наук В. Г. Мартынеца,
д-ра. техн. наук А.Б. Каплуна,
канд. техн. наук Ю.В. Мамонова.

ПОДГОТОВЛЕНЫ к утверждению Российским научно-техническим
центром информации по стандартизации, метрологии и оценке
соответствия (ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»)

УТВЕРЖДЕНЫ Федеральным агентством по техническому
регулированию и метрологии **«31» октября 2013 г. (протокол № 3)**

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА
СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ**

Таблицы стандартных справочных данных

Этанол. Термодинамические свойства на линиях
кипения и конденсации в диапазоне температур
250.0 – 514.73 К

**ГСССД
282 — 2013**

Tables of Standard Reference Data

Ethanol. Thermodynamic properties on the
coexistence curve in the temperature range 250.0 –
514.73 K

**GSSSD
282—2013**

ДЕПОНИРОВАННАЯ РУКОПИСЬ

УДК 546. 294:536. 7

Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 282 – 2013.

Этанол. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 250.0 – 514.73 К/ Е. Е. Устюжанин, П. В. Попов, В. В. Шишаков, И. А. Дерябин; Росс. научн.–технич. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ”– М., 2013, - 38 с.: Ил. – 15. Библиогр. назв. Депонированы в ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ” 31.10.2013 г., № 874 – 2013 кк.

Термодинамические свойства этанола, предложенные в настоящих таблицах в качестве стандартных справочных данных, рассчитаны с помощью группы уравнений. Эти уравнения обобщают опытные значения термодинамических свойств на линиях кипения и конденсации. Расчетные данные включают такие свойства, как плотность жидкости и газа, давление насыщения, теплота парообразования и производная от давления насыщения.

Авторы:	Е. Е. Устюжанин
	П. В. Попов
	В. В. Шишаков
	И. А. Дерябин

Термодинамические свойства этанола, предложенные в настоящем издании в качестве стандартных справочных данных, рассчитаны с помощью группы уравнений. Эти уравнения обобщают опытные значения термодинамических свойств на линиях кипения и конденсации от температуры $T = 250$ К до температуры критической точки $T_c = 514.73$ К. Расчетные данные включают такие свойства, как плотность жидкости и газа (ρ_l, ρ_g) , давление насыщения (P_s) , теплота парообразования (r) и производная от давления насыщения (dP_s/dT) .

Для описания плотностей жидкости и газа выбраны следующие уравнения

$$\rho_l = (f_d + f_s + 1) \rho_c, \quad (1)$$

$$\rho_g = (f_d - f_s + 1) \rho_c, \quad (2)$$

где ρ_c – критическая плотность.

Входящие в (1,2) свойства $(f_d$ – средний диаметр и f_s – параметр порядка) имеют комбинированную форму

$$f_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta} + B_{s2} \tau^{\beta+2\Delta} + B_{s3} \tau^2 + B_{s4} \tau^3, \quad (3)$$

$$f_d = B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2} \tau^{1-\alpha+2\Delta} + B_{d3} \tau^2 + B_{d4} \tau^3, \quad (4)$$

где $\tau = 1 - T/T_c$ – приведенное расстояние по температуре, (B_{si}) , и (B_{di}) – амплитуды, α , β , Δ – критические показатели.

Первые три члена уравнения (3), содержащие критические показатели (β, Δ) , представляют собой скейлинговую часть, $f_{s \text{ scale}}$. Форма $f_{s \text{ scale}}$ отвечает критериям масштабной теории критических явлений (МТ) и описывает параметр порядка в асимптотической и неасимптотической областях критической точки при приведенных температурах $\Delta \tau_{\text{scale}} = \tau_{\text{low}} \dots 0.1$, где τ_{low} соответствует максимальной температуре T_{high} , достигнутая в эксперименте.

Аналогично первая часть, $f_{d \text{ scale}}$, входящая в (4), включает предусмотренные МТ показатели (α, Δ) и описывает средний диаметр в области температур $\Delta \tau_{\text{scale}}$. Плотности $\rho(D, C, \tau)_{\text{scale}}$, которые определяется на основе свойств $f_{s \text{ scale}}$ и $f_{d \text{ scale}}$ и уравнений (1,2), именуются как Модель 1. Параметры Модели 1, $(D, C_{\text{scale}} = (B_{si}, B_{di}))$, подобраны таким образом, что значения $\rho(D, C, \tau)_{\text{scale}}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными (ρ_g, ρ_l, T) -

данными в интервале $\Delta\tau_{scale}$, при этом отклонения опытных точек не выходят за пределы погрешности эксперимента $\delta\rho_{exp}$.

В Модели 1 использован единый набор амплитуд C_{scale} и критических характеристик $D = (\alpha, \beta, \Delta, T_c, \rho_c, B_{s0}, B_{d0})$ для отражения плотности как жидкости, так и газа. Дополнительные слагаемые, входящие в (3,4) и имеющие целые степени, позволяют компенсировать отклонения от экспериментальных (ρ_g, ρ_l, τ) данных, возникающих при использовании Модели 1 в регулярной области температур ($0.5 > \Delta\tau_{reg} > 0.1$).

Плотности $\rho(D, C, \tau)$, которые определяется на основе свойств f_s и f_d (3,4) и уравнений (1,2), именуются как Модель 2. Ее коэффициенты найдены путем статистической обработки исходных (ρ_l, ρ_g, T) - данных, которые охватывают диапазон $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-4} \dots 0.5$ или интервал от $T_{low} = 250$ К до температуры T_{high} , расположенной вблизи T_c . При формировании этого массива данных рассмотрены результаты, полученные в работах [1...8], при этом в нашем анализе использованы экспериментальные данные, а также надежные литературные (ρ_l, ρ_g, T) - данные, найденные по обобщающим зависимостям. Измерения [1,2] выполнены под руководством Абдулагатова И.М. на прецизионной установке и относятся к новым результатам, которые не привлекались для построения известных обобщающих зависимостей.

В качестве критериев аппроксимации исходного массива точек нами использовано несколько характеристик, которые включают:

1) среднее квадратическое отклонение (СКО) исходных точек $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ от Модели 1, именуемое как S_1 , в виде

$$S_1 = (\sum \delta\rho_{scale\ k}^2 / N_1)^{0.5}, k = 1 \dots N_1, \quad (5)$$

где $\delta\rho_{scale\ k} = 100 (\rho_{exp\ k} - \rho_{scale\ k}) / \rho_{exp\ k}$ - локальное отклонение, $\rho_{scale\ k}$ - расчетное значение плотности $\rho(D, C, \tau)_{scale}$ в k -ой точке, полученное с помощью Модели 1, N_1 - количество точек в исходном массиве, которое относится к интервалу $\Delta\tau_{scale}$ как в газовой, так и жидкой фазах,

2) критерий S_2 , который имеет следующую форму

$$\delta\rho_k = 100 (\rho_{exp\ k} - \rho_k) / \rho_{exp\ k}, \quad S_g = (\sum \delta\rho_{g\ k}^2 / N_2)^{0.5}, \quad k = 1 \dots N_2, \\ S_l = (\sum \delta\rho_{l\ k}^2 / N_3)^{0.5}, \quad k = 1 \dots N_3, \quad S_2 = ((S_g^2 + S_l^2) / 2)^{0.5}, \quad (6)$$

где $\rho_{g\ k}$ – расчетное значение плотности $\rho(D, C, \tau)$, полученное с помощью Модели 2 в газовой фазе, N_2 – количество экспериментальных $(\rho_{g\ exp\ k}, \tau_k)$ точек, которые находятся в интервале $\tau_{low} \dots 0.12$ в газовой фазе, $\rho_{l\ k}$ – расчетное значение плотности $\rho(D, C, \tau)$, полученное с помощью Модели 2 в жидкой фазе, N_3 – количество $(\rho_{l\ exp\ k}, \tau_k)$ в интервале: $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-4} \dots 0.5$ в жидкой фазе,

3) третий критерий S_c задан в виде комбинации S_1 и S_2

$$S_c = ((S_1^2 + S_2^2) / 2)^{0.5}. \quad (7)$$

Нелинейный метод наименьших квадратов (НМНК) и компьютерная программа *Code 1*, разработанная нами для вычисления оптимальных параметров (D, C) , которые входят в Модель 2, позволили получить оптимальный вариант этой модели $\rho(D_{opt}, C_{opt}, \tau)$. Соответствующие параметры (D_{opt}, C_{opt}) показаны в Табл. 1, при этом программа *Code 1* вычисляла характеристики $D = (\alpha, \beta, T_c, \rho_c, B_{s0}, B_{d0})$, а значение $\Delta = 0.5$ взято как теоретическая оценка [9]. Модель $\rho(D_{opt}, C_{opt}, \tau)$ доставила следующие критерии аппроксимации $S_{c\ opt} = 1.37\%$, $S_1 = 1.05\%$ и $S_2 = 1.63\%$.

Анализ распределения локальных отклонений исходных данных от Модели 2 позволил сделать следующий вывод: Модель 2 удовлетворительно аппроксимирует исходные данные в жидкой фазе в интервале температур $0 < \tau < 0.5$, а так же в газовой фазе в интервале $0 < \tau < 0.12$. Сравнение с известными экспериментальными данными показало, что: а) точки, лежащие в интервале τ_{scale} , имеют локальные отклонения $\delta\rho_k$ в диапазоне $\pm 0.2\%$ в жидкой фазе и $\pm 3\%$ газовой фазе, б) в регулярной области отклонения $\delta\rho_k$ опытных данных не выходят за пределы $\pm 0.7\%$. В целом расчетные значения плотности $\rho(D_{opt}, C_{opt}, \tau)$ согласуются с опытными (ρ_g, ρ_l, T) данными в пределах погрешности эксперимента $\delta\rho_{exp}$ для указанных интервалов температуры.

Для описания плотности газа при температурах $0.12 < \tau < 0.5$ разработана логарифмическая модель в виде

$$\ln(\rho_g / \rho_c) = B_{g0} \tau^\beta + \sum B_{gi} \tau^{Ki}, \quad (8)$$

где $i = 1 \dots 5$, $K_1 = \beta + \Delta$, $K_2 = 7/4$, $K_3 = 9/4$, $K_4 = 11/2$, $K_5 = 15/2$, (B_{gi}) – численные коэффициенты, которые были определены статистической обработкой опытных данных, $D = (\beta, \Delta)$ – критические характеристики.

Параметры уравнения (8), представленные в Табл. 2, найдены путем обработки упомянутых опытных (ρ_g, T) данных в интервале температур $T_{low} < T < T_{high}$.

Таблица 1.

Параметры уравнений (1...4)

ρ_c , кг/м ³	T_c , К	α	β	Δ
271.19	514.73	0.112	0.325	0.5
B_{s0}	B_{s1}	B_{s2}	B_{s3}	B_{s4}
2.2	0.062471	-1.498806	1.663834	-0.807348
B_{d0}	B_{d1}	B_{d2}	B_{d3}	B_{d4}
0.855	1.117709	-1.824796	0.123909	0.666042

Таблица 2.

Параметры уравнения (8)

B_{g0}	B_{g1}	B_{g2}	B_{g3}	B_{g4}	B_{g5}
-2.673173	-3.180213	-6.428755	-13.625603	-79.090828	53.858894

Выражение для давления насыщения предложено в форме комбинированной модели

$$\ln(P_s/P_c) = B_{p0}\tau^{2-\alpha} + B_{p1}\tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p2}\tau^{2-\alpha+2\Delta} + B_{p3}\tau + B_{p4}\tau^5 + B_{p5}\tau^7 + B_{p6}\tau^9, \quad (9)$$

где $B = (B_{pi})$ – численные коэффициенты, P_c – давление в критической точке, α, Δ – критические характеристики.

Первая часть уравнения (9), которая содержит четыре слагаемые и включает критические характеристики $D = (\alpha, \Delta, P_c, T_c)$, отвечает критериям МТ и образует Модель 1 для представления давления насыщения $P_s(D, B_p, \tau)_{scale}$ в области температур τ_{scale} , при этом допуск расчетных данных, найденных с помощью Модели 1, является близким к погрешности эксперимента $\delta P_{s\ exp}$.

