Теоретическая и прикладная теплотехника (технические науки) (2.4.6)

УДК 66.011:541.127:547.598.5
DOI: 10.24160/1993-6982-2025-2-91-101

Анализ термодинамических комплексов и данных о плотности на линии насыщения в окрестности критической точки SF_6

С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, Е.Е. Устюжанин, В.Ф. Очков, В.А. Рыков

Рассмотрены комплексы, содержащие свойства гексафторида серы (плотности жидкости и газа) на линии насыщения и представляющие собой параметр порядка, средний диаметр, комплекс $ur = f_d/f_s$ и др. Изучен ряд уравнений, ориентированных на теплофизические (ТФ) расчеты в широкой окрестности критической точки (КТ) SF_6.

Цель исследования заключается в том, чтобы получить, во-первых, оценку погрешности данных для SF_6 в диапазоне $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 10^{-2}$. При этом планируется использовать надежные опытные величины и рекомендации скейлинговой теории критических явлений (СТ). Во-вторых, уточнить функции $fs(\tau)$, $fd(\tau)$, $\Delta\rho l(\tau)$, ... и численно оценить некоторые термодинамические комплексы в указанной области температур. В соответствии с выбранной целью проанализированы задачи I — III. В методическом плане выполнены несколько этапов:

- формирование исходного массива с надежными опытными данными в интервале $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 0{,}3$;
- разработка эмпирических уравнений $Zl\ eff(x_1, x_2)$, $Zg\ eff(x_1, x_2)$, имеющих простую структуру и содержащих коэффициенты x_1, x_2, вычисляемые путем статистической обработки опытных данных;
- создание методики, нацеленной на поиск x_1, x_2.

В рамках решения задач I, II получена численная информация о форме бинодали при использовании: координат $\Delta\rho l$, $|\Delta\rho g|$, τ и Zl, Zg, *urbas*. Продемонстрированы некоторые преимущества второго варианта координат перед первым.

В результате решения задачи III построены эмпирические функции $Zl\ eff(x_1, x_2, \tau)$ и $Zg\ eff(x_1, x_2, \tau)$. На их основе получены численные данные, подтверждающие, что в окрестности КТ указанные функции отвечают требованиям СТ. Выполнены прикладные расчеты, в которых использованы указанные эмпирические модели.

Предложенные методические разработки и результаты выполненных расчетов представляют интерес для теплофизиков, работающих над проблемами СТ, в том числе выполняюших разнообразные вычисления, ориентированные на термодинамические свойства SF_6 в окрестности КТ.

Ключевые слова: критическая точка, пограничная линия, плотность жидкости, плотность газа, скейлинговая модель, гексафторид серы.

Для цитирования: Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Рыков В.А. Анализ термодинамических комплексов и данных о плотности на линии насыщения в окрестности критической точки SF_6 // Вестник МЭИ. 2025. № 2. С. 91—101. DOI: 10.24160/1993-6982-2025-2-91-101.

Analysis of Thermodynamic Complexes and Density Data for SF_6 on the Saturation Line Near the Critical Point

S.V. Rykov, I.V. Kudryavtseva, E.E. Ustyuzhanin, V.F. Ochkov, V.A. Rykov

The article considers complexes containing the properties (liquid and gas densities) of sulfur hexafluoride on the saturation line and representing the order parameter, the average diameter, the $ur = f_d/f_s$ complex, etc. A number of equations focused on thermophysical (TF) calculations in a wide neighborhood of the critical point (CP) for SF_6 are studied

The purpose of the research is, first, to estimate the errors of data on SF_6 in the range ($2 \cdot 10^{-8} < \tau < 10^{-2}$). In so doing, it is planned to use reliable experimental values and recommendations of the critical phenomena scaling theory (ST). Second, it is planned to clarify the functions $fs(\tau)$, $fd(\tau)$, $\Delta\rho l(\tau)$, ... and to estimate numerically some thermodynamic complexes in the specified temperature range. In accordance with the chosen purpose, problems I–III were analyzed. From the methodological point of view, several stages were carried out:

• setting up of the initial data array containing reliable experimental data in the range $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$;
• development of empirical equations $Zl\ eff(x_1, x_2)$, $Zg\ eff(x_1, x_2)$, which have a simple structure and contain the coefficients x1, x2 calculated by statistically processing the experimental data;
• elaboration of the methodology aimed at finding the coefficients x_1, x_2.
Within the framework of solving problems I and II, numerical information on the binodal shape was obtained when using the coordinates $\Delta\rho l$, $|\Delta\rho g|$, τ and Zl, Zg, *urbas*. Some advantages of the second version of coordinates over the first one are shown.
As a result of solving problem III, the empirical functions $Zl\ eff(x_1, x_2, \tau)$ and $Zg\ eff(x_1, x_2, \tau)$ are constructed. On their basis, numerical data are obtained, which confirm that these functions meet the requirements of ST in the CP neighborhood. Some applied calculations are performed, in which these empirical models are used.
The proposed methodological developments and the results of the performed calculations are of interest for specialists in thermal physics who work on CT problems, including those who perform various calculations focused on the thermodynamic properties of SF_6 in the CT neighborhood.

Key words: critical point, boundary line, liquid density, gas density, scaling model, sulfur hexafluoride.

For citation: Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F., Rykov V.A. Analysis of Thermodynamic Complexes and Density Data for SF_6 on the Saturation Line Near the Critical Point. Bulletin of MPEI. 2025;2:91—101. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2025-2-91-101.

Введение

Рассмотрен ряд объектов, среди которых выбраны термодинамические комплексы со следующими свойствами: плотность жидкости ρ_l, плотность газа ρ_g и др. на линии насыщения и представляющие собой:

а) параметр порядка $f_s = (\rho_l - \rho_g)/(2\rho_c)$;

б) средний диаметр $f_d = (\rho_l + \rho_g)/(2\rho_c) - 1$;

в) комплекс $ur = f_d/f_s$ и др.

Проанализированы уравнения, включая функции $\rho_l(\tau)$ и $\rho_g(\tau)$, ориентированные на теплофизические (ТФ) расчеты в окрестности критической точки (КТ) SF_6, где $\tau = (T - T_c)/T_c$ — относительная температура, T — температура вещества на бинодали; T_c, ρ_c — параметры КТ.

Одна из задач, а именно, задача I состоит в том, чтобы исследовать функции $\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$, с помощью которых традиционно представляют бинодаль вещества. Здесь $\Delta\rho_l = (\rho_l - \rho_c)/\rho_c$, $\Delta\rho_g = (\rho_g - \rho_c)/\rho_c$ — относительные плотности жидкости и газа.

В рамках задачи I использованы результаты [1 — 12], в которых для SF_6 приведены экспериментальные и расчетные данные ρ_l, ρ_g, T, а также значения критических характеристик $D = (T_c, \rho_c, \alpha, \beta, ...)$.

В [1] даны h, T данные в интервале $3\cdot10^{-6} < \tau < 0{,}03$ (h — высота мениска, измеряемая экспериментально). Авторы [1] используют цилиндрическую ячейку, в которой размещается образец SF_6, находящийся в двухфазном состоянии. Данные фазы разделены мениском. Расстояние между мениском и осью цилиндрической ячейки представляет собой высоту h, фиксируемую в эксперименте наряду с температурой образца.

В [3] приведены h, T данные [1], с помощью которых рассчитаны косвенные (ρ_l, ρ_g, T) данные при температуре $3\cdot10^{-6} < \tau < 5\cdot10^{-4}$.

В [2] опубликованы надежные опытные (ρ_l, ρ_g, T) данные, относящиеся к широкому интервалу относительных температур ($5\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}3$).

В рамках задачи I выполним первый многоэтапный теплофизический расчет, нацеленный на определение опытных ($|\Delta\rho_g|$, τ) данных и данных (ρ_l, τ) для SF_6.

1. Сформируем исходный массив (ИМ), содержащий (ρ_l, ρ_g, T) данные, приведенные в [1 — 3], в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$. Отметим, что в настоящей работе интервал $2\cdot10^{-8} < \tau < 5\cdot10^{-4}$ — область экстраполяции $\Delta\tau_{extr}$, поскольку при этих температурах имеются только косвенные (ρ_l, ρ_g, T) данные для SF_6.

