

УДК 536.715

Некоторые термодинамические свойства SF₆ на бинодали в окрестности критической точки

Е.Е. Устюжанин¹, В.Ф. Очков¹, В.А. Рыков², С.В. Рыков^{2,3},
И.В. Кудрявцева²

¹Научно-исследовательский университет «МЭИ», Москва

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург

³Военный институт (инженерно-технический) Военной академии
материально-технического обеспечения им. А.В. Хрулёва,
Санкт-Петербург

E-mail: evgust@gmail.com

В представленной работе рассматривается ряд задач. Первая из них касается анализа экспериментальных (ρ_l, ρ_g, T) -данных SF₆ при относительных температурах $(1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,3)$. Вторая задача связана с разработкой комбинированных моделей $(\rho_l(D, C, \tau), \rho_g(D, C, \tau), \dots)$, которые следуют ряду граничных условий, в том числе требованиям масштабной теории критических явлений. В рамках третьей задачи вычисляются (D, C) -параметры, которые включены в комбинированные модели; на этом этапе формируется базовый массив (ρ_l, ρ_g, T) -данных, в который включены опытные результаты, полученные в лаборатории проф. Функе (ФРГ), и (ρ_l, ρ_g, T) -данные, полученные путем пересчета результатов в лаборатории проф. Гаррабоса (Франция). Модели $\rho_l(D, C, \tau)$ и $\rho_g(D, C, \tau)$ послужили основой для вычисления некоторых термодинамических свойств SF₆ в критической области.

Ключевые слова: бинодаль, плотность, средний диаметр, параметр порядка, критическая точка, шести-фтористая сера.

Введение

Одна из задач настоящей работы состоит в исследовании свойств некоторых веществ $(\rho_l, \rho_g$ и др.), а также комплексов, которые включают в себя несколько свойств $(f_d = (\rho_l + \rho_g)/(2\rho_c) - 1$ — средний диаметр бинодали, $f_s = (\rho_l - \rho_g)/(2\rho_c)$ — параметр порядка, $ur = f_d/f_s$ и др.) в мало исследованной окрестности критической точки, здесь ρ_l — плотность жидкой фазы, ρ_g — плотность газовой фазы, ρ_c — плотность в критической точке. В рамках рассматриваемой задачи в соответствии с масштабной теорией критических явлений (МТ) [1–3] следует использовать, во-первых, ряд функций $(f_d \approx B_{d0} \tau^{1-\alpha}$, $f_s \approx B_{s0} \tau^\beta$ и др.), которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными (ρ_l, ρ_g, T) -данными в критической области или интервале $(0 < \tau < \tau_{lm})$, где индекс lm

соответствует верхней границе или пределу указанного интервала), здесь $\tau = (T_c - T)/T_c$ — относительная температура, T — температура вещества на бинадали, T_c — температура в критической точке, B_{d0} , B_{s0} — регулируемые коэффициенты, α , β — критические показатели, $\tau_{\text{им}} \approx 10^{-3}$ для SF_6 (см. ниже).

Вторая задача заключается в нахождении значений критических характеристик вещества $D = (T_c, \rho_c, \beta, B_{d0} \dots)$, входящих в указанные модели и отвечающих МТ. Так, значения D вычисляются на основе статистической обработки прецизионных опытных (ρ_l, ρ_g, T) -данных вещества.

Традиционные формы функций $\rho_l(\tau)$, $\Delta\rho_l(\tau)$ часто применяются для аппроксимации опытных данных в критической области, здесь $\Delta\rho_l = (\rho_l - \rho_c)/\rho_c$ и $\Delta\rho_g = (\rho_g - \rho_c)/\rho_c$ — относительные плотности на бинадали. Однако поиск регулируемых коэффициентов, входящих в эти функции, затруднен тем, что соответствующие производные включают сингулярность, например, $(d\rho_s/d\tau \rightarrow -\infty, d\rho_l/d\tau \rightarrow \infty$ и др.) при $\tau \rightarrow 0$. Функции $(\rho_l(\tau), \Delta\rho_l(\tau))$ также находят применение для построения графиков бинадали в критической области. Наряду с этими функциями намечено рассмотреть комплексы, которые можно построить по опытным (ρ_l, ρ_g, T) -данным. Эти комплексы не включают в себя сингулярности при $\tau \rightarrow 0$, и с их помощью удобно исследовать графическую форму бинадали в критической области. Так, с помощью комплекса $Z_1(ur) = \Delta\rho_l/\tau^\beta$ можно представить жидкую ветвь бинадали $Z_1(\tau)$, при этом полученная линия не будет иметь особенности в критической точке [2, 4] (см. ниже).

В представленной работе поставлены следующие цели.

1. Увеличить точность расчетных данных, которые относятся к свойствам (ρ_l, ρ_g, \dots) и комплексам (f_s, f_d, Z_1, \dots) в критической области SF_6 , при этом намечено использовать комбинированные модели $(\rho_l(D, C, \tau), \rho_g(D, C, \tau), \dots)$ и прецизионные экспериментальные (ρ_l, ρ_g, T) -данные.

2. Исследовать поведение бинадали с использованием нескольких пар координат, в том числе пару (Z_1, ur) .

Также представляет интерес проверить гипотезу о том, что жидкостная ветвь $Z_1(ur)$ и газовая ветвь $Z_g(ur)$ бинадали являются прямолинейными и обладают симметрией в критической области при использовании указанных координат. Назовем ее гипотеза I.

1. Некоторые скейлинговые модели

В рамках сформулированных проблем авторами были изучены работы [1–15] и отмечены следующие результаты:

1. В работе [1] рассматривались (h_t, T) -данные (здесь h_t — высота, на которой размещается мениск, который разделяет газовую и жидкую фазы образца SF_6 , находящегося в цилиндрической ячейке при заданной температуре в эксперименте [1]). В [6] исследовался способ вычисления (ρ_l, ρ_g, T) -данных SF_6 с помощью указанных (h_t, T) -значений. В работе [15] изучалась корреляция между (h_t, T) -данными, которые относятся к мениску, разделяющему газовую и жидкую фазы образца C_6F_6 , и (ρ_l, ρ_g, T) -значениями, относящимся к указанному образцу.

2. Представленные в исследовании [9] (ρ_l, ρ_g, T) -данные для SF_6 существенно расходятся с результатами [10] в критической области.

3. Для аппроксимации опытных результатов применительно к SF₆ используется группа функций ($\rho_1(\tau)$, $\rho_g(\tau)$, $f_s(\tau)$, $f_d(\tau)$, ...). Так, в работах [7, 8] были приведены модели ($f_s(D, C, \tau)$, $f_d(D, C, \tau)$, $\rho_1(\tau)$, ...), которые соответствуют МТ, а также содержат скейлинговые члены и линейный компонент, при этом использовались следующие формы записи:

$$f_s(D, C, \tau) = B_{s0}\tau^\beta + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta}, \quad f_d(D, C, \tau) = B_{d0}\tau^{2\beta} + B_{d1}\tau^{1-\alpha} + B_{d2}\tau^{1-\alpha+\Delta} + B_{d3}\tau, \quad (1)$$

где $\alpha = 0,109$, $\beta = 0,325$ — теоретические критические показатели, $D = (T_c, \rho_c, B_{d0}, B_{s0}, \dots)$ — критические характеристики вещества, $\Delta = 0,5$ — первая асимптотическая поправка, $C = (B_{s1}, B_{d1}, B_{d2}, \dots)$ — коэффициенты, которые определяются путем статистической обработки опытных (ρ_1, ρ_g, T)-данных [10] для SF₆.

При известных функциях (1), в соответствии с МТ, ρ_1 и ρ_g представляются в виде

$$\rho_1(D, C, \tau) = (f_d + f_s + 1)\rho_c, \quad \rho_g(D, C, \tau) = (f_d - f_s + 1)\rho_c. \quad (2)$$

В настоящей работе сформулировано несколько задач, среди них первая связана с разработкой комбинированных моделей $\rho_1(D, C, \tau)$ и $\rho_g(D, C, \tau)$ [3], которые ориентированы на SF₆ и записываются как

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

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

где $C = (B_{s1}, B_{d1}, \dots)$ — коэффициенты, определяющиеся путем статистической обработки опытных (ρ_1, ρ_g, T)-данных, $D = (T_c, \rho_c, \beta, B_{d0}, B_{s0}, \dots)$ — критические характеристики.

В работе [3] для вычисления D - и C -параметров использовались опытные (ρ_1, ρ_g, T)-данные [9]. В исследованиях [6, 11, 14, 15] было показано, что скейлинговые модели (2)–(4) можно успешно использовать для аппроксимации (ρ_1, ρ_g, T)-данных, охватывающих широкий интервал температур, включая критическую область. При этом относительные отклонения $\delta\rho$ опытных точек от сглаживающей линии не выходят за пределы погрешности эксперимента.

Относительно структуры выражений (3) и (4) следует отметить, что первые три компонента, входящие в (3), образуют скейлинговую часть, которая отвечает МТ, а вторая регулярная часть имеет форму разложения по степеням τ . Наряду с этим компонент $B_{s0}\tau^\beta$ играет лидирующую роль в рядах (1), (3) и (4), так как показатель β лежит в диапазоне $\beta = 0,325 \div 0,345$ [16] и является минимальным среди показателей, входящих в указанные ряды. Аналогично компонент $B_{d0}\tau^{2\beta}$ лидирует в рядах (1) и (4), так как показатель 2β лежит в диапазоне $2\beta = 0,65 \div 0,69$ [16] и является минимальным среди показателей, входящих в эти ряды. Учитывая лидирующую роль указанных компонентов, авторы внесли параметры (B_{d0}, B_{s0}) в критические характеристики D .

