

УДК 536.71

АНАЛИЗ ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ SF₆ НА ОСНОВЕ МАСШТАБНОЙ ТЕОРИИ И УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

© 2023 г. И. В. Кудрявцева¹, С. В. Рыков^{2, *}, В. А. Рыков¹, Е. Е. Устюжанин³¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия²Военный институт (инженерно-технический) Военной академии материально-технического обеспечения имени генерала армии А.В. Хрулёва, Санкт-Петербург, Россия³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.07.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Предложена система взаимосогласованных уравнений, описывающая давление p_s , плотность пара ρ^- и плотность жидкости ρ^+ на линии фазового равновесия technically важных веществ в диапазоне от тройной точки и до критической точки. На этапе разработки этой системы учитываются: а) особенности поведения ряда свойств (ρ^- , ρ^+ , p_s , d_f — средний диаметр линии насыщения, d_s — параметр порядка) в критической области; б) некоторые положения масштабной теории критических явлений и теории ренормгруппы, которая адаптирована L. Wang и др. (2013) для веществ с заданной молекулярной структурой, включая SF₆; в) уравнение Клапейрона–Клаузиуса, в котором вместо теплоты парообразования r использована “кажущаяся” теплота парообразования, $r^* = r(1 - \rho^-/\rho^+)^{-1}$. На этапе апробации данной системы уравнений предложена методика вычисления регулируемых коэффициентов, входящих в указанную систему на примере SF₆, для которой имеются прецизионные данные о термических свойствах, в том числе экспериментальные (p_s , ρ^- , ρ^+ , T)-данные. С помощью предлагаемой методики определены коэффициенты системы уравнений с использованием прецизионных данных для SF₆ и получены расчетные значения свойств SF₆ в заданном интервале температур. Выполнен статистический анализ неопределенности расчетных данных, в том числе найдены средние квадратические отклонения экспериментальных (p_s , ρ^- , ρ^+ , T)-данных от соответствующих уравнений. Показано, что предложенная система описывает перечисленные свойства с меньшей неопределенностью, чем неопределенность соответствующих свойств, отвечающих оригинальным уравнениям M. Funke и др. (2001). Температурная зависимость $d_f(T)$ предложенной модели удовлетворительно согласуется с моделью $d_f(T)$, которая разработана L. Wang и др. (2013) для критической области SF₆.

DOI: 10.31857/S0040364423030158

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе рассматривается группа термодинамических свойств индивидуального вещества, в том числе свойств (давление, p_s , плотность пара ρ^- , плотность жидкости ρ^+ , средний диаметр d_f , параметр порядка d_s) на линии насыщения в диапазоне от тройной до критической точки. Свойства d_f , d_s определяются уравнениями

$$d_f = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 = \frac{\Delta\rho^+ + \Delta\rho^-}{2}, \quad (1)$$

$$d_s = \frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = \frac{\Delta\rho^+ - \Delta\rho^-}{2}, \quad (2)$$

где $\Delta\rho^+ = (\rho^+ - \rho_c)/\rho_c$, $\Delta\rho^- = (\rho^- - \rho_c)/\rho_c$ — относительные плотности, нижний индекс c — критические величины.

Исследуются температурные зависимости свойств $p_s(T)$, $\rho^-(T)$, $\rho^+(T)$, которые включены в систему взаимосогласованных уравнений. Уделяется внимание зависимостям $d_f(T)$ и $d_s(T)$, что объясняется, во-первых, их связью с уравнениями $\rho^-(T)$ и $\rho^+(T)$. Во-вторых, структура функций

$d_f(T)$ и $d_s(T)$ отвечает требованиям масштабной теории критических явлений (МТ); эти функции рассматриваются в многочисленных работах, включая [1–4]. Так, поведение $d_f(T)$ в асимптотической окрестности T_c ($0 < \tau < 0.001$, $\tau = 1 - T/T_c$) привлекает пристальное внимание теплофизиков до сих пор. В-третьих, анализ показывает, что численные данные, которые отвечают зависимости $d_f(T)$, разработанной одними авторами, существенно отличаются от соответствующих значений, которые получены по зависимости $d_f(T)$, рекомендованной другими авторами. Это обусловлено следующими факторами.

1. В критической области данные о ρ^- и ρ^+ имеют значительные абсолютные неопределенности Δ_{ρ^-} и Δ_{ρ^+} .

2. Данные неопределенности растут по мере приближения к критической температуре, где сильно развиты флуктуации параметра порядка [3].

3. Неопределенности Δ_{ρ^-} , Δ_{ρ^+} существенно влияют на относительные неопределенности среднего диаметра δd_f и параметра порядка δd_s .

С учетом перечисленных причин представляет интерес оценить неопределенности δd_f , δd_s , которые записываются в виде

$$\delta d_f = \sqrt{\frac{(\Delta_{\rho^-})^2 + (\Delta_{\rho^+})^2 + (\Delta_{\rho_c})^2}{(\rho^- + \rho^+ - 2\rho_c)^2} + \frac{(\Delta_{\rho_c})^2}{\rho_c^2}}, \quad (3)$$

$$\delta d_s = \sqrt{\frac{(\Delta_{\rho^-})^2 + (\Delta_{\rho^+})^2}{(\rho^+ - \rho^-)^2} + \frac{(\Delta_{\rho_c})^2}{\rho_c^2}}, \quad (4)$$

где $\Delta_{\rho_c} = 0.4 \text{ кг/м}^3$ – абсолютная неопределенность критической плотности ρ_c [5].