Член $B_{p1} \tau^{2-\alpha}$ отражает положение МТ о том, что должна выполняться степенная зависимость для второй производной от давления насыщения по температуре в окрестности критической точки в виде

$$d^2 P_s / dT^2 \approx A \tau^{-\alpha}, \quad (10)$$

где A – амплитуда, отвечающая условию $A > 0$.

Уравнение (9) или Модель 2 для давления насыщения $P_s(D, B, \tau)$ включает скейлинговую и регулярные части. Ее параметры найдены путем статистической обработки исходных данных, которые лежат в области температур $\tau_{low} \dots \tau_{high} =$

$10^{-4} \dots 0.5$. Компьютерная программа *Code 2*, которая опирается на НМНК и использована нами для аппроксимации исходных (P_s, T) данных, является аналогичной коду, который был применен при обобщении $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ – данных.

В качестве критериев аппроксимации исходных точек привлечены:

1) локальные и отклонения СКО исходных $(P_s, T_k)_{exp}$ - точек от Модели 1 в виде

$$\delta P_{s\ scale\ k} = 100 (P_{s\ exp\ k} - P_s(D, B, \tau_k)_{scale}) / P_{s\ k}, \quad S_1 = (\sum \delta P_{s\ scale\ k}^2 / N_1)^{0.5}, \quad (11)$$

где N_1 – количество экспериментальных $(P_s, T_k)_{exp}$ - точек в интервале

$\Delta \tau_{scale} = 0.1$, $P_s(D, B_p, \tau_k)_{scale}$ - давление, полученное на основе Модели 1,

2) локальные отклонения и СКО опытных $(P_s, T_k)_{exp}$ - точек от Модели 2 в форме

$$\delta P_{s\ k} = 100 (P_{s\ exp\ k} - P_s(D, B, \tau_k)) / P_{s\ exp\ k}, \quad S_2 = (\sum \delta P_{s\ k}^2 / N_2)^{0.5}, \quad (12)$$

где N_2 – количество экспериментальных $(P_s, T_k)_{exp}$ - точек, которые находятся в интервале $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-4} \dots 0.5$, $P_s(D, B_p, \tau_k)$ - давление, полученное на основе (9),

3) третий критерий S_c задан соотношением

$$S_c = ((S_1^2 + S_2^2)/2)^{0.5}. \quad (13)$$

С помощью программы *Code 2* найдены регулируемые параметры (9), представленные в Табл. 3, при этом программа определяла характеристики $D = (P_c, B_{p0})$, а значения α и T_c приняты равными соответствующим величинам, найденным при построении Модели 2 для плотности (Табл. 4), значение $\Delta = 0.5$ взято как теоретическая оценка [9]. В процессе оптимизации получены критерии аппроксимации $S_{c\ opt} = 0.36\%$, $S_1 = 0.45\%$ и $S_2 = 0.24\%$.

Анализ распределения локальных отклонений опытных данных от модели (9) дал возможность установить следующее: а) экспериментальные данные, относящиеся к интервалу $\Delta \tau_{scale}$, имеют отклонения δP_{sk} , лежащие в диапазоне $\pm 0.5\%$, б) в регулярной области отклонения δP_{sk} не выходят за пределы $\pm 0.2\%$, в) модель (9) удовлетворительно усредняет исходные данные в интервале температур $\tau_{high} < \tau < 0.5$, включая результаты [1...3, 11, 12], при этом расчетные значения $P_s(D_{opt}, B_{opt}, \tau)$ согласуются с опытными P_s, T - данными в пределах погрешности эксперимента, г) значение амплитуды B_{p0} является положительным, $B_{p0} = 0.1$, что обеспечивает соответствие модели (9) критерию (10), а также условию: $d^2 P_s / dT^2 \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_c$.

Таблица 3.

Параметры уравнения (9)

P_c , МПа	T_c , К	α	B_{p0}	B_{p1}
6.261	514.73	0.112	0.1	-15.7080259
B_{p2}	B_{p3}	B_{p4}	B_{p5}	B_{p6}
-7.53382119	-8.68712557	-22.420818	-65.49433	52.94086578

Теплота испарения описана с помощью известной зависимости [15]

$$r = \frac{dP_s}{dT} T \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_l} \right), \quad (14)$$

где dP_s/dT - производная, которая получена из уравнения (9).

С помощью уравнения (14) была посчитана теплота r . Расчетные данные представлены на Рис. 10П. Проведен сравнительный анализ поведения функции $r(\tau)$, рассчитанной в данной работе, и значениями, приведенными в [5]. На Рис. 11П. приведены вышеуказанные величины. Видно, что в околокритической области данные [5] лежат систематически выше. Это отклонение достигает 27.5%.

Параметры критической точки и критические показатели, входящие в (1...6), имеют значения: $T_c = 514.73$ К; $P_c = 6.261$ МПа; $\rho_c = 271.19$ кг/м³, $\alpha = 0.112$, $\beta = 0.325$. Величина $\Delta = 0.5$ принята как результат, полученный методами МТ. Критические характеристики $D = (\rho_c, T_c, P_c, \alpha, \beta)$ были определены в процессе совместной обработки опытных P_s , ρ_l , ρ_g , T – данных и являются едиными для моделей (1...4,8,9). Методики обработки опытных данных, с помощью которых получены уравнения (1...4,8,9), а также результаты обобщения термодинамических свойств этанола на пограничной кривой изложены в публикациях [13,14].

С помощью модели (9) были рассчитаны производные dP_s/dT и d^2P_s/dT^2 . На Рис. 5П и 6П показаны вышеуказанные величины.

Рекомендуемые значения свойств ($P_s, dP_s/dT, \rho_l, \rho_g, r$) приведены в Таблице 4 и охватывают диапазон температур $250 \dots T_c$. Шаг таблиц принят равным 2 К, 1 К, 0.1 К и 0.01 К в зависимости от интервала температур. Таблицы впервые описывают указанный комплекс взаимосогласованных свойств в критической области, которые отвечают как требованиям МТ, так и точности современного теплофизического эксперимента. Табулированные величины (P_s, ρ_l, ρ_g, r) были сопоставлены с известными расчетными данными, включая результаты [1,5,8,18]. Получены значения второй производной d^2P_s/dT^2 (Приложение).

При сравнении экспериментальных результатов и расчетных данных, относящихся к рекомендуемым моделям, были вычислены СКО значений (ρ_l, ρ_g, P_s, T) от свойств, найденных по рекомендуемым моделям.

Отклонения опытных данных о плотности жидкости от значений, рассчитанных с помощью Модели 2 в интервале $\tau_{low} < \tau < 0.5$, удовлетворительно согласуются с надежными опытными данными (Рис. 7П); анализ дал следующие СКО: 0.52 % для данных [1,2], 0.15 % для [6] и 0.25 % для [5]. Выявлены существенные отклонения для ряда источников: СКО составляет 14.7% для [4] и 4.3 % для [7].

Отклонения опытных данных о плотности газа от значений, рассчитанных с помощью Модели 2 в интервале $\tau_{low} < \tau < 0.12$, согласуются с литературными результатами (Рис. 8П.) в следующих границах: СКО для данных [1,2] составило 5.8 % и СКО для данных [5] составило 5.7 % в интервале $\tau_{low} < \tau < 0.12$. Модель (8) удовлетворительно описывает исходные данные в интервале $0.12 < \tau < 0.5$, при этом СКО составило 1.3 %. Выявлены существенные систематические отклонения для ряда литературных источников: СКО составляет 39.4 % для [4] и 15.7 % для [7].

Отклонения литературных (P_s, T) - данных от расчетных значений, найденных с помощью модели (9), представлены на Рис. 9П и 10П. Получены следующие СКО: 0.21 % для данных [1,2], 0.42 % для данных [3], 0.63 % для данных [5], 0.62 % для данных [11], 0.48 % для данных [12], 0.85 % для данных [7], 12 % для данных [4], 6 % для данных [19], 0.82 % для данных [20], 2.6 % для данных [21]. Отклонения расчетных P_s, T - данных [16] лежат в диапазоне ± 2 %, а отклонения экспериментальных P_s, T - данных [17] лежат в диапазоне ± 2.5 %.

Характеристика исходных данных, которые были привлечены для построения уравнений (1...4,8,9), компьютерные программы, созданные для расчета таблиц по этим уравнениям, и методика оценки погрешности табулированных свойств освещены в Приложении. ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ” располагает электронной версией настоящего издания,

которая содержит методические материалы и таблицы стандартных справочных данных о термодинамических свойствах этанола.

Стандартные справочные данные о термодинамических свойствах этанола на
линиях кипения и конденсации

<i>T</i>	<i>P</i>	ρ_g	ρ_l	<i>r</i>	dP_s/dT
К	МПа	кг/м ³	кг/м ³	кДж/кг	МПа/К
250	0,000270	0,00599	824,14	957,16	2,27E-05
255	0,000409	0,00890	820,40	955,31	3,29E-05
260	0,000610	0,01301	816,60	952,87	4,71E-05
265	0,000894	0,01872	812,75	949,93	6,63E-05
270	0,001292	0,02655	808,85	946,54	9,19E-05
275	0,001839	0,03713	804,89	942,76	0,000126
280	0,002582	0,05122	800,88	938,63	0,000170
285	0,003577	0,06976	796,81	934,20	0,000226
290	0,004894	0,09386	792,67	929,49	0,000298
295	0,006616	0,1248	788,47	924,52	0,000388
300	0,008843	0,1642	784,21	919,32	0,000500
305	0,01169	0,2138	779,88	913,88	0,000637
310	0,01530	0,2756	775,48	908,21	0,000804
315	0,01982	0,3520	771,01	902,31	0,001005
320	0,02545	0,4456	766,47	896,16	0,001246
325	0,03239	0,5594	761,84	889,75	0,00153
330	0,04086	0,6968	757,14	883,07	0,001864
335	0,05114	0,8614	752,35	876,09	0,002254
340	0,06352	1,057	747,47	868,79	0,002706
345	0,07831	1,289	742,50	861,17	0,003225
350	0,09587	1,562	737,43	853,17	0,003818
355	0,11660	1,880	732,26	844,79	0,004492
360	0,14089	2,252	726,99	836,01	0,005252
365	0,16922	2,682	721,61	826,79	0,006106
370	0,20205	3,178	716,10	817,14	0,007060
375	0,23991	3,748	710,48	807,01	0,008119
380	0,2833	4,401	704,72	796,40	0,009290
385	0,3329	5,144	698,83	785,31	0,01057
390	0,3892	5,989	692,78	773,70	0,01199
395	0,4530	6,946	686,59	761,59	0,01353
400	0,5248	8,026	680,22	748,97	0,01520
405	0,6053	9,242	673,68	735,83	0,01702
410	0,6952	10,607	666,94	722,17	0,01898
415	0,7954	12,137	660,00	708,01	0,02108
420	0,9065	13,847	652,84	693,33	0,02334