Анализ показывает, что с использованием опытных (ρ_1, ρ_g, T)-данных [9] можно построить скейлинговые модели ($f_d(\tau)$, $f_s(\tau)$, ...) и выявить некоторую критическую область или интервал ($0 < \tau < \tau_{\text{lm}}$), в котором модели $f_d(\tau) = B_{d0}\tau^{2\beta}$, $f_s(\tau) = B_{s0}\tau^\beta$ удовлетворительно (в пределах погрешности эксперимента) описывают соответствующие опытные ($f_{d \text{ exp}}, f_{s \text{ exp}}, \tau$)-данные. В этом случае функции ($f_d(\tau) = B_{d0}\tau^{2\beta}$, $f_s(\tau) = B_{s0}\tau^\beta$, ...) можно назвать базовыми.

В рамках первой задачи сформулируем некоторые граничные условия для комбинированных моделей ($\rho_1(D, C, \tau)$, $\rho_g(D, C, \tau)$, ...).

I. Данное условие касается того, что характеристики D и коэффициенты C , которые включены в указанные модели, должны определяться путем статистической обработки опытных (ρ_1 , ρ_g , T)-данных. Пример реализации такого условия приведен в работе [3]. Во-первых, отметим, что здесь модели (1) и (2) являются известными [7, 8], они опираются на (ρ_1 , ρ_g , T)-данные [10] и не отвечают вышеприведенному условию I. Во-вторых, модели (1) и (2) содержат значения D в виде теоретических величин ($\alpha = 0,109$, $\beta = 0,325$) и литературных (T_c , ρ_c).

II. Это условие фиксирует положение, что модели (2)–(4) не должны содержать линейный по отношению к τ компонент. Обоснование условия II излагалось в работах [2, 14]. Отметим, что, во-первых, в исследованиях [2, 3, 6] были предложены скейлинговые модели, описывающие (ρ_1 , ρ_g , T)-данные и не имеющие линейных компонентов, а во-вторых, здесь функции (1) и (2) были известны и не соответствовали условию II, так как они содержали компонент $\rho_c B_{d0} \tau$.

III. Это условие указывает на то, что модели $\rho_1(D, C, \tau)$ и $\rho_g(D, C, \tau)$ должны включать компонент $\rho_c B_{d0} \tau^{2\beta}$, соответствующий неравенству $B_{d0} > 0$ [6, 11]. Например, такими моделями являются уравнения (1) и (2) для некоторых веществ. Существует ряд работ, где приводились уравнения, имеющие форму (1) и (2), которые при этом содержали коэффициент $B_{d0} < 0$ [7, 8].

2. Выбор исходных (ρ_1 , ρ_g , T)-данных

В рамках сформулированной проблемы рассматривается вторая задача, касающаяся анализа экспериментальных (ρ_1 , ρ_g , T)-данных SF_6 при $1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,3$. Часть выводов, относящихся к этому анализу, была опубликована в работах [1–3, 6, 9, 11, 13], приведем некоторые из них.

1. Опытные (ρ_1 , ρ_g , T)-величины, полученные в исследовании [9], имели погрешность $\delta\rho_{\text{exp}} = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_m)/\rho_{\text{exp}}$ (%), которая была оценена как $-0,020 < \delta\rho_{\text{exp}} < 0,020$ (%), в интервале $0,0125 < \tau < 0,3$ и $-0,54 < \delta\rho_{\text{exp}} < 0,54$ (%) — в интервале $2 \cdot 10^{-4} < \tau < 0,0125$, здесь ρ_{exp} — локальное значение плотности, ρ_m — значение плотности, отвечающее аппроксимирующей зависимости $\rho(\tau)$. Плотности [9] привлекались для построения нескольких зависимостей, в том числе моделей ($\rho_1(\tau)$, $\rho_g(\tau)$, $f_d(\tau)$) и др. Так, в работе [11] был разработан вариант моделей (2)–(4), а в [1, 13] принята линейная форма $f_d(D, \tau) = B_d \tau$ для SF_6 , при этом использовались D -характеристики (табл. 1), однако последняя модель противоречит условиям II и III.

2. В исследовании [11] было показано, что значения (ρ_1 , ρ_g , T)-данных в [10] оказались систематически занижены по сравнению с соответствующими данными [9] — примерно на 1,0 % в интервале $\tau = 2 \cdot 10^{-4} - 0,01$. Там же был сделан вывод, что значение $\rho_c = 731 \pm \pm 1 \text{ кг/м}^3$ [10] является заниженным по сравнению с данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1
D-характеристики некоторых линейных моделей

Работы	ρ_c , кг/м ³	T_c , К	B_d
[13]	742,26	318,723	0,8574204
[1]	742,0 ± 1,5	318,721	0,84

3. В работе [6] рассматривались опытные результаты, представленные ранее в исследовании [1]. Эти данные были получены на установке, где использовался ряд блоков, в том числе ячейка в виде горизонтального цилиндра, имеющего диаметр $d = 10,606 \pm \pm 0,005$ мм. В этом цилиндре объемом $V = 221,7$ мм³ размещался образец SF₆ при температурах, когда в веществе присутствуют две фазы, разделенные мениском. Ячейка имела прозрачные окна и оптическую систему, предназначенную для измерения высоты h_t , на которой размещается мениск по отношению к горизонтальной плоскости, проходящей через ось цилиндра. В эксперименте фиксировались (h_t, T) -данные, при этом температура варьировалась в интервале $\tau = 10^{-3} \div 10^{-6}$. В работе [1] были представлены некоторые результаты, в том числе зависимость

$$h_t = \frac{\pi d}{8} \left(-\frac{f_d}{f_s} + \frac{0,002}{f_s} \right) (1+x), \quad (5)$$

где 0,002 — граничный параметр, обусловленный массой образца, находящегося в ячейке, x — параметр, связанный с объемом балластной коммуникации, присутствующей в установке.

Представляется интересным ввести в (5) относительную высоту $y = 2h_t/d$ и исследовать следующую форму:

$$y = \frac{\pi}{4} \left(-ur + \frac{0,002}{f_s} \right) (1+x) = f(ur, f_s), \quad (6)$$

где $ur = f_d/f_s$ — некоторый комплекс, x — параметр, связанный с балластным объемом ячейки.

4. В работе [6] была предложена методика для конвертации (h_t, T) -данных [1] в соответствующие расчетные ($\rho_{l\text{ calc}}, \rho_{g\text{ calc}}, T$)-величины. Для этого привлекались:

— характеристики D [11] и некоторые опытные (h_t, T) -данные, которые были представлены в [1] в форме графика, включающего ординату h_t и абсциссу $(T_c - T)$ при фиксированных T (табл. 2);

Таблица 2
Некоторые результаты обработки (h_t, T) -данных [1]
на основе метода [6]

№	Характеристики	Значения			
		1	T, K	318,583	318,678
2	τ	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$
3	y_{exp}	0,00712	0,0185	0,0251	0,0315
4	f_s	0,12897	0,07964	0,03576	0,02353
5	ur_{exp}	0,0071	0,00349	0,02589	0,04536
6	ur	0,00734	0,00452	0,00205	0,00135
7	$f_d \text{ exp}$	0,00092	0,00028	0,00093	0,00107
8	f_d	0,000947	0,00036	0,000073	0,000032
9	$\rho_{g\text{ calc}}, \text{кг/м}^3$	646,69	682,80	715,91	725,02
10	$\rho_{l\text{ calc}}, \text{кг/м}^3$	837,96	800,90	768,85	759,88

- величина $x = 0,06$ [1] и (f_d, T) -данные, вычисленные на основе (3) [3] (табл. 2);
- $(f_{d \text{ exp}}, T)$ -данные, вычисленные на основе уравнения (5) (табл. 2).

Реализация методики [6] позволила получить некоторые результаты, например:

- рассчитаны $(\rho_{l \text{ calc}}, \rho_{g \text{ calc}}, T)$ -данные при $\tau = 10^{-4} \div 10^{-6}$ (табл. 2, строки 1, 9 и 10);
- сформирован модифицированный массив, который состоит из $(\rho_{l \text{ calc}}, \rho_{g \text{ calc}}, T)$ -данных (табл. 2) и опытных (ρ_l, ρ_g, T) -данных [9].

5. Модели (2)–(4), разработанные в [11], имеют коэффициенты D, C , которые определялись при следующих условиях:

- привлекались нелинейный метод наименьших квадратов (НЛМНК) [2, 3] и массив (ρ_l, ρ_g, T) -данных [9];
- выбирались начальные значения параметров D, C , соответствующие приведенным в работе [3].

Характеристики D , вычисленные в [11], сведены в табл. 3.

Решая вторую задачу, следует обратить внимание на то, что комплекс ur играет существенную роль в определении y (6). В связи с этим на основе (3) и (4) в работе [11] вычислялись (ur, T) -данные (табл. 2), а также определялись (ur_{exp}, T) -данные с использованием (f_s, T) - и $(f_{d \text{ exp}}, T)$ -данных (табл. 2). Вся эта информация включена в табл. 2. В настоящей работе используются следующие результаты, приведенные в [1]:

- плотность образца составляет $\rho_{\text{cell}} = 1,002\rho_c = 743,5 \text{ кг/м}^3$; величина ρ_{cell} определяется с помощью массы M образца и величины объема V ячейки;
- жидкая фаза имеет плотность ρ_l , которая отвечает равенству $\rho_l = \rho_{\text{cell}} = 1,002\rho_c$;
- газовая фаза имеет плотность ρ_g , которая отвечает равенству $\rho_g = 0,998\rho_c$;
- температура T_{CX} образца составляет $T_{\text{CX}} \approx (T_c - 0,00002) \text{ К}$.