Установим опытные ($|\Delta\rho_g|$, τ) и ($\Delta\rho_l$, τ) данные с помощью формул $\Delta\rho_l = (\rho_l - \rho_c)/\rho_c$, $\Delta\rho_g = (\rho g - \rho_c)/\rho_c$, а также ($\rho_l$, ρ_g, T) данных, включенных в ИМ, и значения ρ_c (табл. 1). Некоторые результаты данного этапа представлены на рис. 1, где можно видеть газовую и жидкостную ветви бинодали в координатах ($\Delta\rho_l$, $|\Delta\rho_g|$, τ) в интервале от КТ до тройной точки.

2. Используем те же исходные значения (ρ_l, ρ_g, T) и вычислим (f_s, f_d, τ) данные, лежащие в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$ (см. рис. 1, 2). Комплексы (f_s, f_d) представляют особый интерес в рамках задачи I, поскольку в соответствии с СТ имеются корреляции [3]:

$$\Delta\rho_l = f_s + f_d;\ |\Delta\rho_g| = f_s - f_d;\ \rho_g = \rho_c(1 - \Delta\rho_g);\ \rho_l = \rho_c(1 + \Delta\rho_l). \quad (1)$$

Анализ результатов первого теплофизического расчета и уравнения (1) позволяют сделать следующие выводы.

Таблица 1

(*D*, *C*) параметры моделей (2), (3)

r_c, кг/м^3	T_c, K	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

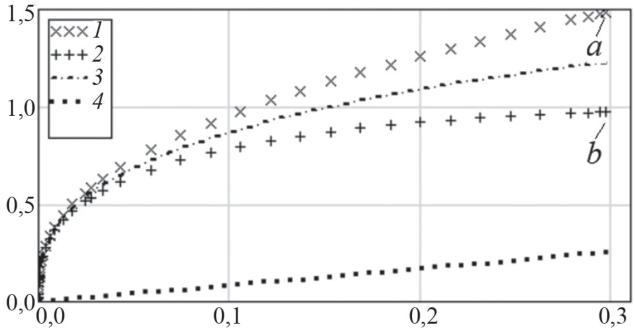

Рис. 1. Бинодаль в координатах (Δr_l, τ) и ($|\Delta r_g|$, τ):
1, *2* — опытные (Δr_l, τ) и ($|\Delta r_g|$, τ) данные; *3* — f_s; *4* — f_d

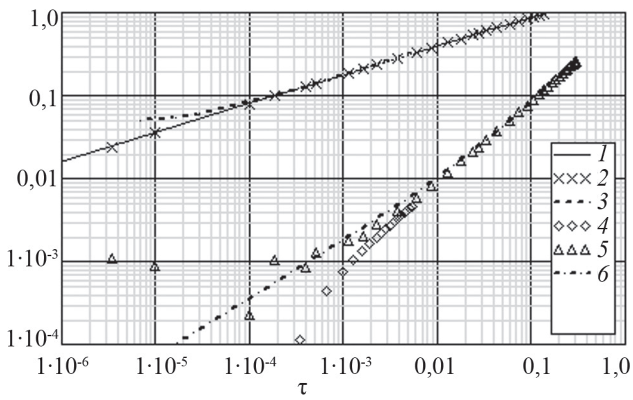

Рис. 2. Функции $f_s(\tau)$ (2) и $f_d(\tau)$ (3). Экспериментальные и расчетные (f_s, f_d, τ) данные:
1, *6* — $f_s(\tau)$ (2), $f_d(\tau)$ (3); *2*, *5* — опытные (f_{sexp}, τ), (f_{dexp}, τ) данные; *3*, *4* — (f_s, τ), (f_d, τ) данные, рассчитанные на основе УС [12]

A. Бинодаль в координатах ($\Delta\rho_l$, $|\Delta\rho_g|$, τ) можно представить в виде фигуры *a*-0-*b* (см. рис. 1), функции ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$) содержат симметричную часть в виде $f_d(\tau)$. Жидкостная и газовая ветви имеют одинаковые знаки и расположены асимметрично по отношению нулевой динии ($\Delta\rho_l = 0$) (см. рис. 1), при этом асимметрия определяется количественно как $2f_d$, зависит от температуры и существенно возрастает по мере удаления от КТ.

Отметим как отрицательный (условно) эффект 1, проявляющийся в том, что имеется существенная асимметрия бинодали, если использовать координаты ($\Delta\rho_l$, $|\Delta\rho_g|$, τ). Эффект 1 приводит к тому, что, как правило, функция $\Delta\rho_l(\tau)$ существенно отличается по форме от функции $|\Delta\rho_g|(\tau)$.

B. Отметим как отрицательный эффект 2, проявляющийся в том, что опытные ($|\Delta\rho_g|$, τ) и ($\Delta\rho_l$, τ) данные лежат вблизи вертикальной линии ($\tau = 0$) (см. рис. 1) в окрестности КТ, т. е. относительные расстояния τ являются малыми по величине. Так, в области экстраполяции точки размещаются в интервале $2{\cdot}10^{-8}$ ... $5{\cdot}10^{-4}$. Наряду с этим на малых расстояниях значения $|\Delta\rho_g|(\tau)$ и $\Delta\rho_l(\tau)$ почти совпадают между собой при заданной температуре. При $\tau = 1{\cdot}10^{-4}$ выполняются равенства $|\Delta\rho_g| = 0{,}1384$ и $\Delta\rho_l = 0{,}1407$. Эффект 2 затрудняет анализ опытных и расчетных (ρ_l, ρ_g, T) данных в указанной области.

Для выбора формы, которая сможет описать функции $\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$ в окрестности КТ, обратимся к моделям $f_s(\tau)$, $f_d(\tau)$ [3]:

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

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

где $D = (\alpha, \beta, B_{s0}, B_{d0}, ...)$ — критические характеристики (см. табл. 1); $\Delta = 0{,}5$; $C = (B_{si}, B_{di}, i = 1\ldots 4)$ — регулируемые коэффициенты (см. табл. 1).

Структура уравнений (2), (3) соответствует требованиям СТ и содержит как скейлинговые компоненты, включающие характеристики $D = (\alpha, \beta, T_c, ...)$, так и регулярные члены. Отметим, что (D, C) параметры моделей (2), (3) найдены с помощью нелинейнейного метода наименьших квадратов (НЛМНК I) [3]. В этом методе аппроксимируются надежные (ρ_l, ρ_g, T) данные, входящие в исходный массив (ИМ). В методе НЛМНК I используются функционал F_1 и среднеквадратические отклонения (СКО)

$$S_{\rho g} = \left(\frac{1}{N}\sum_{1}^{N}\delta\rho_{gi}^2\right)^{0{,}5}; \; S_{\rho l} = \left(\frac{1}{N}\sum_{1}^{N}\delta\rho_{li}^2\right)^{0{,}5},$$

где $\delta_{\rho g} = 100(\rho_g - \rho_{g(1),(3)})/\rho_g$, %; $\delta_{\rho l} = 100(\rho_l - \rho_{l(1),(3)})/\rho_l$, % — локальные отклонения; ρ_g, ρ_l — плотности, входящие в ИМ; $\rho_{g(1),(3)}$, $\rho_{l(1),(3)}$ — плотности, рассчитанные по моделям (1) — (3); N — количество точек.

Реализация НЛМНК I, с помощью которого минимизируется функционал F_1 и вычисляются (D, C) параметры, позволяет построить модели (1) — (3), удовлетворительно работающие в интервале $2{\cdot}10^{-8} < \tau < 0{,}3$.

Если обратить внимание на структуру моделей (2), (3), а также на значения показателей $D = (\alpha, \beta, ...)$ (см. табл. 1), то можно заключить, что компоненты ($B_{s0}\tau^{\beta}$, $B_{d0}\tau^{2\beta}$) играют лидирующую роль в (2), (3). Благодаря этому запишем уравнения (1) для окрестности КТ в форме

$$\Delta\rho_l = B_{s0}\tau^{\beta} + B_{d0}\tau^{2\beta}; \; |\Delta\rho_g| = B_{s0}\tau^{\beta} - B_{d0}\tau^{2\beta}. \quad (4)$$

Анализ уравнений (4) позволяет сделать следующие выводы.