<i>T</i>	<i>P</i>	ρ_g	ρ_l	<i>r</i>	dP_s/dT
430	1,1644	17,881	637,76	662,44	0,02832
435	1,3129	20,245	629,80	646,23	0,03105
440	1,4754	22,873	621,52	629,48	0,03395
445	1,6529	25,792	612,89	612,20	0,03702
450	1,8461	29,033	603,86	594,34	0,04026
455	2,0560	32,635	594,39	575,86	0,04369
460	2,2835	36,642	584,41	556,68	0,04730
465	2,5295	41,111	573,84	536,69	0,05111
470	2,7950	46,114	562,60	515,77	0,05513
475	3,0811	51,743	550,54	493,68	0,05937
480	3,3889	58,127	537,50	470,12	0,06385
485	3,7199	65,452	523,23	444,62	0,06861
490	4,0753	73,997	507,38	416,49	0,07366
495	4,4568	84,219	489,39	384,62	0,07907
500	4,8664	97,105	468,25	346,35	0,08488
505	5,3063	116,03	441,95	292,68	0,09119
510	5,7794	145,65	404,70	220,02	0,09814
511	5,8783	154,37	394,40	200,77	0,09963
512	5,9787	165,05	382,12	178,32	0,1011
513	6,0807	179,10	366,42	150,49	0,1027
513,5	6,1323	188,48	356,20	132,89	0,1035
514	6,1843	201,10	342,71	110,28	0,1043
514,1	6,1947	204,32	339,31	104,69	0,1045
514,2	6,2052	207,91	335,54	98,54	0,1047
514,3	6,2157	212,00	331,25	91,63	0,1048
514,4	6,2262	216,82	326,25	83,62	0,1050
514,5	6,2367	222,78	320,09	73,90	0,1052
514,6	6,2473	230,92	311,76	60,92	0,1053
514,65	6,2526	236,76	305,80	51,78	0,1054
514,66	6,2536	238,22	304,32	49,52	0,10549
514,67	6,2547	239,82	302,70	47,05	0,10551
514,68	6,2557	241,62	300,88	44,28	0,10553
514,69	6,2568	243,68	298,79	41,13	0,10554
514,70	6,2578	246,13	296,32	37,40	0,10556
514,71	6,2589	249,22	293,21	32,73	0,10558
514,72	6,2599	253,64	288,76	26,07	0,10560
514,73	6,261	271,19	271,19	0	0,10562

Структура моделей

Структура уравнений $F(\tau, D, B)$ для представления свойств $F = (\rho_b, \rho_g, f_s, f_d, P_s)$ была выбрана в виде

$$F(\tau, D, C) = F_{scale}(\tau, D, B1) + F_{reg}(\tau, B2), \quad (П1)$$

где $F_{scale}(\tau, D, B1)$ – скейлинговая составляющая, $F_{reg}(\tau, B2)$, – регулярная составляющая, $C = (B1, B2)$ – коэффициенты, $D = (\alpha, \beta, \Delta \dots)$ – критические характеристики.

Степенные законы МТ приняты во внимание при представлении $F_{scale}(\tau, D, B1)$, например, для свойств, $F = (f_s, f_d)$, скейлинговая часть F_{scale} имеет вид

$$f_{s\ scale} = B_{s0}\tau^\beta + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta} + B_{s2}\tau^{\beta+2\Delta}, \quad f_{d\ scale} = B_{d0}\tau^{1-\alpha} + B_{d1}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+2\Delta}, \quad (П2)$$

где $\Delta, 2\Delta$ - поправки для первого и второго неасимптотических членов, $\Delta = 0.5$ – значение принятое аналогично модели (1), $B1 = (B_{si}, B_{di})$, $i = 0...2$ - коэффициенты.

Плотность $\rho(D, C, \tau)_{scale}$, которая определяется на основе функций $f_{s\ scale}$ и $f_{d\ scale}$ (П2) и уравнений (1,2), именуется как Модель 1. Ее параметры подбираются таким образом, что расчетные величины $\rho(D, C, \tau)_{scale}$ согласуется с опытными данными в пределах погрешности, $\delta\rho_{exp}$, эксперимента в интервале $\Delta\tau_{scale} = \tau_{low} \dots 0.1$.

На Рис. 1П показаны относительное расстояние по плотности $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$ для жидкости и газа как функции τ . Интервал τ_3 обозначает область, где наблюдается хорошая корреляция между экспериментальными данными $\Delta\rho_{exp}$ и значениями $\Delta\rho$, полученными с помощью Модели 1.

Модель 2 или расчетные величины $\rho(D, C, \tau)$ (1,2,4) позволяют представить относительную плотность $\Delta\rho$ в жидкой фазе в интервале от $\tau_{low} = 10^{-3}$ до $\tau_{high} = 0.5$ (см. τ_5 на Рис. 1П) Параметры Модели 2 подбираются таким образом, что

величины $\rho(D, C, \tau)$ согласуется с опытными данными в пределах погрешности, $\delta\rho_{exp}$, эксперимента в указанном интервале.

Как показывает наш анализ, являются распространенные скейлинговые модели (ПЗ, П4, см. ниже), которые могут описывать исходные (ρ_l, ρ_g, τ) данные в диапазоне от $\tau_{low} = 10^{-3}$ до $\tau_{high} = 0.01 \dots 0.02$. Модель, предложенная Анисимовым и др. [1, Приложение] для H_2O , имеет форму:

$$f_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta}, \quad f_d = B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau. \quad (ПЗ)$$

Амплитуды $C = (B_{si}, B_{di})$ в (ПЗ) вычислялись линейным методом наименьших квадратов (ЛМНК), при этом характеристики $D = (\rho_c, T_c, \alpha, \beta)$ выбирались фиксированными, а значения (α, β) равнялись теоретическим значениям [1]. При вычислении $C = (B_{si}, B_{di})$ исходные данные лежали в интервале $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-3} \dots 10^{-2}$ для H_2O .

Рабинович и Шелудяк [2], а также Шиманская и др. [3] разработали модель для $F = (f_s, f_d)$ с дополнительными неасимптотическими членами, которые аналогичны одноименным компонентам в (1,2):

$$f_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta_1} + B_{s2} \tau^{\beta+\Delta_2}, \quad f_d = B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau^{1-\alpha+\Delta_1} + B_{d2} \tau^{1-\alpha+\Delta_2}, \quad (П4)$$

где Δ_1, Δ_2 – поправки для первого и второго неасимптотического членов, $C = (B_{si}, B_{di})$ – коэффициенты.

Значения $D = (\alpha, \beta)$ и $C = (B_{si}, B_{di})$ модели (П4) определены статистической обработкой опытных данных, а не выбраны как фиксированные значения в модели Анисимова. Модель (П4) построена для нескольких веществ (Ne, N_2, HD, C_2H_4).

В работе Рабиновича и Шелудяка [2] адаптировано уравнение (П4) к табулированным (ρ_l, ρ_g, T) данным для воды в интервале $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-3} \dots 0.03$. На Рис. 1П этой модели отвечает интервал τ_2 . Значение $(\alpha = 0.101, \beta = 0.353)$, полученные для модели (П4), оказались существенно отличными по сравнению с таковыми для модели (ПЗ).

Абдулагатов и др. [4] построили теоретическую модель для метанола в виде

$$f_s = B_{s0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^{\beta+\Delta}, \quad f_d = B_{d0} \tau^{1-\alpha} + B_{d1} \tau. \quad (П5)$$

Характеристики (α, β) в (П5) приняты как теоретические значения. Модель (П5) применима в интервале $\tau_{low} \dots 10^{-2}$, коэффициенты $C = (B_{si}, B_{di})$ определяются статистической обработкой опытных данных. На Рис. 1П этой модели отвечает интервал τ_1 .

Нами выполнены сравнительные расчеты, в которых участвовала плотность $\rho(D, C, \tau)$, найденная с помощью Модели 2, и данные, полученные с помощью моделей (П3, П4) для ряда веществ. Этот анализ показал преимущество комбинированной модели по сравнению с другими уравнениями по ряду критериев.

Критические характеристики

Параметры критической точки приведены в Табл. П1. Известны значения критических показателей $\beta = 0.325$, $\alpha = 0.1085$ и $\Delta = 0.5$, которые получены теоретическим путем и используются в ряде моделей, в том числе моделях [1,4]. В ряде работ, включая [2,5 ... 10], получены значения $\beta \cong 0.33 \dots 0.35$ и $\alpha \cong 0.13 \dots 0.2$ как эмпирические характеристики.

В настоящем исследовании нами принято значение $\Delta = 0.5$ [1]. Остальные критические характеристики $D = (\rho_c, T_c, P_c, \alpha, \beta \dots)$ определялись в процессе обработки опытных (ρ_l, ρ_g, P_s, T) - данных.

Из литературных источников известен ряд различных вариантов наборов параметров D . Анисимов и др. [1] определил допуски для значений $D = (\beta, \alpha)$, которые были опубликованы в теоретических работах в период с 1976 по 1985 годы. Новиков (2005 г.) и Алехин (2003 г.) предложили новые теоретические значения ($\beta = 0.333$ и $\beta = 0.338 \pm 0.002$) спустя 20 лет. Обратим внимание, что новые теоретические значения значительно больше, чем $\beta = 0.3245 \pm 0.0005$ рекомендованное Вегнером [12], Анисимовым и др. [1] и некоторыми другими авторами.

Наши расчеты показывают, что значения $D = (\beta, \alpha)$ располагаются в некоторых интервалах $(2\Delta\beta, 2\Delta\alpha)$, если мы примем D из работ [2,3] совместно с теоретическими оценками. Наши тестовые испытания позволяют убедиться,

Литературные данные о параметрах критической точки

Автор	T_c , К	ρ_c , кг·м ⁻³	P_c , МПа
Polikhronidy[4]	514.44 ± 0.02	282.33 ± 2	-
Gude, Teja [13]	514.0 ± 0.2	275 ± 2	6.137 ± 0.02
Dillon, Penoncello [14]	513.9	276	6.148
Хасаншин [15]	513.95	276	6.129
Варгафтик [16]	516.25	280	6.51
Young [17]	516.3	275.5	6.383
Ефремов [18]	516.2	275	-
Ambrose [19]	513.92 ± 0.05	-	6.148 ± 0.006
Wilson [20]	513.95 ± 0.2	-	6.129
Mousa [21]	516.15	273	6.32475
Rosenthal [22].	514.1	-	6.140
Skaates, Kay [23]	514.04	277	6.131

что ЛМНК (см. ниже) позволяет получить лидирующие коэффициенты $C_0 = (B_{s0}, B_{d0})$ в широком интервале ($C_{0middle} \pm \Delta C_0$) для веществ, рассмотренных в [1...3]. Ограничения для $D = (\rho_c, T_c, P_c)$ применительно к метанолу были определены как ($D_{middle} \pm \Delta D$), при этом выбор величин делается по опытным данным из надежных источников (например, Табл. П1).

Критерии и методы оптимизации комбинированных моделей

Модель (2) для f_s включает характеристики $D = (\rho_c, T_c, \beta)$ и коэффициенты $B_s = (B_{si})$. Традиционный метод обработки исходных данных (ЛМНК, Метод L) позволяет определить неизвестные коэффициенты $X = (B_{si})$ модели (2) при условии, что: 1) значения $D = (\rho_c, T_c, \beta)$ являются фиксированными данными и взяты из литературных источников, 2) модель, $f_s = f(D, X, \tau)$, является линейной функцией от X . Метод L использует критерий в форме функционала:

$$\Phi(D, X) = \sum_{k=1}^N w_k (f_{s \exp k} - f_s(D, X, \tau_k))^2 / N = \min. \quad (\text{П6})$$

Процедура минимизации функционала (П6) по Методу L осуществляется как один этап и доставляет реализацию, $f_s(D, B, \tau)_{opt}$. Для этой реализации критерий $\Phi(X, D)_{opt}$ представляет собой минимум при фиксированных значениях D .

Аналогичный Метод L известен для определения коэффициентов $X = (B_{di})$, которые входят в $f_d(3)$, при соответствующих фиксированных значениях D .

Если мы получаем значения искоемых коэффициентов $X = (B_{si}, B_{di})_{opt}$ с помощью Метода L , то мы можем построить модель $\rho = \rho(D, X, \tau)_{opt}$ для плотностей (ρ_l, ρ_g, τ) с помощью выражений (1,2).

Нами отмечены границы неопределенности для $D = (\rho_c, T_c, P_c, \alpha, \beta)$, представленные как $(D_{middle} \pm \Delta D)$ для этанола. Проведенные тестовые расчеты по аппроксимации (ρ_l, ρ_g, T) данных с помощью Модели 2 и Метода L привели к выводу, что критерий $\Phi(D, X)_{opt}$ (П4) в значительной степени зависит от значений $D = (\rho_c, T_c, \alpha, \beta)$, выбранных как фиксированные параметры. Эти оценки иллюстрируют проблему выбора значений D при использовании Метода L , поскольку существует множество вариантов D , которые упоминаются в литературе (Табл. П1).