С помощью $D = (\rho_c, T_c)$ [11] рассчитываются $(\rho_l, \rho_g, T_{\text{CX}})$ -данные в виде $\rho_l = 1,002\rho_c = 743,5 \text{ кг/м}^3$, $\rho_g = 0,998\rho_c = 740,1 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{CX}} = 318,710095 \text{ К}$. Полученные величины включаются в модифицированный массив. В итоге образуются базовые (ρ_l, ρ_g, T) -данные, которые используются при решении третьей задачи и охватывают температуры от $\tau = 1,5 \cdot 10^{-8}$ до $\tau = 0,3$.

3. Комбинированные модели и некоторые численные результаты

Базовый массив рассматривается авторами как информация, которая позволяет решить третью задачу представленной работы: вычислить (D, C) -параметры, включенные в комбинированные модели (2)–(4). Для решения указанной задачи используются:

- базовые (ρ_l, ρ_g, T) -данные и метод НЛМНК в соответствии с условиями I–III;
- (D, C) -параметры, представленные в [11] и выбранные в качестве начальных значений при реализации НЛМНК.

Отметим одно исключение, которое касается характеристик $D = (B_{d0}, B_{d1})$. В работе [11] при реализации НЛМНК использовалось начальное приближение $(B_{d0} = 0,1, B_{d1} = 0,5)$ и поиск выполнялся при условиях $B_{d0} > 0, B_{d1} > 0$. В рамках третьей задачи

Таблица 3

D -характеристики моделей (2)–(4) [11]

$\rho_c, \text{ кг/м}^3$	$T_c, \text{ К}$	α	β	B_{s0}	B_{d0}	B_{d1}
741,645	318,7101	0,1112	0,3477	1,95825	0,08521	0,25941

Таблица 4

(D, C)-параметры моделей (3) и (4) при условии ($B_{d0} > 0, B_{d1} < 0$)

$\rho_c, \text{кг/м}^3$	$T_c, \text{К}$	α	β	B_{s0}	B_{s1}	B_{s2}
741,649	318,7101	0,11755	0,34768	1,9575	0,029383	-0,088616
B_{s3}	B_{s4}	B_{d0}	B_{d1}	B_{d2}	B_{d3}	B_{d4}
-0,888031	1,161418	0,2261	-0,0595	1,308001	-0,790463	0,164417

выбирается начальное приближение в виде $B_{d0} = 0,5, B_{d1} = -0,2$; далее выполняется поиск (D, C)-параметров при условиях, что $B_{d0} > 0$ (условие III) и $B_{d1} < 0$. Решение этой задачи представлено (D, C)-параметрами в табл. 4. Полученные значения $D = (T_c, \rho_c)$ (табл. 4) являются близкими к соответствующим параметрам, представленным в табл. 1 и 3.

4. Прикладные исследования

В прикладной части настоящей работы осуществляется несколько этапов. На первом этапе определяются экспериментальные и расчетные величины: (f_s, τ)- и (f_d, τ)-данные, компоненты $B_{d0} \tau^{2\beta}, B_{s0} \tau^\beta$ и др., относящиеся к (3) и (4) (рис. 1). Анализ этой информации позволяет сделать некоторые оценки:

— компонент $B_{d0} \tau^{2\beta}$ из (4) привносит существенный вклад в f_d в интервале $10^{-5} < \tau < \tau_{\text{lm}} = 4 \cdot 10^{-3}$ (точка c на рис. 1) и удовлетворительно согласуется с $f_{d \text{ exp}}$;

— выявлено существенное отклонение компонента $B_{d0} \tau^{2\beta}$, входящего в (1) [7], от $f_{d \text{ exp}}$ (рис. 1);

— точка b отвечает равенствам $B_{d0} \tau^{2\beta} = B_{d0} = 0,2261$ при $\tau = 1$;

— точка a отвечает равенствам $B_{s0} \tau^\beta = B_{s0} = 1,9575$ при $\tau = 1$;

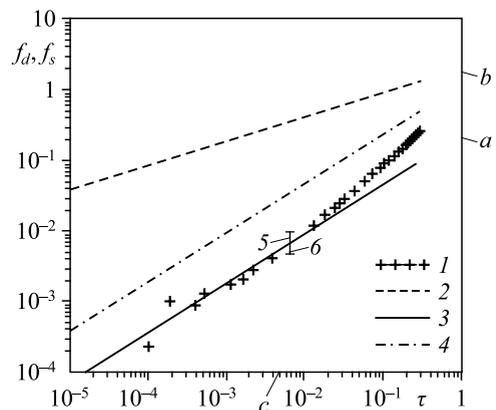
— выявлено существенное расхождение между $B_{d0} \tau^{2\beta}$ (компонент (1)) и $B_{d0} \tau^{2\beta}$ (компонент (4)) (см. рис. 1).

В интервале $0 < \tau < \tau_{\text{lm}}$ опытные ($f_{d \text{ exp}}, \tau$)-точки рассеяны относительно $B_{d0} \tau^{2\beta}$ (рис. 1) случайным образом, при этом соответствующие допуски $\pm \Delta_{fd}$ показаны на рис. 1 в виде отрезка 5, представляющего допуск Δ_{fd} , и отрезка 6, представляющего допуск $-\Delta_{fd}$. Выявленный характер отклонений позволяет сделать вывод, что выполняются равенства $B_{d0} \tau_i^{2\beta} = f_{d \text{ exp}}^*(\tau_i), i = 1, \dots, N$ в указанном допуске $\pm \Delta_{fd}$, здесь $f_{d \text{ exp}}^*(\tau_i)$ — виртуальное значение комплекса, который не содержит случайной погрешности, i — номер точки в базовом массиве.

На втором этапе рассчитывается ряд термодинамических свойств с помощью выражений (2)–(4). Таким образом, определены

Рис. 1. Некоторые (f_s, τ)- и (f_d, τ)-данные в интервале $1 \cdot 10^{-5} < \tau < 1$.

1 — (f_d, τ)-данные, отвечающие базовому массиву, 2 — компонент $B_{s0} \tau^\beta$ (3), 3 — компонент $B_{d0} \tau^{2\beta}$ (4), 4 — компонент $B_{d0} \tau^{2\beta}$ (1), 5 — Δ_{fd} , 6 — $(-\Delta_{fd})$; точки a, b и c соответствуют значениям B_{s0} (a) и B_{d0} (b) при $\tau = 1$, а также $\tau_{\text{lm}} = 4 \cdot 10^{-3}$ (c).



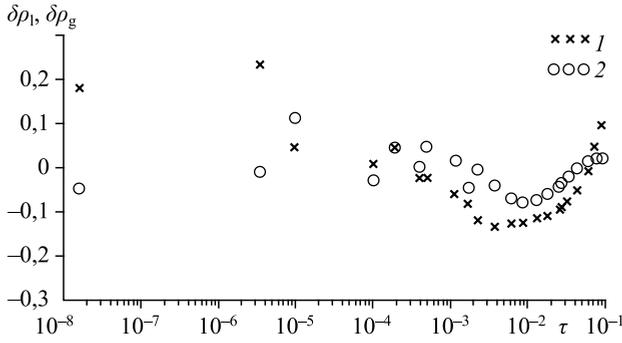


Рис. 2. Сравнение базовых (ρ_1, ρ_g, T) -данных с моделями $\rho_1(D, C, \tau)$, $\rho_g(D, C, \tau)$ (2)–(4) в интервале $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,1$.

$$1 - \delta\rho_1 = 100(\rho_1 - \rho_{1(2)})/\rho_1, \%$$

$$2 - \delta\rho_g = 100(\rho_g - \rho_{g(2)})/\rho_g, \%$$

(ρ_1, ρ_g, T) -данные в интервале $1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,3$. Эти новые значения используются в сравнительном анализе с опубликованными ранее экспериментальными и расчетными (ρ_1, ρ_g, T) -данными. Определены локальные отклонения $\delta\rho = 100(\rho - \rho_{(2)})/\rho$ (%) (рис. 2), здесь $\rho_{(2)}$ — плотности ρ_1, ρ_g , которые рассчитаны на основе уравнений (2), (3) и (4) при заданных температурах, входящих в базовый массив. Средние квадратичные отклонения S_g, S_1 исходных (ρ_1, ρ_g, T) -данных составляют $S_g = 0,21 \%$, $S_1 = 0,036 \%$. Эти оценки удовлетворительно согласуются с оценками $\delta\rho_{\text{exp}} [9]$, указанными выше.

На третьем этапе рассматривается комплекс ur , играющий важную роль в модели y (6) и исследованный авторами в узком интервале температур (табл. 2). Вычисляются (ur_{exp}, τ) -данные во всем интервале температур. В этом расчете в соответствии с определением $ur_{\text{exp}} = (\rho_1 \text{exp} + \rho_g \text{exp} - 2\rho_c)/(\rho_1 \text{exp} - \rho_g \text{exp})$ используются $(\rho_1 \text{exp}, \rho_g \text{exp})$ -данные, входящие в базовый массив, и $D = \rho_c$. Найденные значения ur_{exp} лежат в интервале от $4 \cdot 10^{-3}$ до 0,208. Показано, что:

— отношение граничных значений δur составляет $\delta ur = 940$;

— τ меняется в диапазоне $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,3$ и отношение граничных значений $\delta\tau$ составляет $\delta\tau = 1,5 \cdot 10^7$.