A. При приближении к КТ кривизна функций ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$) существенно возрастает. Так, выполняется следующее условие для производных

$$\frac{d\left(\left|\Delta\rho_g\right|\right)}{d\tau} \to \infty, \; \frac{d\left(\left|\Delta\rho_l\right|\right)}{d\tau} \to \infty$$

при $\tau \to 0$. Эта характеристика, именуемая как эффект 3, затрудняет анализ опытных и расчетных (ρ_l, ρ_g, T) данных вблизи КТ, а также построение бинодали в области экстраполяции.

B. Вблизи КТ функции (4) существенно зависят от небольшого количества характеристик $D = (\rho_c, T_c, \beta, B_{s0}, B_{d0})$.

Цель нашего исследования заключается в том, чтобы, во-первых, получить оценку погрешности (ρ_l, ρ_g, T) данных для SF_6 в диапазоне $2{\cdot}10^{-8} < \tau < 10^{-2}$. В расчете планируется использовать некоторые результаты [3] и надежные опытные (ρ_l, ρ_g, T) величины [2]. Во-вторых, изучить функции $(f_s(\tau), f_d(\tau), \Delta\rho_l(\tau), ...)$ и численно оценить некоторые термодинамические комплексы $(ur,\ Z_l = \Delta\rho_l/f_s$ и др.) в области экстраполяции $\Delta\tau_{extr}$. В-третьих, разработать эмпирические уравнения, которые свяжут комплексы Z_l и Z_g с небольшим количеством регулируемых коэффициентов и будут удовлетворительно работать в области $\Delta\tau_{extr}$. В соответствии с поставленной целью рассмотрены задачи I — III.

Некоторые численные данные о комплексе *Z* для SF_6

Анализ показал, что функции $(\Delta\rho_l(\tau), |\Delta\rho_g|(\tau))$ можно преобразовать в комплекс *Z*, который запишем в виде

$$Z = Z_l = \Delta\rho_l/f_s \text{ при } \rho = \rho_l > \rho_c;\ Z = Z_g = |\Delta\rho_g|/f_s \text{ при } \rho = \rho_g < \rho_c. \quad (5)$$

В соответствии с намеченным исследованием комплексов $(ur, Z_l$ и др.) (задача II) выполним некоторые преобразования, в том числе используем модели (1) — (3) и получим из (5) следующую форму для жидкостной ветви бинодали:

$$\begin{aligned} Z_l &= 1 + ur = 1 + \\ &+ (B_{d0}t^{2\beta} + B_{d1}t^{1-\alpha} + \ldots)/(B_{s0}t^{\beta} + B_{s1}t^{\beta+\Delta} \ldots) = \\ &= 1 + B_{d0}t^{\beta}/B_{s0} + B_{d1}t^{1-\alpha-\beta}/B_{s0} + \ldots = \\ &= 1 + ur_{bas} + B_{d1}t^{1-\alpha-\beta}/B_{s0} + \ \ldots\ , \end{aligned} \quad (6)$$

где $ur_{bas} = (B_{d0}/B_{s0})t^{\beta}$ — комплекс, называемый «базовым комплексом, ur_{bas}».

Из (6) следует, что в окрестности КТ комплекс Z_l имеет линейную форму, если в качестве аргумента выбрать ur_{bas}.

Используем модели (1) — (3) и найдем из (5) следующую форму для газовой ветви бинодали:

$$\begin{aligned} Z_g &= 1 - ur = 1 - \\ &-\left(B_{d0}t^{2\beta} + B_{d1}t^{1-\alpha} + \ldots\right)/\left(B_{s0}t^{\beta} + B_{s1}t^{\beta+\Delta} \ldots\right) = \\ &1 - ur_{bas} - B_{d1}t^{1-\alpha-\beta}/B_{s0} - \ldots . \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) следует, что в окрестности КТ комплекс Z_g имеет линейную форму, если в качестве аргумента выбрать ur_{bas}.

В рамках задачи II проведем ТФ расчет 2, нацеленный на определение «опытных» (Z_{lexp}, ur_{bas}) данных (термин означает, что в указанный комплекс включено опытное значение плотности).

В расчете:

а) используем уравнение $Z_{lexp} = (\rho_l - \rho_c)/(\rho_c f_s)$, модель (2), $D = \rho_c$ (см. табл. 1), где ρ_l — плотность, входящая в массив ИМ при температуре, лежащей в интервале $2{\cdot}10^{-8} < \tau < 0{,}3$;

б) вычислим опытные (Z_{lexp}, ur_{bas}) данные и построим жидкостную ветвь бинодали (рис. 3).

Выполним ТФ расчет 3, направленный на определение опытных (Z_{gexp}, ur_{bas}) данных, в нем:

а) используем уравнение $Z_g = (\rho_c - \rho_g)/(\rho_c f_s)$, модель (2), $D = \rho_c$ (см. табл. 1) и (ρ_g, T) данные, входящие в массив ИМ и лежащие в интервале $2{\cdot}10^{-8} < \tau < 0{,}3$;

б) установим опытные (Z_{gexp}, ur_{bas}) данные и построим газовую ветвь бинодали (см. рис. 3).

Анализ численных данных, полученных в ТФ расчетах 2 и 3, позволил сделать ряд выводов.

A. Бинодаль в координатах $(Z_{gexp}, Z_{lexp}, ur_{bas})$ можно представить в виде фигуры *a*-1-*b* (см. рис. 3). Опытные (Z_{gexp}, ur_{bas}) и (Z_{lexp}, ur_{bas}) данные почти симметричны между собой относительно линии $Z_{lg}(ur_{bas}) = 1$ в диапазоне $0{,}003 < ur_{bas} < 0{,}077$ (см. рис. 3) (сравние с

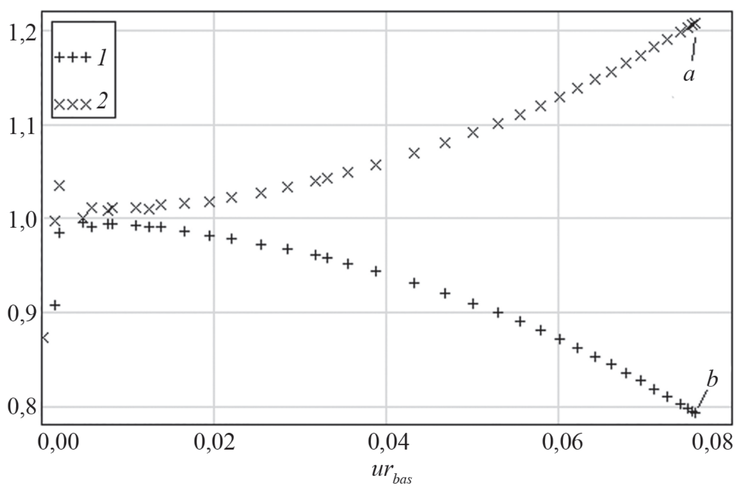

Рис. 3. Бинодаль в координатах (Z_{lexp}, ur_{bas}) и (Z_{gexp}, ur_{bas}):
1, *2* — опытные (Z_{lexp}, ur_{bas}), (Z_{gexp}, ur_{bas}) данные

эффектом 1, относящимся к функциям ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$). При данных аргументах точки ведут себя монотонно. В рассматриваемом случае температуры отвечают интервалу $1\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}3$. Так, комплекс Z_{lexp} монотонно убывает от 1,208 (значение при температуре в тройной точке) до 1,003, т. е. опытные точки стремятся к 1 по мере приближения температуры к T_c (см. рис. 3).

Функция $f_s(\tau)$ (2) удовлетворительно согласуется с (f_s, τ) данными, полученными с помощью плотностей, включенных в ИМ в диапазоне $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$, а также с расчетными ($f_s$, τ) данными [4].

B. Монотонный характер указанных точек нарушается в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 1\cdot10^{-4}$, включая область $\Delta\tau_{extr}$. Намечено выяснить причину немонотонного поведения опытных точек в указанном интервале в рамках нашей работы. Представляет интерес сравнение функции $Z_l(ur_{bas})$, которая опирается на модели (1) — (3), с функциями $Z_l(ur_{bas})$, которые можно построить с помощью некоторых литературных (ρ_l, ρ_g, T) данных. Планируется получить подобные результаты сравнения, относящиеся к области экстраполяции $\Delta\tau_{extr}$.