Нелинейный алгоритм аппроксимации, именуемый Метод NL , был использован для определения неизвестных коэффициентов и показателей $X = (B_{si}, B_{di}, \beta, \alpha)$ модели (3) в работах [2,3]. В Метод NL является характерным: а) показатели (β, α) являются искомыми, как и коэффициенты C , б) значения $D = (\rho_c, T_c, \Delta_i)$ выбраны фиксированными, с) модель $\rho(D, X, \tau)$ представляет из себя нелинейную функцию X и в принятых граничных условиях невозможно применить Метод L .

Следующие локальные отклонения экспериментальных значений $(\rho_k, T_k)_{exp}$ от модели (П4) и критерий S в виде СКО используются в Метод NL [2,3]:

$$\delta \rho_k = 100(\rho_{exp k} - \rho_k) / \rho_k, \quad S(X) = (\sum \delta \rho_k^2 / N)^{0.5}, \quad (П5)$$

где ρ_k – расчетное значение $\rho(X, \tau_k)$, N – количество исходных $(\rho_k, T_k)_{exp}$ данных в жидкостной и газовой фазах.

Метод NL представляет собой многошаговую обработку исходных данных с использованием критерия $S(X)$, итогом которой является реализация $\rho(D, X, \tau)_{opt}$ и соответствующий критерий:

$$S(X) = \min . \quad (П6)$$

Оптимальный вариант $\rho(D, X, \tau)_{opt}$ удовлетворительно передает исходные данные в диапазоне $\tau_{low} \dots 0.03$ (Рис. 1).

В работах [5 ... 11] показана целесообразность введения дополнительных критериев и ограничений для Модели 2. Первый критерий S_1 связан со скейлинговой частью, F_{scale} , и определяется зависимостями (5). Нами принято следующее ограничение: F_{scale} или Модель 1 должна удовлетворительно описывать экспериментальные (ρ, τ) данные в диапазоне $\Delta\tau_{scale}$, при этом критерий S_1 должен быть близким к погрешности эксперимента $\delta\rho_{exp}$.

Нами выбран критерий S_2 в виде зависимостей (6); он оценивает отклонение СКО исходных (ρ_l, ρ_g, τ) - данных от Модели 2. Принято следующее ограничение: Модель 2 должна, во – первых, удовлетворительно описывать экспериментальные (ρ_g, τ) данные в интервале $\tau_{low} \dots 0.12$ в газовой фазе и, во – вторых, удовлетворительно согласовываться с экспериментальными (ρ_l, τ) данными в интервале: $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 10^{-4} \dots 0.5$ в жидкой фазе, при этом критерий S_2 должен быть близким к погрешности эксперимента $\delta\rho_{exp}$.

Анализ показал, что исходный массив $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ - данных для этанола и Метод NL позволяют получить несколько вариантов $\rho(D, C, \tau)$, отвечающих Модели 2. Например, если искать регулируемые параметры (D, C) путем минимизации критерия $S_1(D, C)$, то Метод NL и компьютерная программа оптимизации, разработанные для вычисления параметров (D, C) , дают вариант A : модель $\rho(D_A, C_A, \tau)$, которая отвечает условию $S_1(D, C)_A = S_1^{min}$.

Аналогично при минимизации критерия $S_2(D, C)$ программа оптимизации дает вариант B : модель $\rho(D_B, C_B, \tau)$ отвечает условию $S_2(D, C)_B = S_2^{min}$. Отметим, что параметры, $(D, C)_A$ варианта A не совпадают со значениями $(D, C)_B$ (Рис. 2П, 3П), то же самое относится к значениям критериев S_1^{min} и S_2^{min} (Рис. 2П, 3П).

Нами был рассмотрен компромиссный критерий в виде:

$$S_c = ((S_1^2 + S_2^2)/2)^{0.5}. \quad (\text{П7})$$

Метод NL , предназначенный для определения параметров, $X = (C, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)$, Модели 2 был опробован в работах [5 ... 11]. Метод NL позволяет отыскивать реализацию $\rho(D_{opt}, C_{opt}, \tau)$, которая характеризуется критерием $S_c(X_{opt}) = \min$. В процедуре минимизации принимаются во внимание следующие ограничения $(D_{middle} \pm \Delta D)$, упомянутые ранее

$$\begin{aligned} B_{d0\ middle} - \Delta B_{d0} < B_{d0} < B_{d0\ middle} + \Delta B_{d0}, \quad B_{s0\ middle} - \Delta B_{s0} < B_{s0} < B_{s0\ middle} + \Delta B_{s0}, \\ \beta_{middle} - \Delta\beta < \beta < \beta_{middle} + \Delta\beta, \quad \alpha_{middle} - \Delta\alpha < \alpha < \alpha_{middle} + \Delta\alpha, \\ \rho_{c\ middle} - \Delta\rho_c < \rho_c < \rho_{c\ middle} + \Delta\rho_c, \quad T_{c\ middle} - \Delta T_c < T_c < T_{c\ middle} + \Delta T_c. \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

Ограничения (П8) дают возможность в процессе минимизации: а) не выходить за пределы ΔD , например, для $D = \rho_c$ ограничение $\Delta\rho_c$ рассчитано с помощью надежных опытных данных для этого параметра, б) ограничить характеристику $D = \alpha$ положительной областью $\alpha > 0$, то же самое относится к амплитуде $D = B_{d0}$, которая должна быть положительной в соответствии с МТ $B_{d0} > 0$. Метод NL позволил получить единственное решение, $\rho(X, \tau)_{opt}$, для плотностей (ρ_l, ρ_g) (Табл. 1) и локальный минимум критерия $S_c(X)_{opt}$. Отметим, что $D = (B_{s0}, B_{d0}, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)$ рассматривались как неизвестные параметры и рассчитывались только с помощью экспериментальных $(\rho_k, T_k)_{exp}$ данных.

В качестве стартовых параметров X_0 в Методе NL выбирались $D_0 = (\rho_{c\ middle}, T_{c\ middle}, \beta = 0.325, \alpha = 0.1085, B_{s0\ middle}, B_{d0\ middle})$, при этом $(\beta, \alpha)_0$ назначены как теоретические значения; остальные амплитуды $X_0 = (B_{si}, B_{di})$ определялись с помощью Метода LM .

Модель 2 применительно к этанолу построена с использованием надежных исходных (ρ_l, ρ_g, T) – данных. Исходные данные охватывают диапазон $\tau = 10^{-4} \dots 0.5$, при этом критерии аппроксимации получили значения: $S_{c\ opt} = 1.37\ %$, $S_1 = 1.05\ %$ и $S_2 = 1.63\ %$.

Обработка опытных (ρ_l, ρ_g, T) – данных дала возможность выявить ряд возможных вариантов Модели 2. Они связаны со следующей пошаговой процедурой M . Когда оптимальное решение $f(D_{opt}, C_{opt}, \tau)$ было найдено и

локальный минимум критерия $S_c(D_{opt}, C_{opt})$ определен, то была выполнены следующие расчеты.

Стартовый шаг процедуры M ($j = 0$) включает: выбор массива α , $Y = (\alpha_0 \dots \alpha_j \dots, j = 0 \dots K)$, значения в котором смещены по отношению к α_{opt} и расположены в интервале $\alpha_{opt} \pm \Delta \alpha$; выбор стартовые характеристики $D_0 = (Y_0, T_{c\ opt}, \beta_{opt}, \rho_{c\ opt}, B_{s0\ opt}, B_{d0\ opt})$; вычисление параметров C_0 , относящиеся к смещенной модели $f(D_0, C_0, \tau)$, с помощью исходных (ρ_b, ρ_g, T) - данных и метода LM , а также расчет критериев $(S_c, S_1, S_2)_0$.

На первом шаге ($j = 1$) проводятся аналогичные действия при фиксированных $D_1 = (Y_1, T_{c\ opt}, \beta_{opt}, \rho_{c\ opt}, \dots)$, строится модель $f(D_1, C_1, \tau)$, вычисляются критерии $(S_c, S_1, S_2)_1$ и т. д. до шага $j = K$.

В итоге процедура M позволяет получить набор моделей $(f(D_j, C_j, \tau), j = 0 \dots K)$ с различными значениями Y_j в определенном диапазоне $\alpha_{opt} \pm \Delta \alpha$. Иллюстрация поведения (S_{ci}) при $D = \alpha = var$ приведена в виде зависимости $S_c(\alpha_j)$ на рис. 2П.

Аналогичная процедура M выполнена при условии $D = B_{s0} = var$ (Рис. 3П). Эти тесты показывают, что привлечение двух критериев S_1 и S_2 допускает несколько вариантов аппроксимации. Во – первых, существует реализация $f(D_a, C_a, \tau)$, которая доставляет локальный минимум для критерия $S_1 = S_{1\ min}$. Во – вторых, существует реализация $f(D_b, C_b, \tau)$, которая доставляет локальный минимум для критерия $S_2 = S_{2\ min}$. Расчеты показывают, что минимумы $S_{1\ min}$ и $S_{2\ min}$ не совпадают. В – третьих, оператор, осуществляющий оптимизацию, может выбрать компромиссное решение $f(D_c, C_c, \tau)$, которому соответствует промежуточный между S_1 и S_2 критерий S_c и для которого Метод NL доставляет оптимальное решение $S_c(D_{opt}, C_{opt}) = min$.

Наш анализ показал, что при обработке исходных данных по метанолу указанный подход обеспечивает удовлетворительное согласование с опытными данными в более широком диапазоне температур по сравнению с интервалом, в котором работают упомянутые литературные модели.

С помощью Модели 2 исследована скейлинговая функция, $Z_{l,g}$, в форме, которая была предложена Шиманской и др. [3]:

$$Z_{l,g} = |(\rho_{l,g} - \rho_c)/(\rho_c \tau^\beta)| = |\pm B_{s0} + B_{d0} \tau^{1-\alpha-\beta} \pm B_{s1} \tau^{\Delta 1} + B_{d1} \tau^{1-\alpha+\Delta 1-\beta} + \dots|, \quad (\text{П9})$$

где знак “минус” соответствует масштабной функции для газа Z_g , знак “плюс” соответствует масштабной функции для жидкости Z_l .

Нами проанализировано поведение $Z_{l,g}$ для ряда веществ (HFC 134а, HFC 143а, спирты, H_2O). Для $Z_{l,g}$ можно получить модельные соотношения, которые содержат два члена (Модель 0) с лидирующими коэффициентами (B_{s0}, B_{d0}), что справедливо для асимптотической области ($\Delta\tau_{as} \sim 0.01$):

$$Z_{l,g} = |\pm B_{s0} + B_{d0} \tau^{1-\alpha-\beta}| = |\pm B_{s0} + B_{d0} X| = B_{s0} \pm B_{d0} X, \quad (\text{П10})$$

где $X = \tau^{1-\alpha-\beta}$.

Для теоретического выражения $Z_{l,g}$ (П9) характерны следующие свойства:

- 1) жидкая и газовая ветви $Z_{l,g}$ линейны и симметричны относительно B_{s0} ,
- 2) Z_l возрастает от B_{s0} с увеличением X , Z_g убывает от B_{s0} с увеличением X , поскольку $B_{d0} > 0$,
- 3) положение $Z_{l,g}$ определяется шестью числами $D = (B_{s0}, B_{d0}, \beta, \alpha, \rho_c, T_c)$,
- 4) опытные точки $Z_{l,g \text{ exp}}$ должны группироваться возле жидкой, $Z_l(X)$, и газовой, $Z_g(X)$, ветвей и симметрично относительно B_{s0} .

Масштабная функция для этанола приведен на Рис. П4 в интервале $X = 0 \dots 0.3$, что соответствует интервалу по относительным температурам $0 < \tau < 0.01$. Видно, что $Z_{l,g}$ удовлетворительно отвечает требованиям 1) ...4) и приемлемо согласуется с экспериментальными значениями $Z_{l,g}$ в указанном интервале.

Нами выполнено сравнение литературных данных о плотности жидкости и газа и соответствующих расчетных результатов, полученных с помощью уравнений (1,2).