Часть (ur_{exp}, τ) -данных можно видеть на рис. 3.

Далее на основе моделей (3) и (4), а также температур, входящих в базовый массив, определяются (ur, τ) -данные. Строится бинадаль в координатах (ur, τ) при условии $1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,3$. На рис. 3 часть (ur, τ) -данных показана в диапазоне $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,01$.

Затем выполняется преобразование ur в следующую форму:

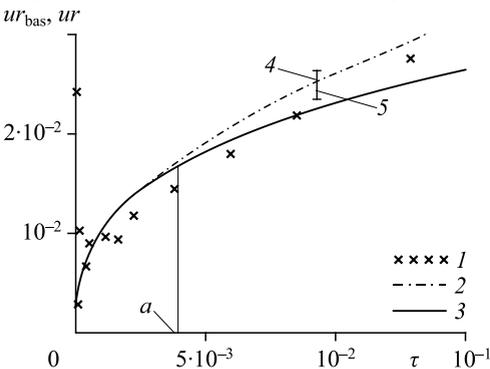


Рис. 3. (ur, τ) -данные в интервале $1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,015$.

1 — (ur_{exp}, τ) -данные, 2 — модель $ur(\tau)$ (7),
3 — модель $ur_{\text{bas}}(\tau)$, 4 — Δur , 5 — $-\Delta ur$;
точка a соответствует значению $\tau_{\text{lm}} = 4 \cdot 10^{-3}$.

$$\begin{aligned}
 ur &= \frac{f_d}{f_s} = \frac{B_{d0}\tau^{2\beta} + B_{d1}\tau^{1-\alpha} + \dots}{B_{s0}\tau^\beta + B_{s1}\tau^{\beta+\Delta} + \dots} = \frac{B_{d0}}{B_{s0}} \tau^\beta \left(1 + \frac{B_{d1}}{B_{d0}} \tau^{1-\alpha-2\beta} - \frac{B_{s1}}{B_{s0}} \tau^\Delta \dots \right) = \\
 &= ur_{\text{bas}} \left(1 + \frac{B_{d1}}{B_{d0}} \tau^{1-\alpha-2\beta} - \frac{B_{s1}}{B_{s0}} \tau^\Delta \dots \right), \quad (7)
 \end{aligned}$$

где $ur_{\text{bas}} = B_{d0}/B_{s0}\tau^\beta$ — комплекс, именуемый базовым комплексом.

Наконец, вычисляются (ur_{bas}, τ) -данные на основании B_{d0}, B_{s0} и температур, входящих в базовый массив. Найденные значения ur_{bas} лежат в интервале от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,076 при $(0 < \tau < 0,3)$. Отношение граничных значений δur составляет $\delta ur = 38$. Указанные (ur_{bas}, τ) -точки представляют бинодаль в форме одной линии. Часть этих данных также показана на рис. 3.

Анализ численных результатов показывает следующее.

1. В интервале $0 < \tau < \tau_{\text{lm}}$ (точка a , рис. 3) комплекс $ur_{\text{bas}}(\tau)$ удовлетворительно согласуется с опытными (ur_{exp}, τ) -точками, которые рассеяны относительно линии $ur_{\text{bas}}(\tau)$ случайным образом. Допуски $\pm \Delta_{ur}$ показаны на рис. 3 в виде отрезка 4, представляющего допуск Δ_{ur} , и отрезка 5, представляющего допуск $-\Delta_{ur}$. Такой характер отклонений приводит к выводу, что выполняются приблизительные равенства $ur_{\text{bas}}(\tau_i) \approx ur_{\text{exp}i}^*(\tau_i)$, $i = 1, \dots, N$ в указанном интервале; здесь $ur_{\text{exp}}^* = (\rho_{\text{exp}}^* + \rho_{\text{g exp}}^* - 2\rho_c) / (\rho_{\text{exp}}^* - \rho_{\text{g exp}}^*)$ — виртуальное значение комплекса, который не содержит случайной погрешности, i — номер точки в базовом массиве. Допуск Δ_{ur} можно оценить как $\Delta_{ur} = S_{ur}$ или среднее квадратическое отклонение (СКО) экспериментальных данных от аппроксимирующей зависимости $ur(\tau)$ при заданной вероятности. Указанные отклонения вызваны погрешностью базовых данных по плотности и погрешностью ρ_c . В соответствии с определением комплекс ur_{exp}^* зависит только от опытных значений плотности и $D = \rho_c$. В интервале $0 < \tau < \tau_{\text{lm}}$ (ur_{bas}, τ) -данные можно рассматривать как приемлемое приближение к $(ur_{\text{exp}}^*, \tau)$ -данным применительно к построению некоторых графиков, представленных ниже.

2. Комплекс $ur_{\text{bas}}(\tau)$ совпадает с $ur(\tau)$ (7) в интервале $0 < \tau < \tau_{\text{lm}}$, при этом установлено, что $ur_{\text{bas}}(\tau_{\text{lm}})$ составляет $ur_{\text{bas lm}} = 0,025$. Небольшие расхождения между указанными функциями не выходят за пределы $\pm \Delta_{ur}$.

3. С помощью четырех чисел, входящих в $D = (T_c, \beta, B_{d0}, B_{s0})$, можно построить модель $ur_{\text{bas}}(\tau)$ в интервале $(0 < \tau < 1)$. Для этой модели выполняются следующие условия:

$$ur_{\text{bas}} \rightarrow 0 \text{ при } \tau \rightarrow 0, \quad ur_{\text{bas}} = \frac{B_{d0}}{B_{s0}} = 0,115 \text{ при } \tau = 1. \quad (8)$$

4. Производная $d(ur_{\text{bas}})/d\tau$ имеет сингулярность при $\tau = 0$.

5. Указанные характеристики, относящиеся к комплексу ur_{bas} , дают возможность применять этот комплекс как аргумент при изучении поведения бинодали, например, в координатах (Z_1, ur_{bas}) (см. ниже).

5. Анализ поведения бинодали с использованием нескольких пар координат

На первом этапе рассматривается традиционная форма бинодали с применением координат $(\Delta\rho_l, \tau)$. При этом обе координаты являются безразмерными и соответствуют МТ. Функция $\Delta\rho_l(\tau)$ записывается в виде

$$\Delta\rho_l = f_s + f_d = B_{s0}\tau^\beta + B_{d0}\tau^{2\beta} + \dots = B_{s0}\tau^\beta(1 + ur_{bas} + \dots). \quad (9)$$

На основе характеристик $D = (T_c, \rho_c)$ и $(\rho_{l\text{exp}}, T_{\text{exp}})$ -данных, представляющих жидкостную ветвь бинодали, определяются $(\Delta\rho_{l\text{exp}}, \tau)$ -значения при $\tau = 0, \dots, 0,3$ (рис. 4). Эти найденные значения $\Delta\rho_{l\text{exp}}$ лежат в интервале от $4 \cdot 10^{-3}$ до 1,485 (рис. 4). Отношение граничных значений $\delta\Delta\rho_l$ составляет $\delta\Delta\rho_l = 392$.

После вычисления $(\Delta\rho_l, \tau)$ -данных (9) и некоторых компонентов (9), часть которых приведена на рис. 4, анализ численных результатов показывает, что, во-первых, функция $\Delta\rho_{l\text{bas}}(\tau) = B_{s0}\tau^\beta(1 + ur_{bas})$ строится на основе известных величин $D = (T_c, \rho_c, \beta, B_{d0}, B_{s0})$. Она удовлетворительно согласуется с $(\Delta\rho_{l\text{exp}}, \tau)$ -данными в интервале $0 < \tau < \tau_{lm}$, при этом ее верхняя граница $\tau_{lm} = 4 \cdot 10^{-3}$. Функция $\Delta\rho_{l\text{bas}}$ определяет кривизну жидкостной ветви бинодали вблизи $\tau = 0$. Указанная кривизна и сингулярность производной $d(\Delta\rho_l)/d\tau$ затрудняют аппроксимацию $(\Delta\rho_{l\text{exp}}, \tau)$ -точек в критической области. Во-вторых, при $\tau = 1$ выполняется равенство $\Delta\rho_{l\text{bas}} = B_{s0} + B_{d0} = 2,183$. На рис. 4 точкой *c* отмечена граница $\tau = 1$, а также показаны характерные точки *a* и *b*. В соответствии с уравнением (9) жидкостная ветвь бинодали имеет существенную кривизну, если привлекаются координаты $(\Delta\rho_{l\text{bas}}, ur_{bas})$.

Функция $\Delta\rho_g(\tau)$ для газовой ветви записывается в виде

$$\Delta\rho_g = B_{s0}\tau^\beta(-1 + ur_{bas} \dots). \quad (10)$$

Значения $\Delta\rho_{g\text{exp}}$ лежат в интервале от $-4 \cdot 10^{-3}$ до $-1,0$. Отношение граничных значений составляет $\delta\Delta\rho_g = 250$. Газовая ветвь $\Delta\rho_g(\tau)$ и жидкостная ветвь $\Delta\rho_l(\tau)$ бинодали не обладают симметрией в данных координатах.