Анализ комплекса $Z_{eff}(ur_{eff})$

Исследование комплексов (Z_l, Z_g, Z_{lexp}, Z_{gexp}) выявило некоторые характеристики этих комплексов. Во-первых, функция $Z_l(ur_{bas})$ (6), основанная на моделях (2), (3) и параметрах (D, C) (см. табл. 1), удовлетворительно аппроксимирует полученные (Z_{lexp}, ur_{bas}) данные. Ряд (6) имеет сложную форму, включающую компонент Z_{lbas} и бесконечно большое количество знакопеременных компонентов с непростой формой написания. Во-вторых, аналогичной характеристикой обладает функция $Z_g(ur_{bas})$ (7), основанная на моделях (2), (3) и параметрах (D, C) (см. табл. 1).

С учетом указанных характеристик сформулируем задачу III: «Построить эмпирические уравнения, которые связывают комплексы (Z_{leff}, Z_{geff}) с некоторым аргументом $ur_{eff} = x_1\tau^\beta$. Данные уравнения имеют следующую форму:

$$Z_{leff} = 1 + ur_{eff} + x_2 ur_{eff}^3;\; Z_{geff} = 1 - ur_{eff} - x_2 ur_{ef}^3, \qquad (8)$$

где x_1, x_2 — регулируемые параметры; $D = (T_c, \beta)$, (см. табл. 1).

Структура моделей (8) является простой трехчленной по сравнению со структурой моделей (6), (7). Первые два компонента (8) аналогичны соответствующим компонентам, входящим в (6), (7). Коэффициенты x_1, x_2, включенные в (8), должны быть рассчитаны на основе аппроксимации некоторых (Z_{lexp}, Z_{gexp}, ur_{bas}) данных».

В рамках задачи III проведем ТФ расчет 3, а также реализуем некоторый метод расчета (МР), настроенный на определение коэффициентов x_1, x_2 , входящих в (8). Расчет содержит ряд этапов.

1. Выберем значения комплексов (Z_{lexp}, Z_{gexp}, ur_{bas}), полученные в предыдущем разделе и ориентированные на диапазон аргумента $5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{bas} < 0{,}075$. В этом случае интервал температур сокращен и составляет $5\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}3$, т. е. точки № 33 — 37 (табл. 2, 3), в том числе точки, относящиеся к области $\Delta\tau_{extr}$, исключены из обработки в ТФ расчете 3.

2. Создадим код МР, использующийся в методе МР. В его рамках выберем $D = (T_c, \beta)$ (см. табл. 1) и проведем программирование:

а) аргумента $ur_{eff} = x_1\tau^\beta$ и функции ($Z_{geff}(x_1, x_2)$, $Z_{leff}(x_1, x_2)$) в соответствии с (8);

б) отклонений ($\delta Z_{geffi} = 100\,(Z_{gexpi} - Z_{geffi}(x_1, x_2))/Z_{gexpi}$, $i = 1\ldots N^*$), где N^* — количество точек, входящих в сокращенный массив исходных данных;

в) функционала $F_2(x_1, x_2)$, имеющего форму СКО $S_{Zleff} = \left(\frac{1}{N}\sum_{1}^{N}\delta Z_{geffi}^2\right)^{0,5}$, где $N = N^*$;

г) отклонений ($\delta Z_{leffi} = 100(Z_{lexpi} - Z_{leffi}(x_1, x_2))/Z_{lexpi}$, $i = 1\ldots N^*$),

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения комплекса *ur* в интервале $1{,}8\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}012$

Номер	τ	ur	ur_{exp}	ur_{bas}
24	0,012896	0,0243	0,0275	0,02540
25	0,008503	0,0208	0,0218	0,02210
26	0,005993	0,0171	0,0181	0,01950
27	0,003797	0,0138	0,0145	0,01660
28	0,002228	0,0123	0,0117	0,01380
29	0,001651	0,0107	0,0094	0,01240
30	0,001130	0,0079	0,0097	0,01090
31	0,000502	0,0073	0,0090	0,00823
32	0,000399	0,0056	0,0066	0,00759
33	0,000189	0,0045	0,0101	0,00585

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения комплексов (Z_l, Z_g) в интервале $2{,}2\cdot10^{-4} < ur_{bas} < 4{,}7\cdot10^{-3}$

Номер	τ	ur_{bas}	ur_{exp}	Z_l	Z_g	Z_{lexp}	Z_{gexp}	f_s
34	$1{,}01\cdot10^{-4}$	$4{,}71\cdot10^{-3}$	0,0028	1,005	0,995	1,001	0,995	0,0798
35	$9{,}72\cdot10^{-6}$	$2{,}09\cdot10^{-3}$	0,0224	1,002	0,998	1,0034	0,985	0,0354
36	$3{,}45\cdot10^{-6}$	$1{,}46\cdot10^{-3}$	0,0460	1,001	0,999	0,9970	0,908	0,0247
37	$1{,}50\cdot10^{-8}$	$0{,}22\cdot10^{-4}$	0,2480	1,000	1,000	0,8730	0,526	$3{,}7\cdot10^{-3}$

д) функционала $F_3(x_1,\ x_2)$, который имеет форму СКО $S_{Zleff} = \left(\dfrac{1}{N}\sum_{1}^{N}\delta Z_{leffi}^2\right)^{0,5}$, где $N = N^*$;

е) комбинированного функционала $F_4(x_1,\ x_2) = ((F_2(x_1, x_2)^2 + F_3(x_1, x_2)^2)/2)^{0,5}$.

3. В коде МР используем НЛМНК II и примем следующие начальные значения: $x_1^* = 0{,}12$; $x_2^* = 250$.

4. С помощью кода МР минимизируем функционал $F_4(x_1, x_2)$.

При реализации метода МР получим решение ($x_1 = 0{,}1151$; $x_2 = 314{,}1$) и функционал $F_4(x_1, x_2) = 0{,}22$ %.

Также в ТФ расчете 3 проведем дополнительные вычисления, в ходе которых получим:

а) решение (x_1, x_2) (вариант 2), при этом в (8) используем компонент $x_2u_{reff}^2$;

б) решение (x_1, x_2) (вариант 3), при этом в (8) применен компонент $x_2u_{reff}^4$.

Численная информация, полученная в ТФ расчете 3, послужила основой для исследования некоторых вариантов моделей (8).

В рамках анализа функций (Z_{geff} , Z_{leff}) (вариант 1) сделаем ТФ расчет 4, включающий несколько этапов.

1. В интервале ($5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{bas} < 0{,}075$) возьмем численную информацию (характеристики $D = (T_c,\ \beta,\ B_{s0})$, входящие в табл. 1; $x_1 = 0{,}1151$; $x_2 = 314{,}1$; массив ИМ) и вычислим:

а) характеристику $B_{d0}^* = x_1B_{s0} = 0{,}2253$ (сравним с характеристикой $B_{d0} = 0{,}2261$ (см. табл. 1));

б) аргументы $u_{reff} = (B_{d0}^*/B_{s0})\tau^\beta$, где τ — температура, входящая в массив ИМ;

в) комплексы (Z_{geff}, Z_{leff}), отвечающие моделям (8), на рис. 4 даны результаты, относящиеся к окрестности КТ;

г) отклонения ($\delta Z_{lexp}^* = 100(Z_{lexp} - Z_{leff})/Z_{leff}$, %; $\delta Z_{gexp}^* = 100(Z_{gexp} - Z_{geff})/Z_{geff}$ (рис. 5),

д) отклонения ($\delta Z_l^* = 100(Z_{l(7)} - Z_{leff})/Z_{leff}$, %, $\delta Z_g^* = 100(Z_{g(7)} - Z_{geff})/Z_{geff}$ (см. рис. 5). Здесь $Z_{l(7)}$, $Z_{g(7)}$ — комплексы, вычисленные с помощью (7).

На основе полученной информациии определим критерии ($S_{Z_{leff}}$, $S_{Z_{geff}}$).