Модель (9, основной текст) для давления насыщения выбиралась в соответствии с критерием МТ, согласно которому вторая производная имеет сингулярный характер: $d^2 P_s / dT^2 \rightarrow \infty$ при $\tau \rightarrow 0$. Коэффициент B_{p0} , приведенный в Табл. 3 является положительным и обеспечивает условие (10).

В работах [5...11] показана целесообразность введения дополнительных критериев и ограничений для модели (9). В связи с этим были использованы : критерий аппроксимации S_1 (11), связанный с масштабной частью F_{scale} модели (9), критерий аппроксимации S_2 (12) компромиссный критерий S_c (13). Метод NL позволил отыскать реализацию $P_s(D_{opt}, X_{opt}, \tau)$, которая характеризуется критерием $S_c(X_{opt}) = \min$. В качестве искомых параметров модели были выбраны $X = (P_c, B_{pi})$.

Для построения комбинированной модели (9) применительно к этанолу исходные (P_s, T) – данные охватывают диапазон $\tau = 10^{-3} \dots 0.5$ и содержат надежные опытные данные. Значения критериев аппроксимации получились следующими: $S_{c\ opt} = 0.36 \%$, $S_1 = 0.45 \%$ и $S_2 = 0.24 \%$.

Нами выполнено сравнение экспериментальных данных и соответствующих расчетных значений, полученных с помощью уравнения (9). Наряду с указанным анализом опытных данных было проведено сравнение табулированных литературных данных о свойствах $F = (\rho_l, \rho_g, P_s, r)$ и соответствующих расчетных значений, полученных с помощью известных уравнений, представленных в [1,2,5,15 основной текст].

Расчетные данные о производных dP_s/dT и d^2P_s/dT^2 приведены на Рис. 5П и 6П. Проведено сравнение производной dP_s/dT построенной с помощью модели (9) и dP_s/dT , построенной по экспериментальным данным [14]. На Рис. 11П видно, что производная dP_s/dT , построенная с помощью (9), лежит систематически выше, и это отклонение достигает 3.6%.

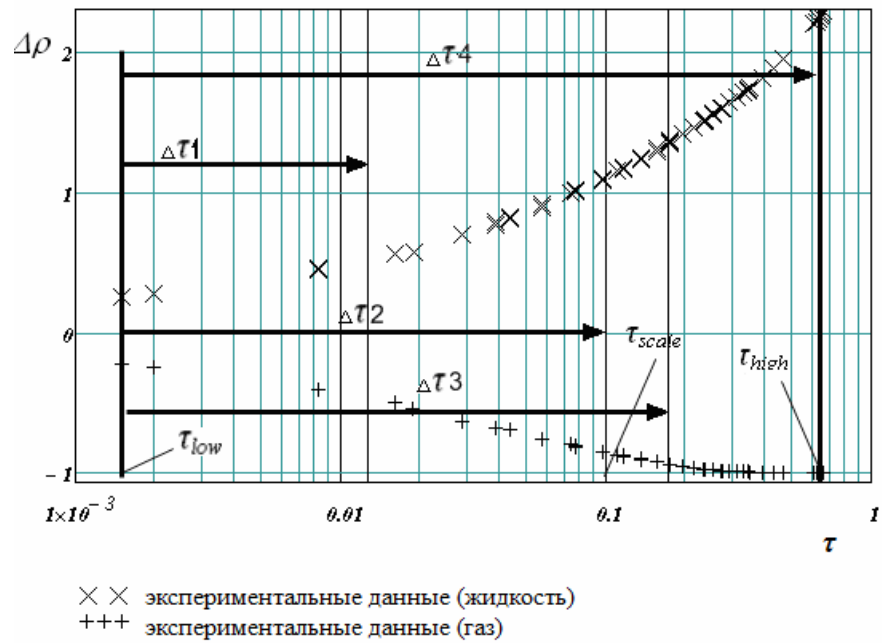


Рис. 1П. $\Delta\rho_{lg}$ - τ диаграмма и $\Delta\tau$ – области, в которых применимы различные моделей для описания плотности.

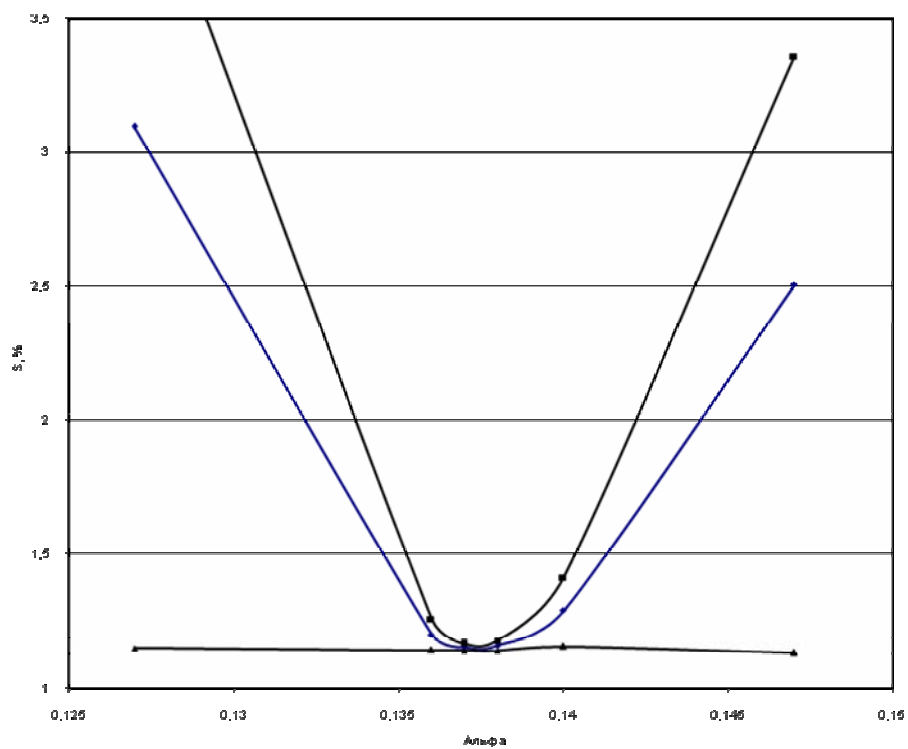


Рис. 2П. Влияние $\alpha = var$ на критерии, S_1, S_2, S_C .

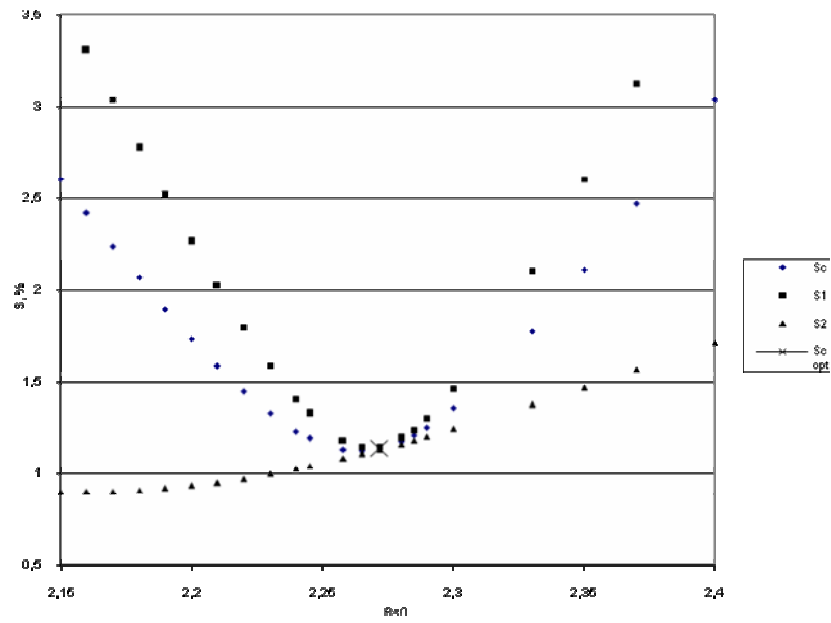


Рис. 3П. Влияние $B_{s0} = \text{var}$ на критерии, S_1, S_2, S_C .