На втором этапе исследуется бинодаль в координатах (Z_1, ur_{bas}) , здесь Z_1 — некоторый комплекс, который связан с относительными плотностями $\Delta\rho_l$. Для жидкостной

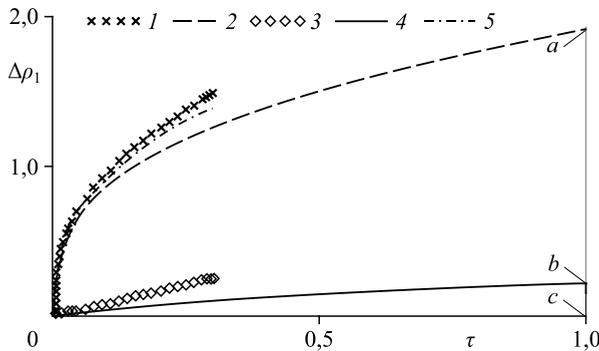


Рис. 4. $(\Delta\rho_l, \tau)$ -данные и некоторые компоненты функции $\Delta\rho_l(\tau)$.

1 — $(\Delta\rho_{l\text{exp}}, \tau)$ -данные, 2 — функция $\Delta\rho_{l\text{bas}}(\tau)$, 3 — $f_{d\text{exp}}$,
4 — $B_{d0}\tau^{2\beta}$, 5 — $B_{s0}\tau^\beta$; точки *a*, *b* и *c* соответствуют значениям B_{s0} (*a*), B_{d0} (*b*) и $\tau = 1$ (*c*).

ветви бинодали комплекс Z_1 определяется зависимостью

$$\Delta\rho_1 = f_s + f_d = Z_1 \tau^\beta = (B_{s0} + B_{d0} \tau^\beta + \dots) \tau^\beta,$$

$$Z_1 = B_{s0} + B_{d0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^\Delta + \dots = B_{s0} \left(1 + ur_{\text{bas}} + \frac{B_{s1}}{B_{s0}} \tau^\Delta \dots \right). \quad (11)$$

Для газовой ветви комплекс Z_g можно записать в виде:

$$Z_g = \frac{|\Delta\rho_g|}{\tau^\beta} = \frac{f_s - f_d}{\tau^\beta} = B_{s0} - B_{d0} \tau^\beta + B_{s1} \tau^\Delta \dots = B_{s0} \left(1 - ur_{\text{bas}} + \frac{B_{s1}}{B_{s0}} \tau^\Delta \dots \right). \quad (12)$$

В формуле (12) учитывается неравенство $f_s > f_d$ (на рис. 1 показан компонент $B_{s0} \tau^\beta$). На основе (12) базовый комплекс $Z_{g \text{ bas}}$ представляется в виде:

$$Z_{g \text{ bas}} = B_{s0} (1 - ur_{\text{bas}}). \quad (13)$$

Для жидкостной ветви аналогично уравнению (13) вводится зависимость для базового комплекса $Z_{1 \text{ bas}}$ в форме

$$Z_{1 \text{ bas}} = B_{s0} (1 + ur_{\text{bas}}). \quad (14)$$

Для дальнейшего анализа необходимо определить ряд величин.

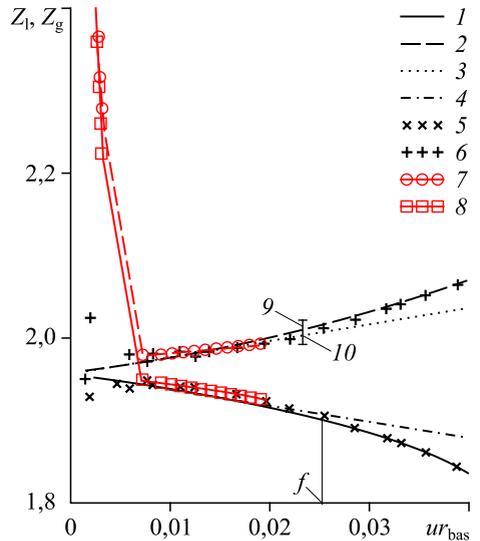
1. С помощью базовых (ρ_1, ρ_2, T)-данных находят экспериментальные значения $Z_{1 \text{ exp}}$. Для этого расчета также привлекаются $D = (T_c, \rho_c, \beta)$. Строится диаграмма бинодали в координатах ($Z_{1g \text{ exp}}, ur_{\text{bas}}$), при этом ur_{bas} меняется в диапазоне $2 \cdot 10^{-3} < ur_{\text{bas}} < 0,076$. Часть этих результатов приведена на рис. 6.

2. С помощью (11) определяются значения комплекса Z_1 при температурах, входящих в базовый массив. Значения Z_1 лежат в интервале от 1,96 до 2,26 (рис. 5). Отношение полученных граничных значений составляет $\delta Z_1 = 1,16$. Отметим, что в этом случае удается получить существенно меньшее отношение δZ_1 по сравнению, например, с отношением $\delta \Delta\rho_1 = 392$.

3. С помощью (12) вычисляются значения комплекса Z_g при температурах, входящих в базовый массив. Значения Z_g лежат в интервале от 1,48 до 1,96 (рис. 5). Отношение полученных граничных значений составляет $\delta Z_g = 1,32$.

Рис. 5. Комплексы ($Z_{1g}, Z_{1g \text{ bas}}$) и значения $Z_{1g \text{ bas}}$ в зависимости от ur_{bas} в интервале $0 < \tau < 1$.

1 — (Z_g, ur_{bas})-данные, отвечающие (12) и газовой ветви бинодали, 2 — (Z_1, ur_{bas})-данные, отвечающие (13) и жидкостной ветви бинодали, 3 — модель $Z_{1 \text{ bas}}(ur_{\text{bas}})$ (14), 4 — модель $Z_{g \text{ bas}}(ur_{\text{bas}})$ (14), 5 — $Z_{1g} = B_{s0}$, 6 — ($Z_{1 \text{ exp}}, ur_{\text{bas}}$)-данные на жидкостной ветви бинодали, 7 — ($Z_{1 [19]}, ur_{\text{bas}}$)-данные, построенные с помощью УС [19], 8 — ($Z_{g [19]}, ur_{\text{bas}}$)-данные, построенные с помощью УС [19]; точки a-e соответствуют значениям B_{s0} (a и c), ($B_{s0} + B_{d0}$) (b), ($B_{s0} - B_{d0}$) (d) и B_{d0}/B_{s0} (e), f соответствует значению $ur_{\text{bas lm}} = 0,025$ при $\tau_{\text{lm}} = 4 \cdot 10^{-3}$.



Теперь с помощью (13), (14) рассчитываются $(Z_{lg\ bas}, ur_{bas})$ -данные. Эти точки определены для широкого интервала аргументов: $0 < ur_{bas} < 0,115$, при этом τ меняется в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 1$ (рис. 5). На основе полученных данных строится бинадаль, которая представляет собой две линии: $Z_g(ur_{bas})$ и $Z_l(ur_{bas})$ (рис. 5, кривые 1 и 2). Сравнение показывает, что отношение δZ_l является близким по значению к отношению δZ_g , это свидетельствует о том, что использование координат $(\delta Z_l, ur_{bas})$ дает возможность существенно снизить асимметрию между жидкостной и газовой ветвями бинадали (рис. 5).

Анализ полученных численных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Благодаря линейной форме $Z_{lg\ bas}(ur_{bas})$ в (13) и (14) производные отвечают равенствам $dZ_l/dur_{bas} = B_{s0}$, $dZ_g/dur_{bas} = -B_{s0}$ при $ur_{bas} \rightarrow 0$, то есть комплексы $Z_{lg\ bas}(ur_{bas})$ не имеют сингулярности (рис. 5).

2. Модельные значения $Z_{lg\ bas}(ur_{bas})$ удовлетворительно согласуются с величинами $Z_{lg\ exp}$ (рис. 6) в интервале $0 < ur_{bas} < ur_{bas\ lm}$ (точка f на рис. 6). Значения $Z_{l\ bas}(ur_{bas})$ и $Z_{g\ bas}(ur_{bas})$ являются положительными в отличие от величин относительных плотностей $\Delta\rho_l(\tau)$ и $\Delta\rho_g(\tau)$, которые имеют разные знаки. В указанном интервале $(Z_{l\ exp}, ur_{bas})$ -данные рассеяны относительно линейной функции (14) случайным образом, при этом на рис. 6 изображены допуски $\pm \Delta Z$, где допуск ΔZ_l представлен в виде отрезка 9, а допуск $-\Delta Z_l$ — в виде отрезка 10. Указанный допуск ΔZ_l можно оценить как S_{Z_l} или отклонение СКО экспериментальных данных от аппроксимирующей зависимости $Z_l(ur_{bas})$ при заданной вероятности.

$(Z_{g\ exp}, ur_{bas})$ -данные для газовой ветви ведут себя аналогично: они рассеяны относительно линейной функции (13) случайным образом. На рис. 6 также показаны допуски $\pm \Delta Z$. Полученные результаты, которые описывают поведение $(Z_{lg\ bas}, ur_{bas})$ -данных в интервале $0 < \tau < \tau_{lm}$, рассматриваются как подтверждение гипотезы I.