2. С помощью комплексов Z_{leff} и Z_{geff} (8) запишем плотности (ρ_g, ρ_l) в виде

$$\rho_g = \rho_c - Z_{geff}f_s(\tau)\rho_c;\ \rho_l = \rho_c - Z_{leff}f_s(\tau)\rho_c, \qquad (9)$$

где $D = (\rho_c,\ T_c)$ — значения, входящие в табл. 1; $f_s(\tau)$ — модель (2).

Благодаря моделям (2), (8), (9) и температурам, входящим в массив ИМ в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$, вычислим:

а) ($\rho_{l(9)}$, T) — данные и относительные отклонения опытных данных; $\delta\rho_{lexp}^* = 100(\rho_l - \rho_{l(9)})/\rho_{l(9)}$, %, где ρ_l — плотность, относящаяся к массиву ИМ; $\rho_{l(9)}$ — плотность, рассчитанная с помощью (9) (рис. 6);

б) ($\rho_{g(9)}$, T) — данные и относительные отклонения; $\delta\rho_{gexp}^* = 100(\rho_g - \rho_{g(9)})/\rho_{g(9)}$, %, где ρ_g — плотность, относящаяся к массиву ИМ; $\rho_{g(9)}$ — плотность, рассчитанная с помощью (9) (рис. 6).

На основе отклонений ($\delta\rho_{lexp}^*$, $\delta\rho_{gexp}^*$) найдем критерии ($S_{\rho_{geff}}$, $S_{\rho_{leff}}$).

3. Установим ($\rho_{l(1)(3)}$, $\rho_{g(1)(3)}$, T) данные с помощью уравнений (1) — (3) и температур, входящих в массив ИМ в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$. Благодаря полученным плотностям вычислим:

а) комплексы (f_s, f_d) (см. рис. 2);

б) относительные отклонения $\delta\rho_{gexp}^{**} = 100(\rho_g - \rho_{g(1)(3)})/\rho_{g(1)(3)}$, %, где ρ_g — плотность, относящаяся к

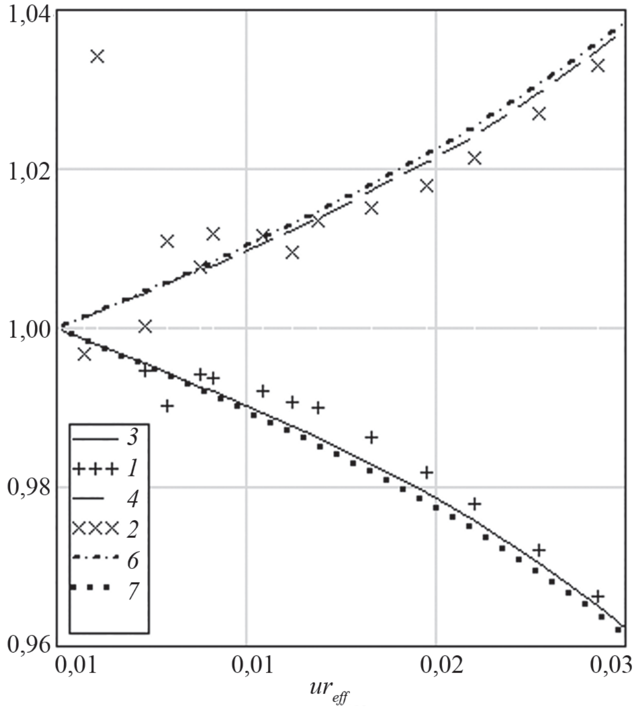

Рис. 4. Комплексы, Z_{lg}, и значения Z_{lgeff} в интервале $0 < ur_{eff} < 0{,}03$:

1 — (Z_{gexp}, ur_{bas}) данные, отвечающие газовой ветви бинодали; *2* — (Z_{lexp}, ur_{bas}) данные, отвечающие жидкостной ветви бинодали; *3*, *4*, *6*, *7* — модели Z_{lbas} (6), Z_{gbas} (ur_{bas}) (7), Z_{leff} (8), Z_{geff} (8)

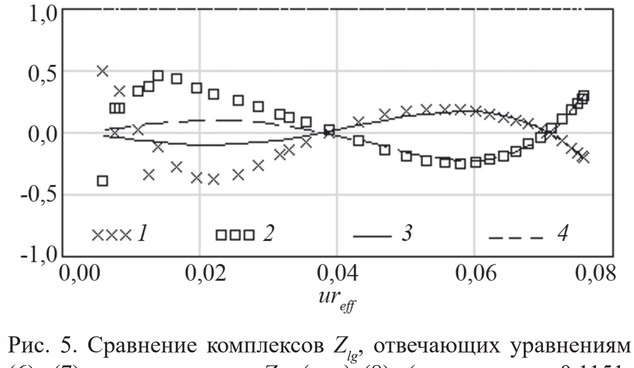

Рис. 5. Сравнение комплексов Z_{lg}, отвечающих уравнениям (6), (7), с комплексами $Z_{lgeff}(ur_{eff})$ (8), (вариант $x_1 = 0{,}1151$; $x_2 = 314{,}1$) и комплексов Z_{lgexp} с комплексами $Z_{lgeff}(ur_{eff})$ (8):

1, *2* — отклонения δZ_{lexp}^*, %, δZ_{gexp}^*, %; *3* — отклонения $\delta Z_{l(6)} = 100(Z_{l(6)} - Z_{leff})/Z_{leff}$, %; *4* — $\delta Z_{g(7)} = 100(Z_{g(9)} - Z_{geff})/Z_{geff}$, %

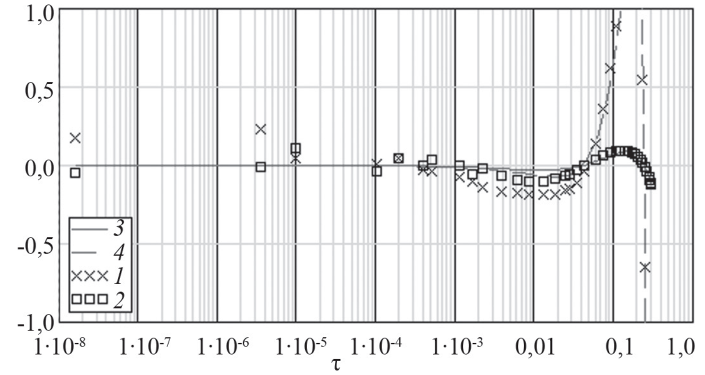

Рис. 6. Сравнение (ρ_l, ρ_g, T) данных, входящих в ИМ, с расчетными (ρ_l, ρ_g, T) данными, относящимися к функциям (9) в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$:

1 — $\delta\rho^*_{gexp}$, %; *2* — $\delta\rho^*_{lexp}$, %; *3* — $\delta\rho_{l(1)(3)}$; *4* — $\delta\rho_{g(1)(3)}$

массиву ИМ; $\rho_{g(1)(3)}$ — плотность, рассчитанная с помощью моделей (1) — (3);

в) относительные отклонения $\delta\rho^{**}_{lexp} = 100(\rho_l - \rho_{l(1)(3)})/\rho_{l(1)(3)}$, %, здесь ρ_l — плотность, относящаяся к массиву ИМ; $\rho_{l(1)(3)}$ — плотность, вычисленная с помощью моделей (1) — (3);

г) относительные отклонения $\delta\rho_{l(1)(3)} = 100(\rho_{l(1)(3)} - \rho_{l(19)})/\rho_{l(9)}$, % (см. рис. 5);

д) относительные отклонения $\delta\rho_{g(1)(3)} = 100(\rho_{g(1)(3)} - \rho_{g(9)})/\rho_{g(11)}$, % (см. рис. 5);

е) определим критерии ($S_{Z_{leff}}$, $S_{Z_{geff}}$).

4. Используем формулы ($f_{sexp} = (\rho_l - \rho_g)/(2\rho_c)$, $f_{dexp} = (\rho_l + \rho_g)/(2\rho_c)$) и найдем экспериментальные (f_{sexp}, f_{dexp}, τ) данные (см. рис. 2), где ρ_l, ρ_g — плотности, относящиеся к массиву ИМ.