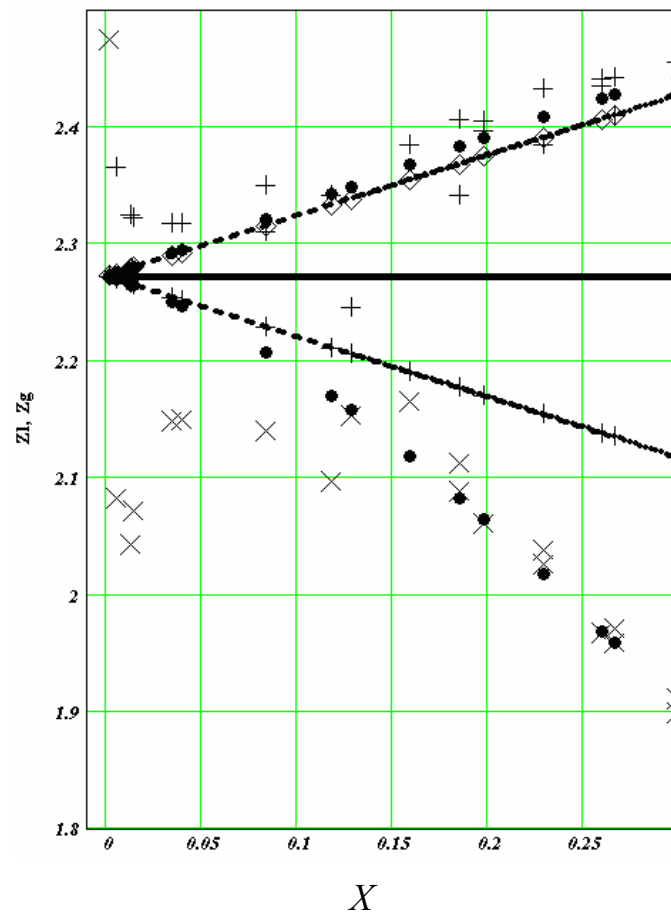


Рис. 4П. Скейлинговая функция $Z_{l,g}$

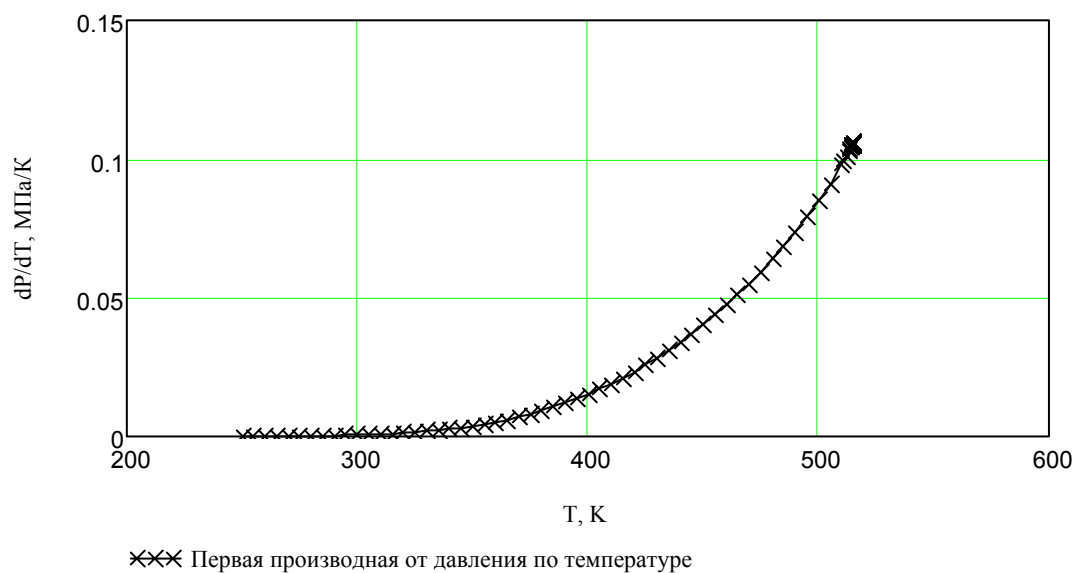


Рис. 5П. Первая производная dP_s/dT

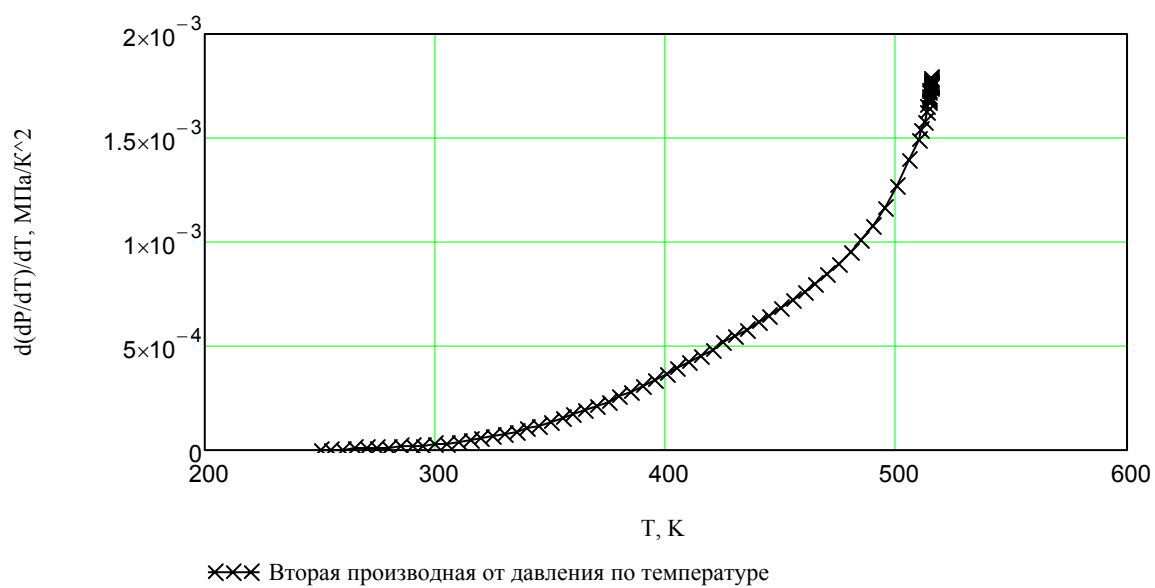


Рис. 6П. Вторая производная d^2P_s/dT^2

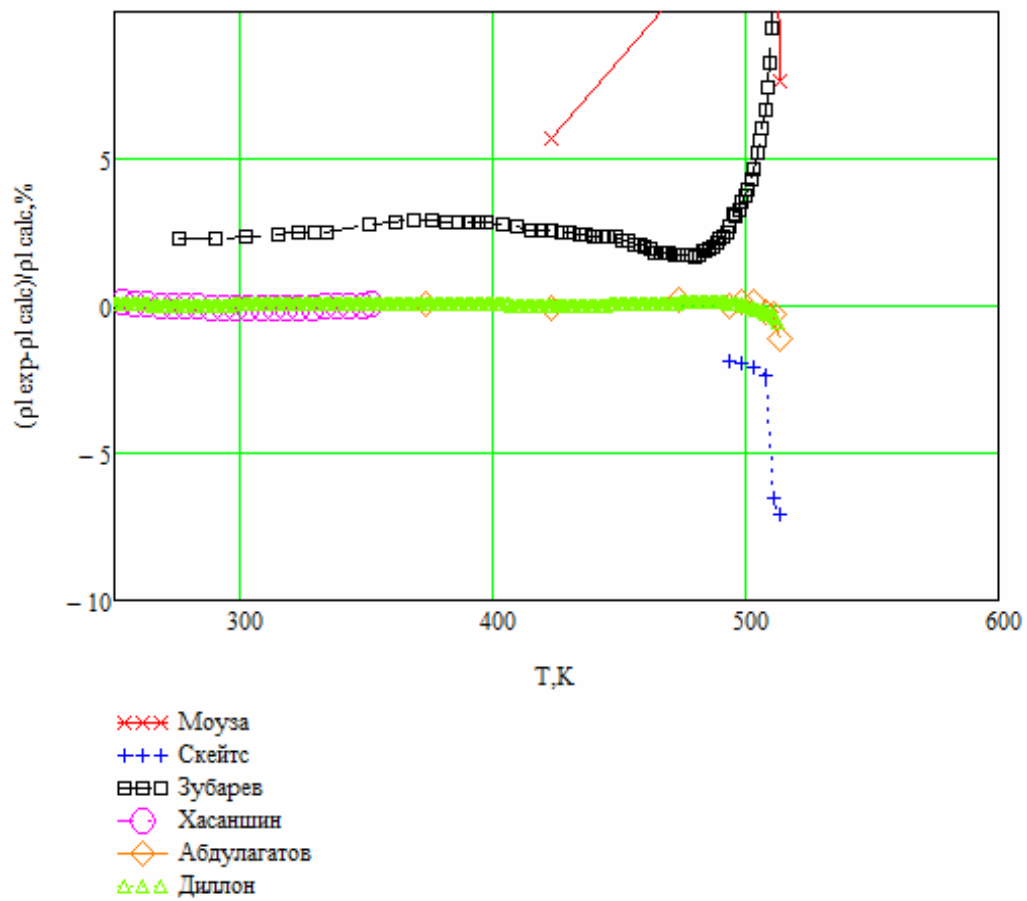


Рис. 7П(а). Отклонение данных о плотности различных авторов от значений, рассчитанных по Модели 2 (жидкость)

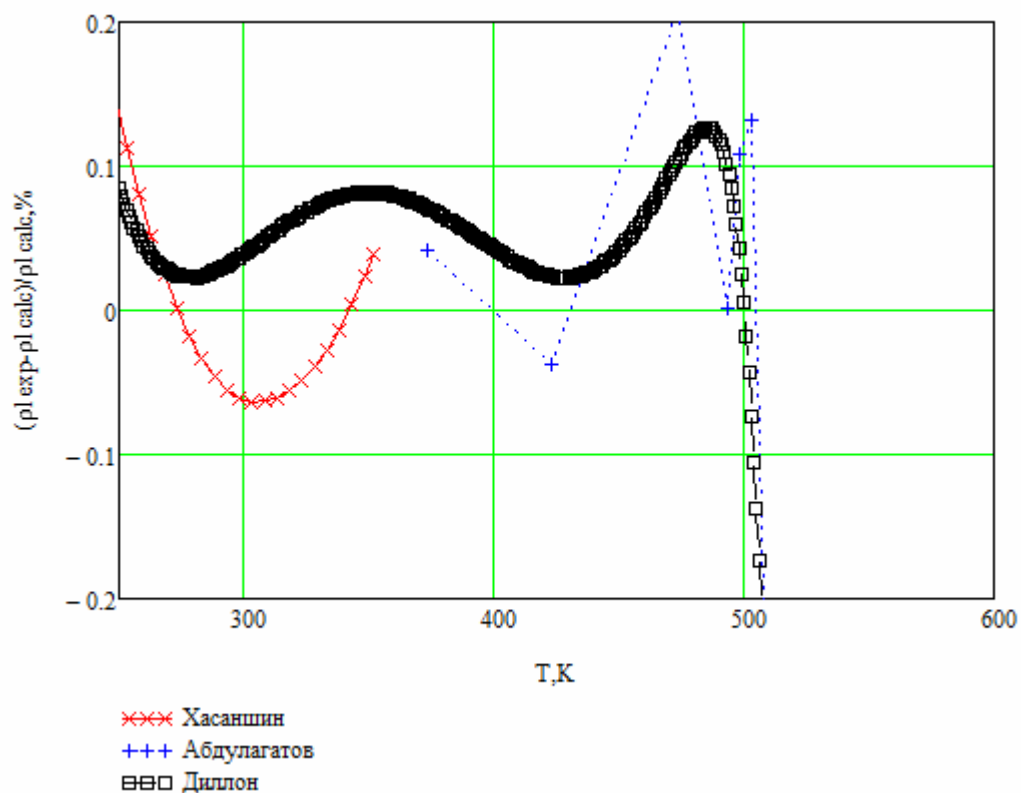


Рис. 7П(б). Отклонение данных о плотности различных авторов от значений, рассчитанных по Модели 2 (жидкость)

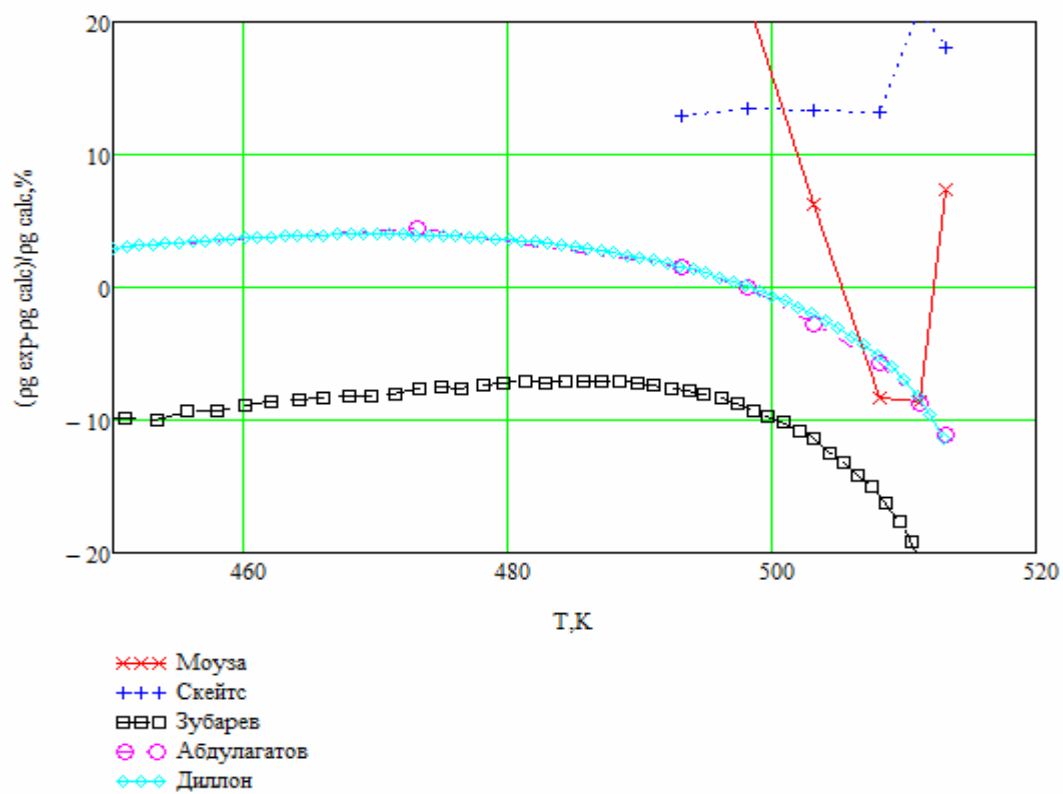


Рис. 8П. Отклонение данных о плотности различных авторов от значений, рассчитанных по Модели 2 (газ)