3. Для построения графика модельных значений $Z_{lg\ bas}(ur_{bas})$ в интервале $(0 < ur_{bas} < 0,115)$ (рис. 5) достаточно располагать двумя значениями: $D = (B_{d0}, B_{s0})$. На указанном рисунке показаны значения $Z_{lg\ bas}$ в характерных точках:

— точке a соответствует $Z_{lg\ bas}(ur_{bas} = 0) = B_{s0}$;

— точке b соответствует $Z_{l\ bas}(ur_{bas} = B_{d0}/B_{s0}) = B_{s0} + B_{d0}$;

— точке c соответствует $Z_{lg\ bas}(ur_{bas} = B_{d0}/B_{s0}) = B_{s0}$;

— точке d соответствует $Z_{g\ bas}(ur_{bas} = B_{d0}/B_{s0}) = B_{s0} - B_{d0}$.

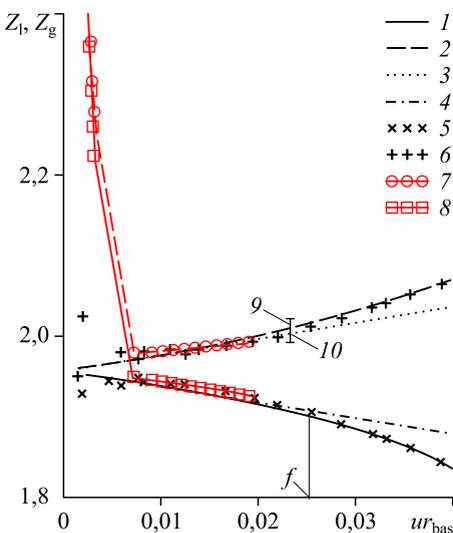


Рис. 6. Опытные и модельные значения критерия Z_{lg} в интервале $0 < ur_{bas} < 0,04$.

1 — (Z_g, ur_{bas}) -данные, отвечающие (12), на газовой ветви бинадали, 2 — (Z_l, ur_{bas}) -данные, отвечающие (11), на жидкостной ветви бинадали, 3 — модель $Z_{l\ bas}(ur_{bas})$ (14), 4 — модель $Z_{g\ bas}(ur_{bas})$ (13), 5 — $(Z_{g\ exp}, ur_{bas})$ -данные на газовой ветви бинадали, 6 — $(Z_{l\ exp}, ur_{bas})$ -данные на жидкостной ветви бинадали, 7 — $(Z_{l[17]}, ur_{bas})$ -данные, построенные с помощью УС [17], 8 — $(Z_{g[17]}, ur_{bas})$ -данные, построенные с помощью УС [17], 9 — ΔZ_l , 10 — $-\Delta Z_l$; точка f соответствует значению $ur_{bas\ lm} = 0,025$ при $\Delta_{lm} = 4 \cdot 10^{-3}$.

Полученные графические данные о комплексе $Z_{lg}(ur_{bas})$ можно использовать для решения некоторых задач, в том числе для сравнения расчетных результатов авторов с данными, которые относятся к критической области и представлены в литературе (см. ниже). В качестве примера применения комплекса $Z_{lg}(ur_{bas})$ рассмотрим утверждение: «Если внести небольшое смещение $\Delta\beta$ в показатель β , включенный в модели (2)–(4), то произойдет существенное изменение формы бинодали в координатах (Z_{lg}, ur_{bas}) в критической области», которое назовем гипотезой II.

В расчете будем рассматривать показатель $\beta = 0,325$, входящий в (1), который существенно меньше величины $\beta = 0,34768$, входящей в (3) и (4). Используем небольшое смещение $\Delta = 0,008$ и уменьшим $\beta = 0,34768$ на эту величину. Отметим, что $Z_{1\text{exp}} = (\rho_{1\text{exp}} - \rho_c)/(\rho_c \tau^\beta)$, где $Z_{1\text{exp}}$ зависит от $(\rho_{1\text{exp}}, T_{\text{exp}})$ -данных и характеристик $D = (\rho_c, T_c, \beta)$, входящих в модели (3) и (4).

Примем следующее исходное условие, в соответствии с которым положение $(Z_{1\text{exp}i}, ur_{bas}, i = 1, \dots, N)$ -точек определено на предыдущем этапе и отражено на рис. 6 и 7 в интервале $0 < ur_{bas} < ur_{bas\text{lmr}}$. Внесем смещенный показатель $(\beta - \Delta)$ в уравнение $(Z_{1\text{exp}} = (\rho_{1\text{exp}} - \rho_c)/(\rho_c \tau^\beta))$ и вычислим ординаты $Z_{1\text{exp}i}^* = (\rho_{1\text{exp}i} - \rho_c)/(\rho_c \tau_i^\beta) \tau_i^\Delta = Z_{1\text{exp}i} \tau_i^\Delta$, $i = 1, \dots, N$ при известных $D = (\rho_c, T_c)$. Выберем в качестве абсцисс значения $(ur_{bas}i, i = 1, \dots, N)$. Как было показано выше, эти значения отвечают условию $ur_{bas} \approx ur_{\text{exp}}^*$ в указанном интервале. Последний комплекс не содержит погрешности, связанной с Δ_{ur} , он определяется на основе $(\rho_{1\text{exp}}, \rho_{g\text{exp}})$ -данных и $D = \rho_c$, то есть не зависит от β .

Таким образом, вычисляем $(Z_{1\text{exp}}^*, ur_{bas})$ -данные и $(Z_{g\text{exp}}^*, ur_{bas})$ -данные в интервале $0 < ur_{bas} < 0,025$ (рис. 7). Так как выполняется неравенство $\tau^\Delta < 1$, то значения $Z_{1\text{exp}}^*$ располагаются ниже соответствующих величин $Z_{1\text{exp}}$. Расчет показывает, что относительное смещение $\delta\beta = 2\%$ приводит к уменьшению критерия $Z_{1\text{exp}}$ на $5 \div 10\%$, при этом смещение точек возрастает по мере уменьшения аргумента. Вид комплексов $Z_{1\text{exp}}^*(ur_{bas})$ и $Z_{g\text{exp}}^*(ur_{bas})$ (рис. 7) свидетельствует о том,

что указанное смещение приводит к существенному нарушению положений гипотезы I, связанных с прямолинейностью и симметричностью ветвей бинодали в критической области.

На третьем этапе исследуется бинодаль в координатах (W, ur_{bas}) , здесь W — комплекс,

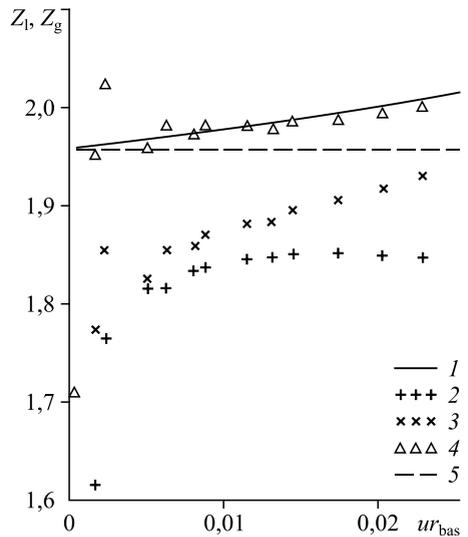


Рис. 7. Комплексы $Z_1(ur_{bas})$ и $Z_g(ur_{bas})$ при двух значениях показателя β .

1 — $Z_1(ur_{bas})$ — расчет по (11), 2 — $(Z_{1\text{exp}}^*, ur_{bas})$ -данные, полученные после внесения $\Delta\beta$, 3 — $(Z_{g\text{exp}}^*, ur_{bas})$ -данные, полученные после внесения $\Delta\beta$, 4 — $(Z_{1\text{exp}}, ur_{bas})$ -данные, полученные до внесения смещения $\Delta\beta$, 5 — $B_{s0}(ur_{bas})$.

связанный с отношением $|\Delta\rho_g|/\Delta\rho_l$. В критической области этот комплекс можно записать в следующей форме:

$$W = |\Delta\rho_g|/\Delta\rho_l = \frac{f_s - f_d}{f_s + f_d} = \frac{1-ur}{1+ur} = (1-ur)(1-ur+ur^2-ur^3+\dots) = 1 - 2ur + 2ur^2 \dots = 1 - 2ur_{bas} + \dots, \quad (15)$$

где $ur = ur_{bas}(1 + B_{d1}/B_{d0}\tau^{1-\alpha-2\beta}\dots) < 0,1$.

Введем комплекс W_{bas} , который имеет вид:

$$W_{bas} = 1 - 2\frac{B_{d0}}{B_{s0}}\tau^\beta. \quad (16)$$

После проведения перечисленных действий определяется следующий ряд величин.

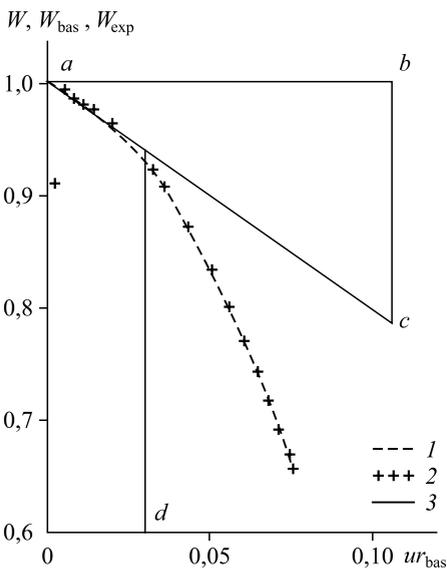
1. Вычисляются экспериментальные значения комплекса W_{exp} . В отличие от формул (15) и (16), для этого комплекса используются уравнение $W_{exp} = (\rho_c - \rho_{g\ exp})/(\rho_{l\ exp} - \rho_c)$, а также $D = \rho_c$ и $(\rho_{l\ exp}, \rho_{g\ exp})$ -данные, входящие в базовый массив. Строится бинодаль, которая представляет собой одну линию в координатах (W_{exp}, ur_{bas}) (рис. 8). Из рисунка видно, например, что значения W_{exp} лежат в интервале от 1 до 0,655. Отношение полученных граничных значений δW составляет $\delta W = 1,538$. В случае привлечения координат (W, ur_{bas}) удастся получить существенно меньшее отношение указанных границ по сравнению с отношением $\delta\Delta\rho_l = 392$.