Из анализа результатов, полученных в ТФ расчете 4, сделаем следующие выводы.

A. В координатах (Z_{leff}, ur_{eff}) жидкостная ветвь бинодали представляет собой монотонно возрастающую функцию $Z_l(ur_{eff})$, меняющуюся от 1 до 1,201 при росте аргумента в диапазоне $2\cdot10^{-4} < ur_{eff} < 0{,}077$. Как следует из (8), производная от функции $Z_{leff}(ur_{eff})$ отвечает соотношению $\frac{d\left(Z_{l\,eff}\right)}{dur_{eff}} = 1$, т. е. функция $Z_{leff}(ur_{eff})$ не имеет сингулярности при $ur_{eff} = \tau = 0$ (см. рис. 4) (сравнение с эффектом 3, относящимся к функциям ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$).

В указанных координатах газовая ветвь бинодали представляет собой монотонно убывающую функцию $Z_{geff}(ur_{eff})$, которая меняется от 1 до 0,799. В соответствии с (8), производная от функции $Z_g(ur_{bas})$ отвечает следующему соотношению $\frac{d\left(Z_{g\,eff}\right)}{dur_{eff}} = -1$, т. е. функция $Z_{geff}(ur_{eff})$ не имеет сингулярности при $ur_{eff} = \tau = 0$ (см. рис. 4) (сравнение с эффектом 3, который относится к функциям ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$).

B. Комплексы $Z_{leff}(ur_{eff})$ и $Z_{geff}(ur_{eff})$) симметричны между собой относительно линии $Z_{lgeff}(ur_{eff}) = 1$ (см. рис. 4) (сравнение с эффектом 1, который относится к функциям ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$).

C. В интервале $5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}075$ опытные (Z_{lexp}, ur_{eff}) точки рассеяны относительно линии $Z_{leff}(ur_{eff})$ (10) случайным образом (см. рис. 5), при этом СКО составляет $S_{Z_{leff}} = 0{,}21\%$. В этом случае интервал температур равен $2\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}3$.

В интервале $0{,}05 < ur_{eff} < 0{,}075$ отклонения δZ_{leff} монотонно уменьшаются от 0,2 до –0,2% (см. рис. 5). Указанному интервалу аргумента соответствует диапазон температур $0{,}1 < \tau < 0{,}3$.

В интервале $5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}05$ отклонения (δZ_{geff}, δZ_{leff}) лежат в диапазоне $-0{,}4 < Z_{leff} < 0{,}5\%$ (см. рис. 5). В этом случае диапазон температур составит $2\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}1$.

D. В интервале $5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}075$ опытные (Z_{gexp}, ur_{eff}) точки рассеяны относительно линии $Z_{geff}(ur_{eff})$ (10) случайным образом, при этом СКО составляет $S_{Z_{geff}} = 0{,}24\%$. В интервале $0{,}05 < ur_{eff} < 0{,}075$ отклонения δZ_{geff} монотонно возрастают от –0,3 до 0,3% (см. рис. 5). В интервале $5{,}8\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}05$ отклонения δZ_{geff} лежат в диапазоне $-0{,}4 < Z_{geff} < 0{,}5)\%$ (см. рис. 5).

Численные данные, включая значения критериев ($S_{Z_{geff}}$, $S_{Z_{leff}}$, $F_4(x_1, x_2)$), установленные при использовании решений (x_1, x_2) (вариант 2) и (x_1, x_2) (вариант 3), оказались существенно большими по величине по сравнению с критериями ($S_{Z_{geff}}$, $S_{Z_{leff}}$, $F_4(x_1, x_2)$), соответствующими решению (x_1, x_2) (вариант 1).

E. В интервале $2\cdot10^{-4} < ur_{eff} < 0.02$ по мере приближения к КТ функции ($Z_{leff}(ur_{eff})$, $Z_{geff}(ur_{eff})$) (8) переходят в линейную форму ($Z_{geff} = 1 - ur_{eff}$, $Z_{leff} = 1 + ur_{eff}$) (см. рис. 4) (сравнение с эффектом 1, который относится к функциям ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$). В указанном интервале соответствующие отклонения $\delta\rho$ опытных точек от моделей (9) не выходят за пределы $\delta\rho = \pm0{,}2\%$ (см. рис. 6).

F. В интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$ выявлено удовлетворительное согласование ($\rho_{g(1),(3)}$, $\rho_{l(1),(3)}$, T) данных с плотностями, которые входят в массив ИМ. Так, для интервала 2·10–8 < τ < 0,1 критерии аппроксимации составляют: S_{ρ_g} = 0,12% и S_{ρ_l} = 0,036%. Эти значения вполне соответствуют оценке неопределенности $\delta\rho_{exp}$ = ± 0,15%, сделанной в [2]. При температурах 0,1 < τ < 0,3 получены следующие оценки: (–0,02 < $< \delta\rho^{**}_{lexp}$ < 0,02)% и (–0,5 < $\delta\rho^{**}_{gexp}$ < 0,5)%.

В интервале ($2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$) установлено удовлетворительное согласование ($\rho_{g(1),(3)}$, $\rho_{l(1),(3)}$, T) данных с плотностями, входящими в массив ИМ.

G. В интервале ($2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}1$) выявлено удовлетворительное согласование:

а) ($\rho_{g(9)}$, T) данных с ($\rho_{g(1),(3)}$, T) данными, рассчитанными на основе моделей (1) — (3). В этом случае соответствующие отклонения лежат в диапазоне (–0,1 < $< \delta\rho_{g(1),(3)}$ < 0,5)% (см. рис. 6);

б) ($\rho_{l(9)}$, T) данных с ($\rho_{l((1),(3)}$, T) данными; соответствующие отклонения расположены в диапазоне (–0,2 < $\delta\rho_{l((1),(3)}$ < 0,1)% (см. рис. 2);

г) ($\rho_{g(9)}$, $\rho_{l(9)}$, T) данных с плотностями, которые входят в массив ИМ; отклонение опытных точек от расчета находится в диапазонах (–0,2 < $\delta\rho^{*}_{gexp}$ < 0,6) и (–0,2 < $\delta\rho^{*}_{lexp}$ < 0,1)% (см. рис. 6).

Полученные оценки локальных отклонений для экспериментальных точек удовлетворительно согласуются с соответствующими оценками, рассчитанными с помощью моделей (1) — (3).

Критерии СКО составляют $S_{\rho geff}$ = 0,27% и $S_{\rho leff}$ = = 0,065%. Данные оценки являются близкими к СКО (S_{ρ_g} = 0,12%, S_{ρ_l} = 0,036%), полученным с помощью моделей (1) — (3).

H. При построении моделей (8), (9) использован сокращенный массив исходных (ρ_l, ρ_g, T) данных. Несмотря на это для интервала $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}1$ выявлены следующие характеристики:

а) (ρ_l, ρ_g, T) данные, отвечающие моделям (1) — (3), удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными на основе модели (9) (см. рис. 6);

б) (Z_{geff}, Z_{leff}, ur_{eff}) данные, отвечающие моделям (1) — (3), удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными на основе моделей (8) (см. рис. 5).

Этот результат говорит о том, что модели (8), (9) удовлетворительно работают в области экстраполяции.

I. Характер отклонений данных (($\delta\rho^{*}_{gexp,}$ $\delta\rho^{*}_{lexp}$, T), ($\delta_{Z_{geff}}$, $\delta_{Z_{leff}}$, ur_{eff})), выявленный в интервале $2\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}1$, позволяет сформулировать ряд положений, именуемых как условия *EXTR*: «Если являются известными значения $D = (\beta, B_{s0}, B^{*}_{d0}, \rho_c, T_c)$, то в области $\Delta\tau_{extr}$ при заданной температуре T:

1) (Z_{geff} , Z_{leff} , ur_{bas}) данные можно вычислять с помощью равенств ($ur_{bas} = (B^{*}_{d0}/B_{s0})\tau^{\beta}$, $Z_g = 1 - (B^{*}_{d0}/B_{s0})\tau^{\beta}$, $Z_l = 1 + (B^{*}_{d0}/B_{s0})\tau^{\beta}$);

2) (ρ_g, ρ_l, τ) данные можно вычислять с помощью равенств ($\rho_g = \rho_c(1 - B_{s0}\tau^{\beta} + B^{*}_{d0}\tau^{2\beta})$, $\rho_l = \rho_c(1 + B_{s0}\tau^{\beta} - B^{*}_{d0}\tau^{2\beta})$, при этом отклонение эксперимента от указанных расчетных точек отвечает границам (–0,2 < $\delta\rho_{lexp}$ < < 0,2)% и (–0,2 < $\delta\rho_{gexp}$ < 0,2)%».