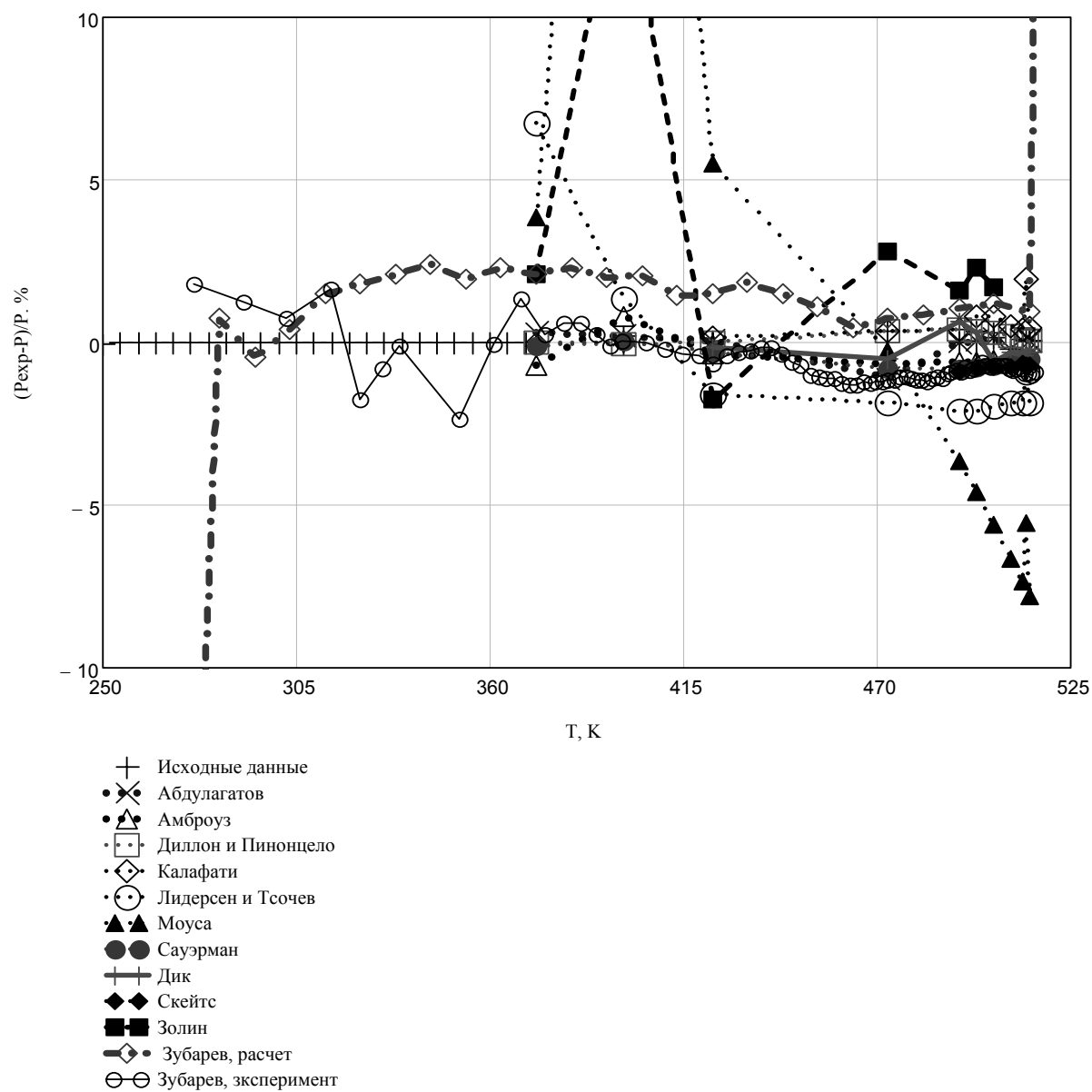


Рис. 9П (а). Отклонение данных о давлении насыщения различных авторов от модели (9, широкий диапазон отклонений)

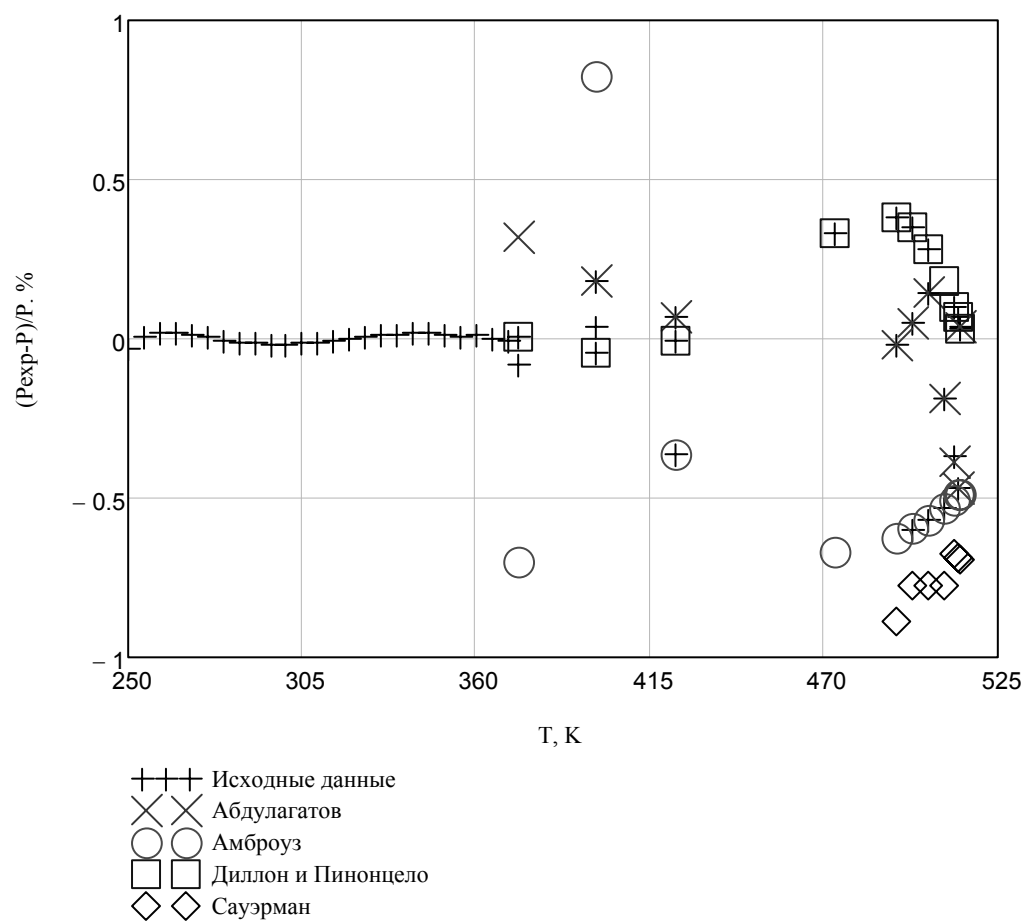


Рис. 9П (б). Отклонение данных о давлении насыщения различных авторов от модели (9, узкий диапазон отклонений).

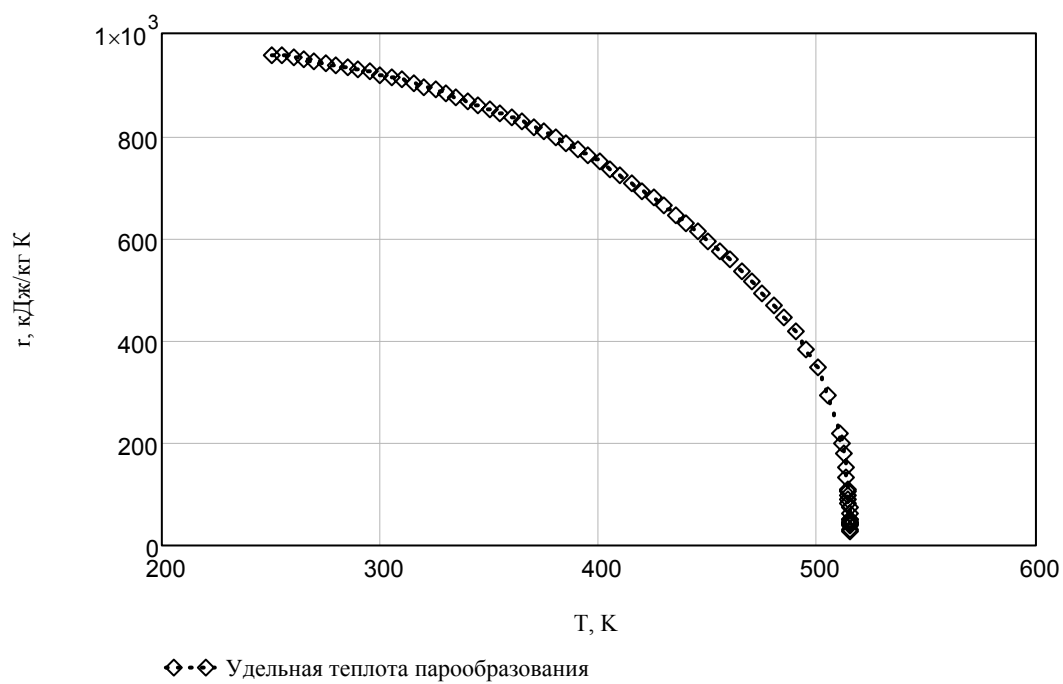


Рис. 10П (а). Теплота парообразования, рассчитанная по уравнению (14)

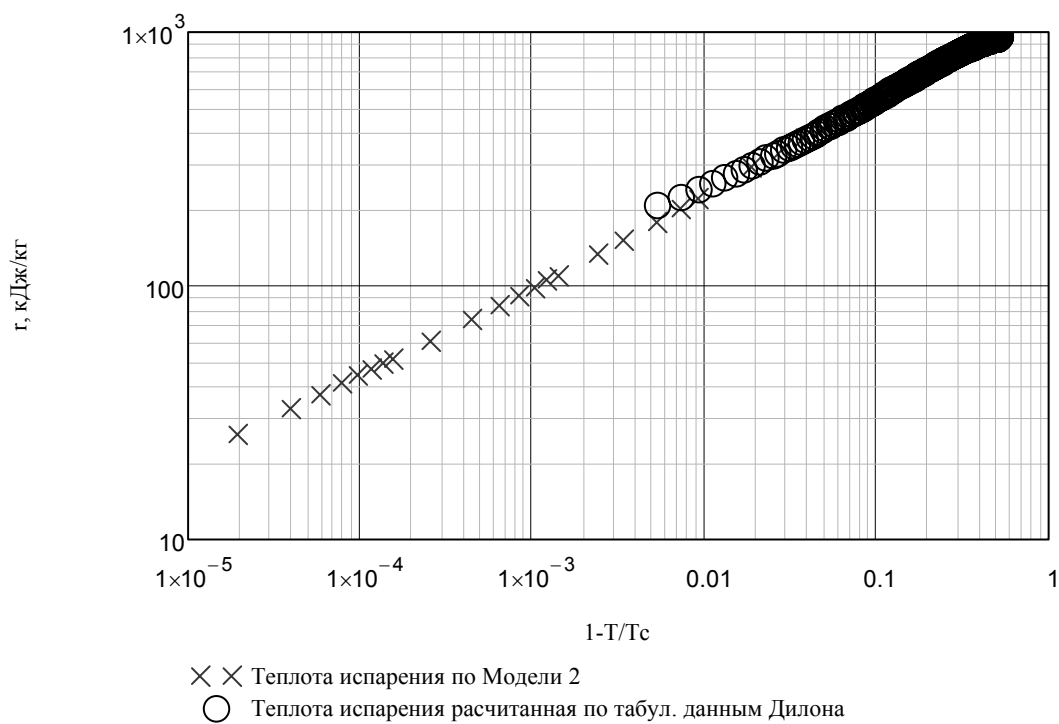


Рис. 10П (б). Теплота испарения r , рассчитанная с помощью уравнения (14), и данные [5]