2. На основе (3) и (4) рассчитываются (W, ur_{bas}) -данные. Строится бинодаль в координатах (W, ur_{bas}) (рис. 8).

3. На основе (16), вычисляются значения комплекса W_{bas} , при этом τ меняется в диапазоне $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 1$. Строится бинодаль в координатах (W_{bas}, ur_{bas}) , при этом аргумент лежит в интервале $0 < ur_{bas} < 0,115$ (рис. 8).

Анализ полученных численных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Выявлена линейная форма $W_{bas}(ur_{bas})$ (16) (рис. 8). Определены величины W_{bas} в характерных точках (рис. 8): точке a соответствует $W_{bas}(ur_{bas} = 0) = 1$, точке b —



$W_{bas}(ur_{bas} = B_{d0}/B_{s0}) = 1 - 2B_{d0}/B_{s0}$. Чтобы построить график модели $W_{bas}(ur_{bas})$ в интервале $0 < ur_{bas} < 0,115$, достаточно располагать отношением B_{d0}/B_{s0} (рис. 8).

2. Модельные значения W_{bas} удовлетворительно согласуются с (W_{exp}, ur_{bas}) -данными в интервале $0 < ur_{bas} < 0,025$, в котором опытные (W_{exp}, ur_{bas}) -точки рассеяны случайным

Рис. 8. Комплексы (W, W_{bas}, W_{exp})

в интервале $0 < \tau < 1$.

1 — $W(ur_{bas})$ — расчет по (15),

2 — опытные (W_{exp}, ur_{bas}) -данные, 3 — прямая $W_{bas}(ur_{bas})$ — расчет по (16); точки a, b, c и d соответствуют значениям $W_{bas} = 1$ (a и b), $W_{bas} = 1 - 2B_{d0}/B_{s0}$ (c) и $ur_{bas\ ln}$ (d).

образом относительно линейной функции $(1 - 2ur_{\text{bas}})$ (16). Допуски $\pm\Delta_W$ показаны на рис. 9 в виде отрезка 3, представляющего допуск Δ_W , и отрезка 4, представляющего допуск $-\Delta_W$. Допуск Δ_W можно оценить как S_w или отклонение СКО, которое связано с экспериментальными данными и аппроксимирующей зависимостью $W(ur_{\text{bas}})$; указанные опытные данные лежат в интервале $0 < ur_{\text{bas}} < ur_{\text{bas lm}}$ (точка d , рис. 8).

Приведенные выводы позволяют сформулировать гипотезу III о том, что бинодаль представляет собой прямую линию при использовании координат (W, ur_{bas}) в интервале $0 < ur_{\text{bas}} < 0,025$. Графическую форму $W(ur_{\text{bas}})$ также можно использовать для решения некоторых задач.

1. Рассмотрим применение бинодали для задачи, связанной с корректировкой базовых (ρ_l, ρ_g, T) -данных в критической области. Обратимся к графику бинодали в координатах $(W_{\text{exp}}, ur_{\text{bas}})$, который представляет собой ломаную линию 2 на рис. 9, и построен на основе базовых (ρ_l, ρ_g, T) -данных. Его точки рассеяны в некоторой окрестности комплекса $W_{\text{bas}}(ur_{\text{bas}})$ (линия 1 на рис. 9).

Допускаем, что значение W_{exp} содержит локальное отклонение $\Delta_W^* = W_{\text{exp}} - W_{\text{real}}$, которое обусловлено погрешностью базовых $(\rho_{l \text{ exp}}, \rho_{g \text{ exp}})$ -данных, здесь W_{real} — комплекс, который строится на основе уравнения $W_{\text{real}} = (\rho_c - \rho_g^*) / (\rho_l^* - \rho_c)$, здесь (ρ_l^*, ρ_g^*) — действительные значения, не содержащие погрешности эксперимента. Анализ показывает, что в критической области отклонения Δ_W^* растут по абсолютной величине при $ur_{\text{bas}} \rightarrow 0$ (рис. 9). Так, при температурах 318,707, 318,709, 318,710095 К $(W_{\text{exp}}, ur_{\text{bas}})$ -данные являются существенно заниженными по сравнению с зависимостью $W_{\text{bas}}(ur_{\text{bas}})$ (рис. 9). Для объяснения этого эффекта примем гипотезу о том, что отклонение Δ_W^* вызвано погрешностью базовых данных, а именно: значение $\rho_{g \text{ exp}}$ содержит отклонение $\Delta_{\rho_g} = \rho_{g \text{ exp}} - \rho_g^*$. С учетом этого запишем W_{exp} в виде:

$$W_{\text{exp}} = \frac{\rho_c - \rho_g^* + \Delta_{\rho_g}}{\rho_l^* - \rho_c} = W_{\text{real}} + \frac{\Delta_{\rho_g}}{\rho_l^* - \rho_c}. \tag{17}$$

Принимаем $\Delta_{\rho_g} = 7,4 \text{ кг/м}^3$, что соответствует ошибке в 1% для плотности. Вносим Δ_{ρ_g} в (17) и получаем оценку Δ_W^* , которая может достигать $\Delta_W^* = 0,41$ в критической области. Представляется интересным внести коррекцию в плотности ρ_l, ρ_g , которые относятся к указанным трем точкам, с целью уменьшения

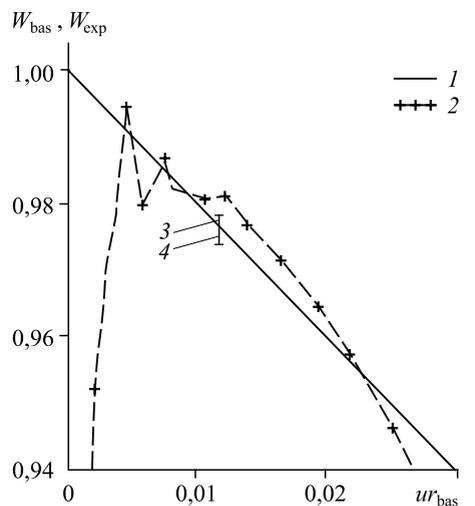


Рис. 9. Комплексы $(W_{\text{bas}}, W_{\text{exp}})$ в критической области.

1 — прямая $W_{\text{bas}}(ur_{\text{bas}})$ (16),
2 — опытные $(W_{\text{exp}}, ur_{\text{bas}})$ -данные, 3 — Δ_W , 4 — $-\Delta_W$.

Таблица 5
Скорректированные (ρ , ρ_g , T)-данные
и значения комплекса W_{cor} в критической области

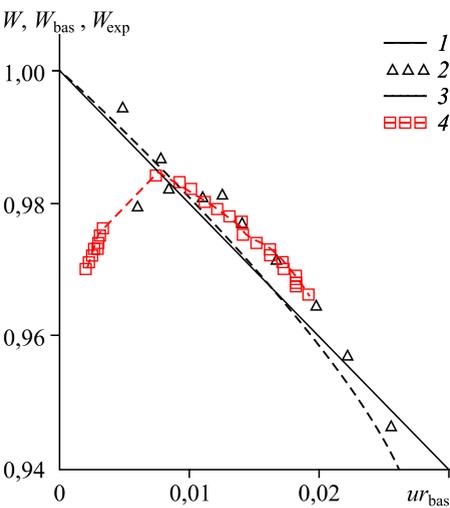
T, K	318,707	318,709	318,710095
W_{exp}	0,9523	0,9107	0,6022
$\rho_{\text{g calc}}, \text{кг/м}^3$	714,91	723,50	739,2
$\rho_{\text{l calc}}, \text{кг/м}^3$	768,85	759,88	744,1
W_{cor}	0,9845	0,9940	0,9992

соответствующих больших отклонений. Такая коррекция была сделана, и в табл. 5 представлены скорректированные (ρ , ρ_g , T)-данные, а также скорректированные значения W_{cor} , которые монотонно возрастают при $ur_{\text{bas}} \rightarrow 0$.

2. Графическую форму $W(ur_{\text{bas}})$ представляется полезным использовать для сравнения полученных расчетных результатов с данными, приведенными в литературных источниках (см. ниже).