Некоторые сравнительные оценки на основе комплекса $Z_{eff}(ur_{eff})$

Представляют интерес прикладные расчеты, в которых используются эмпирические модели (8) и комплексы, которые можно построить с помощью некоторых литературных (ρ_l, ρ_g, T) данных. ТФ расчет 5 ориентируем на определение комплексов ($Z_{l[12]}$, $Z_{g[12]}$). В расчете задействуем (ρ_l, ρ_g, T) данные, которые связаны с уравнением состояния (УС) [12] и относятся к окрестности КТ. Данный расчет содержит ряд этапов.

1. Определим ($\rho_{l[12]}$, $\rho_{g[12]}$, $T_{[12]}$) данные с помощью уравнения состояния (УС) [12], содержащего D = = (742.3 кг·м$^{-3}$, 318,7232 K) (вариант 2), при температурах $T_{[12]}$, соответствующих интервалу $6\cdot10^{-6} < \tau < 0{,}01$.

2. Сформируем граничные условия I, куда входят значения (D = (T_c, β) (см. табл. 1); x_1 = = 0,1151). В этих условиях для интервала $6\cdot10^{-6}$ < < τ < 0,01 вычислим аргументы $ur_{eff} = (B^{*}_{d0}/B_{s0})(T_{[12]}/T_c)^{\beta}$, в этом случае охватывается диапазон $1{,}4\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}02$.

Найдем комплексы ($Z_{l[12]}$, $Z_{g[12]}$) с помощью моделей (5). В данном случае привлечем модель (2) и ($\rho_{l[12]}$, $\rho_{g[12]}$) данные. Указанные результаты относятся к интервалу $1{,}4\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}02$ (см. рис. 6).

3. Вычислим ($\rho_{l(9)}$, $\rho_{g(9)}$, $T_{[12]}$) данные на основе уравнений (9) в указанном интервале температур. Выполним сравнение полученных массивов данных, найдем локальные отклонения $\delta\rho_{[12]} = 100(\rho_{[12]} - \rho_{(9)})/\rho_{(9)}$, %. С использованием данной информации рассчитаем значения комплексов (Z_{leff}, Z_{geff}) (8), отвечающих варианту (x_1 = 0,1151; x_2 = 314,1), в интервале $1{,}4\cdot10^{-3}$ < < ur_{eff} < 0,02. Построим бинодаль в окрестности КТ с помощью полученных численных данных (см. рис. 6).

С помощью ($\rho_{l[12]}$, $\rho_{g[12]}$, $T_{[12]}$) данных получим комплексы (f_s, f_d) (см. рис. 2).

Анализ результатов ТФ расчета 5 привел к следующим выводам.

A. В интервале $7\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 0{,}02$ имеется удовлетворительное согласование ($Z_{lg[12]}$, ur_{eff}) данных с соответствующими (Z_{lgeff}, ur_{eff}) величинами, полученными с помощью (8) (см. рис. 6). В этом случае температуры относятся к интервалу $1\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}01$. На рисунке 7 продемонстрирован линейный характер комплексов ($Z_{l[12]}(ur_{eff})$, $Z_{g[12]}(ur_{eff})$), т. е. эти функции отвечают условиям *EXTR*.

B. В интервале $1{,}4\cdot10^{-3} < ur_{eff} < 7\cdot10^{-3}$ при уменьшении аргумента значения $Z_{l[12]}$ резко отклоняются вверх от значений Z_{leff} (см. рис. 6), при этом результат достигает $Z_{l[12]}$ = 1,61. Аналогичное расхождение выявлено между значениями $Z_{g[12]}$ и Z_{geff} (см. рис. 6): при уменьшении аргумента значения $Z_{g[12]}$ резко отклоняются вверх от значений Z_{geff} (см. рис. 6), при этом результат достигает $Z_{g[12]}$ = 1,66. Этот характер комплексов

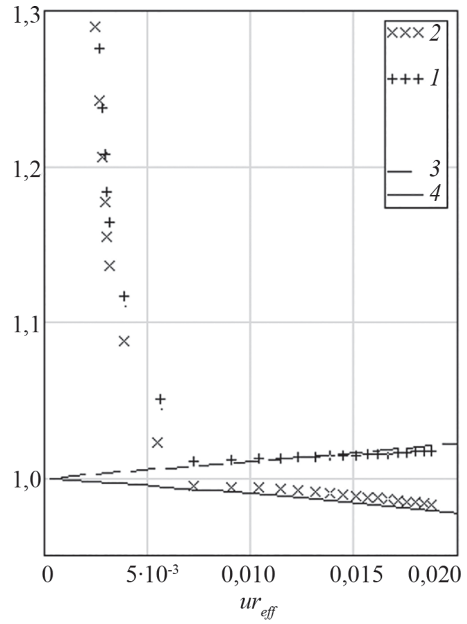

Рис. 7. Комплексы (Z_g, Z_l) в интервале $0 < ur_{eff} < 0{,}02$:
1, *2* — ($Z_{l[12]}$, ur_{eff}), ($Z_{g12]}$, ur_{eff}) данные, построенные с помощью УС [12]; *3*, *4* — комплексы $Z_{leff}(ur_{eff})$ и $Z_{geff}(ur_{eff})$, отвечающие модели (8)

($Z_{l[12]}(ur_{eff})$, $Z_{g[12]}(ur_{eff})$) говорит о том, они не отвечают условиям *EXTR*.

C. При температурах $6\cdot10^{-6} < \tau < 1\cdot10^{-4}$ по мере приближения температуры к КТ выявлено следующее.

1. Значения $\delta\rho_{l[12]}$ увеличиваются до 2,1%, а значения $\delta\rho_{g[12]}$ растут по абсолютной величине и достигают –2,3%. Этот характер отклонений ($\delta\rho_{g[12]}$, $\delta\rho_{l[12]}$, τ) говорит о том, что функции ($\rho_{g[12]}(\tau)$, $\delta\rho_{l[12]}(\tau)$), полученные на основе УС [12], не отвечают условиям *EXTR*. Выявленное несоответствие привело к существенным увеличениям комплексов ($Z_{l[12]}$, $Z_{g[12]}$), указанным выше.

2. При температурах $10^{-4} < \tau < 0{,}01$ отклонения $\delta\rho_{g,\, l[12]}$ лежат в диапазоне $-0{,}1 < \delta\rho_{g,\, l[12]} < 0{,}1\%$.

D. В интервале $10^{-4} < \tau < 0{,}01$ ($f_{d[12]}$, τ) данные, вычисленные на основе ($\rho_{g[12]}$, $\delta\rho_{l[12]}$, τ) величин, существенно отклоняются от модели $f_d(\tau)$ (3) (см. рис. 2). Указанные точки располагаются существенно ниже модели $f_d(\tau)$ (3), при меньших τ функция $f_{d[12]}(\tau)$ становится отрицательной. Выявленное поведение функции $f_{d[12]}(\tau)$ является одной из причин аномального роста комплексов ($Z_{l[12]}(ur_{eff})$, $Z_{g[12]}(ur_{eff})$) в области экстраполяции.

Функции $f_s(\tau)$ (2) и $f_d(\tau)$ (3) удовлетворительно согласуются с соответствующими (f_s, f_d, τ) данными (см. рис. 2), которые получены на основе плотностей, входящих в ИМ в интервале $2\cdot10^{-8} < \tau < 0{,}3$ (см. рис. 2). Анализ показал, что $f_s(\tau)$ (2) также хорошо согласуется с моделью $f_s(\tau)$, представленной в [4], обобщает опытные данные [2] и работает в в диапазоне $5\cdot10^{-4} < \tau < 0{,}05$.