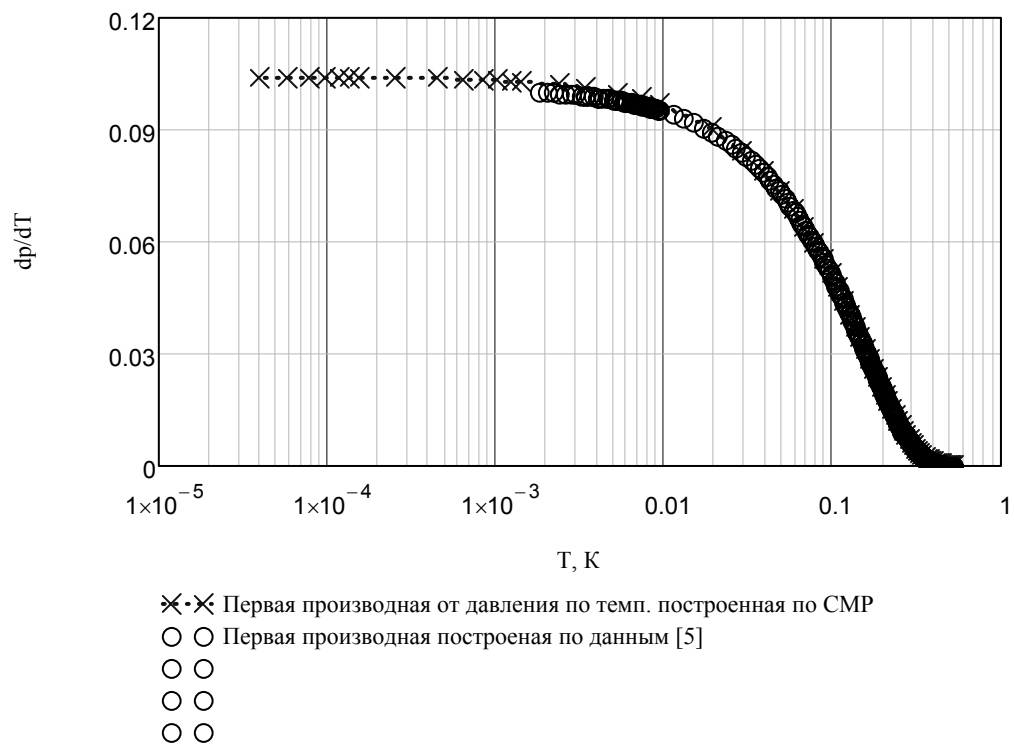


Рис. 11П. Первая производная dP_s/dT , найденная по уравнения (9), и данные [5]

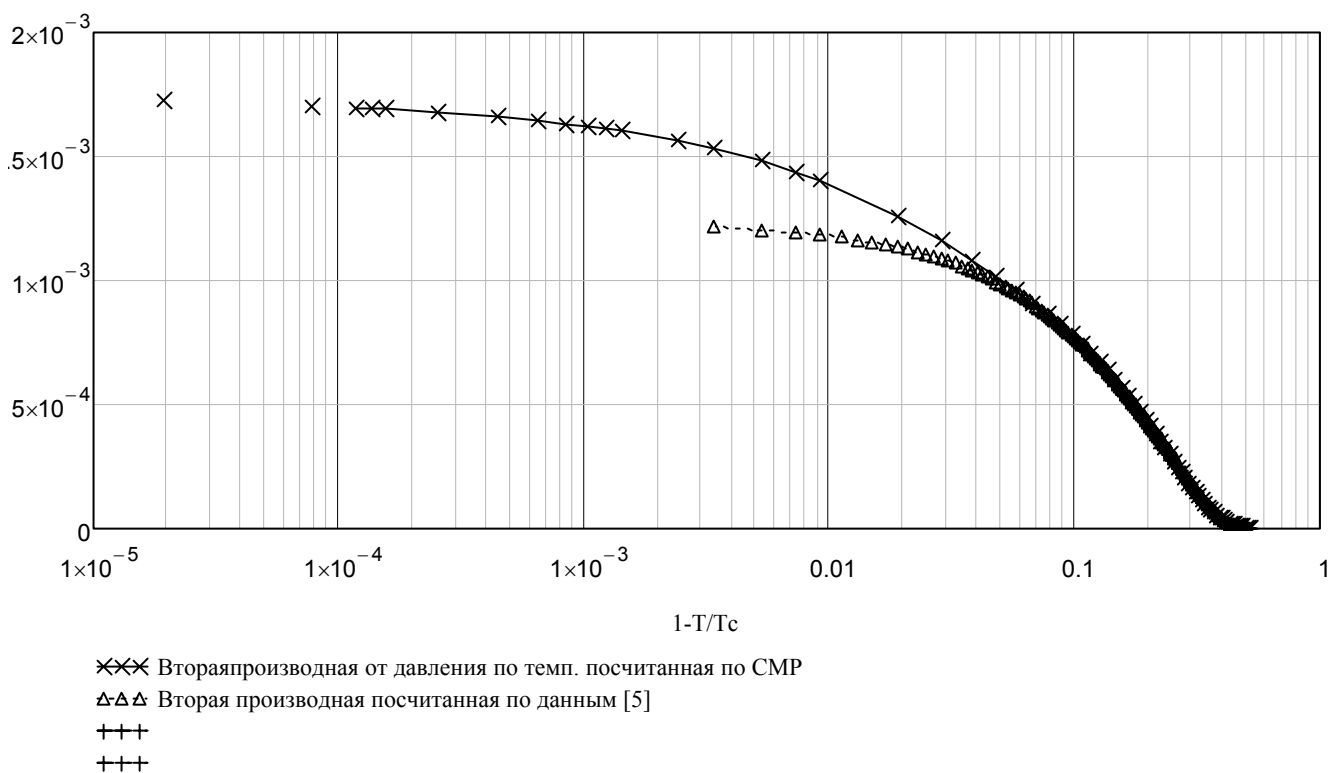


Рис. 12П. Вторая производная d^2P_s/dT^2 , найденная по уравнения (9), и данные [5]

Список литературы

1. М.А. Анисимов и др. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ, 1990, М., Энергоиздат, 125 с.
2. В.А. Рабинович, Ю.Е. Шелудяк, ТВТ, V. 33, №4, с. 546-552 (1995).
3. E.T. Shimanskaya, Yu.I. Shimansky, A.V. Oleinikova, Int. J. Thermophys., 1996, 17, p. 641
4. N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W.Magee, G.V. Stepanov, R.G. Batyrova, Isochoric Heat Capacity Measurements for Pure Methanol in the Near-Critical and Supercritical Regions . Int. J. Thermophys, 28 (2007), p. 163-193.
5. Ustjuzhanin, S. Stankus, B. Reutov, A. Lipatov, S. Vavilov, Scaling models for thermophysical properties of HFC 236ea on the coexisting curve. Труды 25-ого Японского Симпозиума по теплофизическим свойствам веществ (г. Нагано, Япония), 19 – 24 октября 2004 г.
6. E. Ustjuzhanin, J. Yata, B. Reutov, B. Grigoriev, Magee J. Thermodynamic properties of HFC 143a in a wide region of the critical temperature. Труды 16 –ой Европейской Конференции по теплофизическим свойствам (г. Лондон), 31 августа - 7 сентября 2002 г.
7. E. Ustjuzhanin, J. Yata, B. Reutov, B. Grigoriev, Magee J. Thermodynamic properties of HFC 143a on the coexistence curve. Труды 15 –ого Симпозиума по теплофизическим свойствам (г. Болдер, США), 26 июня - 2 июля, 2003 г.
8. Устюжанин Е. Е., Рыков В. А., Попов. ГСССД 203 – 2003. Таблицы стандартных справочных данных. Хладон R – 134a. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 169. 855 – 374. 13 К. М., 2003. Деп. во ВНИЦСМВ 24. 06. 2003, № 803 – 03 кк.
9. Устюжанин Е. Е., Рыков В. А., Попов П. В. ГСССД 208 – 2004. Таблицы стандартных справочных данных. Хладон R - 143a. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 161. 34 –345. 81 К. М., 2004. Деп. во ВНИИКИ 25. 11. 2004, № 809 – 04 кк.

10. E.E. Ustjuzhanin, I.M. Abdulagatov, P.V. Popov, V.A. Rykov, J. Jata. A comparison of scaling models of thermodynamic properties along the coexistence curve including the critical point. Труды 16 – ого Симпозиума по теплофизическим свойствам (г. Болдер, США), 29 июля - 4 августа, 2006 г.

11. Ustjuzhanin E.E., Popov P.V. Combined models of thermophysical properties along the coexistence curve. In the book: Soft matter under exogenic impact: fundamentals and technologies. Editor Rsoshka S. Eddition “Springer”, The Netherlands, 265 p. (2006).

12. Wegner C., *Int. J. Thermophys.*, 11, p. 421 – 429 (1985).

13. M. Gude and A.S. Teja, *J. Chem. Eng. Data* 40: 1025 (1995).

14. H.E. Dillon and S.G. Penoncell, *Int. J. Thermophys.* 25: 321 (2004).

15. Хасаншин Т. С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении – Мн.: Навука і тэхніка, 1992, 256 с. ISBN 5-343-00948-4.

16. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей М., Физматгиз, 1963 г., 708 стр. с илл.

17. Young S. // *Proc. Roy. Dublin Soc.* 1910. Vol. 12, p. 374-444.

18. Ефремов Ю. В. // *Журн. физ. химии.* 1966. Т. 40, № 6, с. 1240-1247.

19. Ambrose D., Broderick B. E., Townsend R. // *J. Appl. Chem. and Biotechnol.* 1974. Vol. 24, N 6, p. 359-372.

20. Wilson K.S., Lindley D.D., Kay W. B. et al.//*J. Chem. Eng. Data.* 1984. Vol. 29. N 3. p. 243-245

21. Mousa A. H. N.//*J. Chem. Eng. Japan.* 1987. Vol.20, N 6, p. 635-638

22. Rosenthal D. J., Teja A. S.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. Vol. 28, N11, p. 1693-1696

23. Skaates J. M., Kay W. B.// *Chem. Eng. Sci.* 1964. Vol. 19, p. 431-444.

24. A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, A. Abdurashidova. PVT Measurement for Pure Ethanol in the Near-Critical and Supercritical Regions. *Int. J. Thermophys.* 2006, 27, p. 87-93.

25. N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov, R.G. Batyrova, Isochoric Heat Capacity Measurements for Pure Ethanol in the near-critical and supercritical Regions, *J. of Supercritical Fluids*, 43 (2007) p.. 1-24.
26. D. Ambrose, J. Walton, *Pure and Appl. Chem.* 61: 1395 (1989).
27. A.H.N. Mousa, *J. Chem. Eng. Jap.* 20: 635 (1987).
28. H.E. Dillon, S.G. Penoncell, *Int. J. Thermophys.* 25: 321 (2004).
29. J.L. Hales, J.H. Ellender, *J. Chem. Thermodyn.* 8: 1177 (1976).
30. J.M. Skaates, W.B. Kay, *Chem. Eng. Sci.* 19: 431 (1964).
31. М.Д. Роговин, С.И. Рыбаков, С.А. Степанов. Методика расчета основных термодинамических свойств, коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности метилового и этилового спиртов. РСД. Деп. ФГУП Стандартиформ (1998).
32. М.А. Анисимов и др. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ, 1990, М., Энергоиздат, 225 с.
33. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика. М. Изд. Энергия, 1972, 170с. 11. P. Sauermann, K. Holzapfel, J. Oprzynski, F. Kohler, W. Poot, Th.W. de Loos, *Fluid Phase Equilib.* **112**: 249 (1995).
34. A. Deák, A.I. Victorov, Th. W. de Loos, *Fluid Phase Equilib.* 107: 277 (1995).
35. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л., Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств веществ на линии насыщения: перспективы и ограничения// Вестник МЭИ, №6, Изд. Дом МЭИ, 2011, с. 167-179.
36. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Рыков В.А., Попов П.В., Давление насыщения технически важных веществ: модели и расчеты в критической области, Вестник МЭИ, №2, Изд. Дом МЭИ, 2012 с. 23-29.
37. E.F. Fiock et al, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 6 :881 (1931)
38. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Дзампов Б.В., Теплоэнергетика, № 2, с. 70 (1960)

39. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Дзампов Б.В., Теплоэнергетика, № 10, с. 63 (1960)

40. Хасаншин Т. С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении – Мн.: Навука і тэхніка, 1992-256 с. ISBN 5-343-00948-4.

41. V.S. Zolin, T.N. Vasil'kovskaya, I.F. Golubev, Thermophysical Properties of Substances and Materials. 18: 20 (1983).

42. D.D. Kalafati, D.S. Rasskazov, E.K. Petrov, Teploenergetika. 14: 77 (1967).

43. A.L. Lydersen, Tsochev V., Chem. Eng. Technol. 13: 125 (1990).