6. Сравнительный анализ на основе результатов [17]

Проведем сравнение настоящих расчетных результатов с соответствующими данными авторов, которые были получены с помощью уравнения состояния (УС), именуемого A Reference Equation of State для SF_6 . Для этого анализа на основе уравнений (2)–(4) и табл. 4 вычислялись ($\rho_{(2)}$, $\rho_{g(2)}$, T)-данные в интервале $5 \cdot 10^{-6} < \tau < 10^{-3}$. Также с помощью УС [17] определялись соответствующие ($\rho_{[17]}$, $\rho_{g[17]}$, T)-данные. С использованием этих результатов были найдены относительные отклонения $\delta\rho_{[17]} = 100(\rho_{[17]} - \rho_{(2)})/\rho_{[17]}$ (%), здесь $\rho_{[17]}$ — плотность, определенная с помощью УС [17], $\rho_{(2)}$ — плотности, рассчитанные с помощью (2)–(4). Показано, во-первых, что в интервале $10^{-4} < \tau < 0,01$ значения $\delta\rho_{[17]}$ и $\delta\rho_{g[17]}$ лежат в диапазоне $-0,1 < \delta\rho_{[17]}, \delta\rho_{g[17]} < 0,1$ (%). Во-вторых, установлено, что в интервале $5 \cdot 10^{-6} < \tau < 10^{-4}$ значения $\delta\rho_{[17]}$ возрастают и достигают 2,1 %, значения $\delta\rho_{g[17]}$ уменьшаются и достигают $-2,3$ %. Указанные отклонения являются систематическими.



Для сравнительного анализа на основе ($\rho_{[17]}$, $\rho_{g[17]}$, T)-данных определяются ($Z_{lg[17]}$, ur_{bas})- и ($W_{[17]}$, ur_{bas})-данные в критической области, при этом привлекаются значения $D = (T_c, \rho_c)$ (табл. 5). Указанные комплексы лежат в диапазонах аргументов $0 < ur_{\text{bas}} < 0,02$ и $5 \cdot 10^{-6} < \tau < 10^{-3}$. Сравнительный анализ приводит к следующим результатам.

Рис. 10. Опытные и модельные значения критерия W в интервале $0 < \tau < 0,1$.

- 1 — $W(ur_{\text{bas}})$ — расчет по (15),
- 2 — опытные (W_{exp} , ur_{bas})-данные,
- 3 — $W_{\text{bas}}(ur_{\text{bas}})$ — расчет по (16),
- 4 — ($W_{[17]}$, ur_{bas})-данные, построенные с помощью УС [17].

1. В интервале $7 \cdot 10^{-3} < ur_{\text{bas}} < 0,02$ наблюдается удовлетворительное согласование $(Z_{\text{lg}[17]}, ur_{\text{bas}})$ -данных с соответствующими $(Z_{\text{lg bas}}, ur_{\text{bas}})$ -значениями, полученными с помощью (14) (рис. 6). В интервале $2 \cdot 10^{-3} < ur_{\text{bas}} < 7 \cdot 10^{-3}$ при уменьшении аргумента ur_{bas} значения $Z_{\text{lg}[17]}$ и $Z_{\text{g}[17]}$ резко отклоняются вверх от значений $Z_{\text{lg bas}}$ и $Z_{\text{g bas}}$, которые меняются монотонно и стремятся к величине 1,961 (рис. 6).

2. В интервале $7 \cdot 10^{-3} < ur_{\text{bas}} < 0,019$ ($W_{\text{lg}[17]}, ur_{\text{bas}}$)-данные удовлетворительно согласуются с соответствующими ($W_{\text{bas}}, ur_{\text{bas}}$)-данными. В указанном интервале при уменьшении аргумента значения $W_{\text{lg}[17]}$ увеличиваются от 0,966 до 0,983 (рис. 10). В интервале $2 \cdot 10^{-3} < ur_{\text{bas}} < 7 \cdot 10^{-3}$ значения $W_{\text{lg}[17]}$ резко уменьшаются от 0,983 до 0,971 при уменьшении аргумента (рис. 10). Также видно, что локальные отклонения ($\delta\rho_{\text{g}[17]} = \pm 1\%$, $\delta\rho_{\text{lg}[17]} = \pm 1\%$) приводят к существенному изменению характера бинодали в координатах (W, ur_{bas}) вблизи критической точки.

Заключение

Выполнен анализ нескольких комбинированных моделей ($\rho(D, C, \tau)$, $\rho_{\text{g}}(D, C, \tau)$, ...), в том числе уравнений, отвечающих условиям $B_{d0} > 0$, $B_{d1} < 0$. Вычислены (D, C)-параметры, которые включены в указанные модели, при этом использовался метод НЛМНК и базовые (ρ , ρ_{g} , T)-данные. Сравнение показало, что (ρ , ρ_{g} , T)-данные, опирающиеся на комбинированные модели, удовлетворительно согласуются как с (ρ , ρ_{g} , T)-данными, которые лежат в интервале $10^{-6} < \tau < 10^{-3}$ и основываются на результатах [1], так и с опытными (ρ , ρ_{g} , T)-данными [9]. Также сравнение выявило, что в интервале $5 \cdot 10^{-6} < \tau < 10^{-4}$ отклонения $\delta\rho_{\text{lg}[17]}$ достигают 2,1 %, а отклонения $\delta\rho_{\text{g}[17]}$ — 2,3 %, при этом данные отклонения являются систематическими.

Показано, что существенная кривизна среднего диаметра $f_d(\tau)$ (4) проявляется в узком интервале ($1,5 \cdot 10^{-8} < \tau < 5 \cdot 10^{-3}$). Этот эффект обусловлен компонентом $B_{d0} \tau^{2\beta} > 0$. Значения B_{d0} , B_{d1} , входящие в $f_d(\tau)$ (4), существенно уточняют известные коэффициенты, которые включены в уравнение (1).

В работе выполнен анализ комплексов (ur , ur_{bas} , Z_{lg} , $Z_{\text{lg bas}}$, W , W_{bas}). Построены графики бинодали с использованием координат ($Z_{\text{lg}}, ur_{\text{bas}}$) и (W, ur_{bas}). Показано, что комплексы $Z_{\text{lg bas}}(ur_{\text{bas}})$, являющиеся линейной функцией от аргумента ur_{bas} , удовлетворительно согласуются с опытными величинами $Z_{\text{lg exp}}$ в интервале $0 < \tau < 0,004$. Комплекс $W_{\text{bas}}(ur_{\text{bas}})$, линейно зависящий от аргумента, удовлетворительно согласуется с опытными величинами $W_{\text{bas exp}}$ в интервале $0 < \tau < 0,004$.

Сравнение полученных авторами результатов с расчетными данными о комплексах, определенных на основе (ρ , ρ_{g} , T)-данных в работе [17], позволило установить, что в критической области поведение комплексов ($Z_{\text{lg}[17]}$, $W_{\text{lg}[17]}$) носит существенно немонотонный характер, обусловленный большими отклонениями $\delta\rho_{\text{lg}[17]}$, $\delta\rho_{\text{g}[17]}$, выявленными в настоящей работе.

Список литературы

1. Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S., Beysens D., Hahn I. Liquid-vapor rectilinear diameter revisited // Phys. Rev. E. 2018. Vol. 97, No. 2. P. 020101-1–020101-5.
2. 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 // Вест. МЭИ. 2011. № 6. С. 167–179.

3. Vorob'yev V.S., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Popov P.V., Rykov S.V. Comparison of the scaling models for substance densities along the saturation line // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. Vol. 774. P. 012017-1–012017-9.
4. Schimanskaya E.T., Shimansky Yu.I., Oleinikova A.V. Coexistence curve equation for several onecomponent fluids in the vicinity of the critical point // Intern. J. Thermophys. 1996. Vol. 17. P. 641–649.
5. Losada-Pérez P., Cerdeiriña C.A. Coexisting densities and critical asymmetry between gas and liquid // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 109. P. 56–60.
6. Воробьев В.С., Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Шишаков В.В., Ту Ра Тун А., Рыков В.А., Рыков С.В. Исследование границы фазового перехода для C_6F_6 и S_6F_6 в условиях микрогравитации // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58, № 3. С. 1–10.
7. Fisher M.E., Orkoulas G. The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 696–703.
8. Wang J., Anisimov M.A. Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75. P. 051107-1–051107-19.
9. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p, ρ , T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 34. P. 735–754.
10. Weiner J., Langley K.H., Ford Jr.N.C. Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter // Phys. Rev. Lett. 1974. Vol. 32. P. 879–884.
11. Vorob'ev V.S., Ochkov V.F., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E., Pokholchenko V.A. Development of combined scaling models for liquid and gas densities at the saturation line: Structures and numerical data for SF₆ // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1147. P. 012016-1–012016-9.
12. Pestak M.W., Goldstein R.E., Chan M.H.W., de Bruyn J.R., Balzarini D.A., Ashcroft N.W. Three-body interactions, scaling variables, and singular diameters in the coexistence curves of fluids // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1987. Vol. 36, Iss. 1. P. 599–614.
13. Kurzeja N., Tielkes T., Wagner W. The nearly classical behavior of a pure fluid on the critical isochore very near the critical point under the influence of gravity // Intern. J. Thermophys. 1999. Vol. 20. P. 531–561.
14. Ustjuzhanin E.E., Ochkov V.F., Znamensky V.E., Shishakov V.V., Rykov S.V. Investigation of gas and liquid densities on the saturation line: some scaling models and numerical data on H₂O example // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 891. P. 012346.
15. Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F., Rykov V.A., Rykov S.V. Investigation of the gas density, the liquid density and the gravitational effect in the critical region of C₆F₆ // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1556. P. 012057.
16. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М. Энергоатомиздат. 1990. 190 с.
17. Guder C., Wagner W. A reference equation of state for the thermodynamic properties of sulfur hexafluoride (SF₆) for temperatures from the melting line to 625 K and pressures up to 150 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. Vol. 38. P. 33–94.

*Статья поступила в редакцию 26 октября 2022 г.,
после переработки — 23 января 2023 г.,
принята к публикации 2 марта 2023 г.*