ТФ расчет 5 можно рассматривать как пример использования графической формы комплексов (Z_{leff}, Z_{geff}) для сравнительного исследования аналогичных комплексов, которые можно построить с использованием (ρ_g, ρ_l, T) данных, представленных в литературе и относящихся к области экстраполяции.

Заключение

Показано, что комплексы $Z_l(ur_{bas})$ и $Z_g(ur_{bas})$ удобны для представления бинодали в широком интервале температур, включая область экстраполяции. Так, жидкостная и газовая ветви бинодали симметричны между собой относительно линии $Z_{lg}(ur_{bas}) = 1$. По мере приближения температуры к КТ указанные комплексы переходят в линейную форму ($Z_g = 1 - ur_{bas}$, $Z_l = 1 + ur_{bas}$) при $0 < \tau < 0{,}01$. Для сравнения отметим, что в указанном интервале температур кривизна традиционных уравнений ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$) существенно возрастает при $\tau \to 0$.

В рамках решения задачи III предложены эмпирические функции $Z_{leff}(ur_{eff})$ и $Z_{geff}(ur_{eff})$ (8), которые, во-первых, имеют простую структуру по сравнению с формой уравнений ($\Delta\rho_l(\tau)$, $|\Delta\rho_g|(\tau)$), опирающихся на модели (2), (3). Во-вторых, функции (8) содержат два регулируемых коэффициента (x_1, x_2), что существенно меньше числа коэффициентов, входящих, например, в уравнения (2), (3).

Показано, что в интервале $0 < ur_{basmid} < 0{,}05$ функция $Z_{leff}(ur_{eff})$, относящаяся к варианту ($x_1 = 0{,}1151$; $x_2 = 314{,}1$), хорошо согласуется с результатами, полученными на основе функции $Z_l(ur_{bas})$. Аналогичное заключение можно сделать по отношению к функциям $Z_{geff}(ur_{eff})$ и $Z_g(ur_{bas})$. Представляет интерес метод МР, с помощью которого построены функции ($Z_{leff}(ur_{eff})$, $Z_{geff}(ur_{eff})$) в форме функций (8).

Установлено, что плотности, вычисленные по эмпирическим уравнениям (9), отвечающим варианту

(x_1 = 0,1151; x_2 = 314,1), удовлетворительно согласуются с данными, которые входят в массив ИМ и относятся к интервалу $2 \cdot 10^{-8} < \tau < 0,1$, т. е. указанные уравнения удовлетворительно работают и в области экстраполяции

Доказано, что характеристики $D = (\rho_c, T_c, \beta, B_{s0}, B^*_{d0})$ играют важную роль при вычислении комплексов (Z_{geff} , Z_{leff}, и др.) при заданной температуре вблизи КТ.

Литература

1. **Garrabos Y. e. a.** Liquid-vapor Rectilinear Diameter Revisited // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. P. 020101(R).
2. **Funke M., Kleinrahm R., Wagner W.** Measurement and Correlation of the (p, ρ, T) Relation of Sulphur Hexafluoride (SF_6). II. Saturated-liquid and Saturated-vapour Densities and Vapour Pressures along the Entire Coexistence Curve // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 34. Pp. 735—754.
3. **Устюжанин Е.Е. и др.** Некоторые термодинамические свойства SF_6 на бинодали в окрестности критической точки // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30. № 3. С. 591—608.
4. **Anisimov M.A., Wang J.** Nature of Asymmetry in Fluid Criticality // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 97(2). P. 025703.
5. Шишаков В.В. Комбинированные скейлинговые модели для инженерных расчетов термодинамических свойств на линии насыщения: дис. … канд. техн. наук. М.: МЭИ, 2014.
6. **Vorobyev V.S. e. a.** Comparison of the Scaling Models for Substance Densities along Saturation Line // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 774. P. 012017.
7. **Vorob'ev V.S. e. a.** Study of the Phase Boundary for C_6F_6 and SF_6 under Microgravity // High Temp. 2020. V. 58. Pp. 333—341.
8. **Lecoutre C. e. a.** Near-critical Density Filling of the SF_6 Fluid Cell for the ALI-R-DECLIC Experiment in Weightlessness // Proc. 68th Intern. Astronautical Congress. Adelaïde, 2017. Pp. 1—11.
9. **Oprisan A., Garrabos Y., Lecoutre C., Beysens D.** Pattern Evolution During Double Liquid-vapor Phase Transitions Under Weightlessness // Molecules. 2017. V. 22(6). P. 947.
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. V. 32. Pp. 879—884.
11. **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 // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. Pp. 531—561.
12. **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. V. 38(1). Pp. 33—94.

References

1. **Garrabos Y. e. a.** Liquid-vapor Rectilinear Diameter Revisited. Phys. Rev. E. 2018;97:020101(R).
2. **Funke M., Kleinrahm R., Wagner W.** Measurement and Correlation of the (p, ρ, T) Relation of Sulphur Hexafluoride (SF_6). II. Saturated-liquid and Saturated-vapour Densities and Vapour Pressures along the Entire Coexistence Curve. J. Chem. Thermodyn. 2001;34: 735—754.
3. **Ustyuzhanin E.E. i dr.** Nekotorye Termodinamicheskie Svoystva SF_6 na Binodali v Okrestnosti Kriticheskoy Tochki. Teplofizika i Aeromekhanika. 2023; 30;3:591—608. (in Russian).
4. **Anisimov M.A., Wang J.** Nature of Asymmetry in Fluid Criticality. Phys. Rev. Lett. 2007;97(2):025703.
5. **Shishakov V.V.** Kombinirovannye Skeylingovye Modeli dlya Inzhenernykh Raschetov Termodinamicheskikh Svoystv na Linii Nasyshcheniya: Dis. … Kand. Tekhn. Nauk. M.: MEI, 2014. (in Russian).
6. **Vorobyev V.S. e. a.** Comparison of the Scaling Models for Substance Densities along Saturation Line. J. Phys. Conf. Ser. 2016;774:012017.
7. **Vorob'ev V.S. e. a.** Study of the Phase Boundary for C_6F_6 and SF_6 under Microgravity. High Temp. 2020;58:333—341.
8. **Lecoutre C. e. a.** Near-critical Density Filling of the SF_6 Fluid Cell for the ALI-R-DECLIC Experiment in Weightlessness. Proc. 68th Intern. Astronautical Congress. Adelaïde, 2017:1—11.
9. **Oprisan A., Garrabos Y., Lecoutre C., Beysens D.** Pattern Evolution During Double Liquid-vapor Phase Transitions Under Weightlessness. Molecules. 2017; 22(6):947.
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;32:879—884.
11. **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. Int. J. Thermophys. 1999;20:531—561.
12. **Guder C., Wagner W.** A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF_6) for Temperatures from the Melting Line to 625 K and Pressures up to 150 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009;38(1):33—94.

Сведения об авторах:

Рыков Сергей Владимирович — кандидат технических наук, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий механики и оптики, e-mail: togg1@yandex.ru

Кудрявцева Ирина Владимировна — кандидат технических наук, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий механики и оптики, e-mail: neva0175@mail.ru

Устюжанин Евгений Евгеньевич — кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной теплофизики им. В.А. Кириллина НИУ «МЭИ», e-mail: evgust@gmail.com
Очков Валерий Федорович — доктор технических наук, профессор кафедры теоретических основ теплотехники НИУ «МЭИ»
Рыков Владимир Алексеевич — доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий механики и оптики, e-mail: rykov-vladimir@rambler.ru

Information about authors:

Rykov Sergey V. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, e-mail: togg1@yandex.ru
Kudryavtseva Irina V. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, e-mail: neva0175@mail.ru
Ustyuzhanin Evgeniy E. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Engineering Thermophysics named after Vladimir Kirillin Dept., NRU MPEI, e-mail: evgust@gmail.com
Ochkov Valeriy F. — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Engineering Thermophysics, NRU MPEI
Rykov Vladimir A. — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, e-mail: rykov-vladimir@rambler.ru

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interests: the authors declare no conflict of interest

Статья поступила в редакцию: *04.09.2024*
The article received to the editor: *04.09.2024*

Статья принята к публикации: *16.12.2024*
The article has been accepted for publication: *16.12.2024*