При численном анализе неопределенностей (δd_f , δd_s , Δ_{ρ^+} , Δ_{ρ^-} , ...) предусматриваются некоторые условия, в том числе:

а) свойства d_f , d_s вычисляются с помощью (1), (2);

б) в качестве исходной информации, которая необходима для получения оценок (3), (4), выбираются экспериментальные (ρ^- , ρ^+ , T)-данные для SF₆ [5];

в) в соответствии с МТ и подходом [3] в асимптотической окрестности T_c зависимости $d_f(T)$ и $d_s(T)$ представляются в виде

$$d_f = D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau + o(\tau), \quad (5)$$

$$d_s = D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + o(\tau), \quad (6)$$

где D_1 , D_2 , $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ – постоянные коэффициенты; α , β , Δ – критические индексы;

г) при $T \rightarrow T_c$ выполняются предельные переходы $\delta d_f \rightarrow \infty$ и $\delta d_s \rightarrow \infty$.

Разработанный в настоящей работе подход предназначен для описания линии фазового равновесия технически важных веществ, в том числе веществ, исследованных в [3–11]. Выбор SF₆ для апробации предложенного подхода обусловлен тем, что для этого вещества имеется массив высокоточных (ρ^- , ρ^+ , p_s , T)-данных [5] в диапазоне температур от $T_0 = 224$ до $T_1 = 318.69$ К. Данный температурный интервал включает ближайшие окрестности как тройной точки, так и критической точки SF₆.

Значение $D_{2\beta}$, а также отношения $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$ рассчитаны в [3] на основе теории ренорм-группы (РГ) для ряда веществ, включая и SF₆.

Анализ отобранной информации позволил сформулировать цель данной работы: разработать систему уравнений (СУ), в которую внесены зависимости $p_s(T)$, $\rho^-(T)$, $\rho^+(T)$. Данные уравнения должны отвечать ряду граничных условий, в том числе:

I) в диапазоне $[T_0, T_1]$ расчетные свойства, построенные с помощью СУ, удовлетворительно согласуются с исходными (ρ^- , ρ^+ , p_s , T)-данными;

II) уравнения – компоненты СУ – взаимно согласуются между собой по критическим индексам и критическим параметрам;

III) расчетные (d_f , d_s , T)-данные, отвечающие СУ, удовлетворительно согласуются с зависимостями (5), (6) в заданном интервале температур.

Выбраны следующие температурные границы:

а) для $p_s(T)$ значения T_0 и T_1 отвечают равенствам $T_0 = 1.00199T_{tr}$, $T_1 = 0.999937T_c$ (здесь $T_{tr} = 223.555$ К – температура тройной точки SF₆ [5]);

б) для $\rho^-(T)$, $\rho^+(T)$ значения T_0 и T_1 отвечают равенствам $T_0 = 1.00199T_{tr}$, $T_1 = 0.99981T_c$.

МОДЕЛЬ ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

При формировании СУ выбираются $p_s(T)$ в форме [6]:

$$p_s = p_c e^{\frac{-a_0 \tau^2}{t}} \times (1 + a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3 + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^7), \quad (7)$$

где $t = T/T_c$, $\tau = 1 - T/T_c$, $T_c = 318.71$ К, $p_c = 3.754$ МПа, $\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.51$.

Уравнение (7) адаптировано для SF₆ и удовлетворяет требованиям МТ. Наряду с этими услови-

ями уравнение (7) в области низких давлений удовлетворяет следующей зависимости [7]:

$$\ln \pi_s = -\frac{a_0}{t},$$

где $\pi_s = p_s/p_c$.

При формировании зависимости $\rho^-(T)$ выполняются следующие этапы.

1. Выбирается форма, которая связана с уравнением Клапейрона–Клаузиуса и имеет форму [8]:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} \frac{dp_s}{dT}, \quad (8)$$

где $r^*(T)$ – “кажушаяся” теплота парообразования [8].

Функция $r^*(T)$ и теплота парообразования r связаны формулой

$$r = r^*(T) \left(1 - \frac{\rho}{\rho^+} \right).$$

Исходный вариант скейлинговой части $r^*(T)$ для SF_6 выбирается в виде ряда [8]

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} (-d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{2\beta} + d_3 \tau^{1-\alpha} + d_4 \tau^{3\beta} + d_5 \tau + d_6 \tau^{\beta+\Delta}), \quad (9)$$

где $\rho_c = 742.26 \text{ кг/м}^3$, $\beta = 0.325$, $d_0 = a_1$.

2. На данном этапе в уравнение (8) вносится скейлинговая часть производной dp_s/dT от (7) и включаются компоненты с коэффициентами a_0, a_1, a_2, a_3 . Записывается скейлинговая часть $1/r^*(T)$, входящая в (8), как

$$1/r^*(T) = \rho_c / (-a_1 p_c) \left[1 + (d_1/a_1) \tau^\beta + (d_2/a_1) \tau^{2\beta} + \dots \right]$$

при условии $\tau \rightarrow 0$. В (8) вносится скейлинговая часть $1/r^*(T)$, и $\rho^-(T)$ представляется в форме

$$\rho^-(T) = \rho_c \left(1 - D_1 \tau^\beta - D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_{3\beta} \tau^{3\beta} + D_\tau \tau + \sum_{n=7}^{14} D_n^* \tau^{\chi_n} + o(\tau^{\chi_{14}}) \right), \quad (10)$$

где $D_1, D_2, D_{2\beta}, D_{1-\alpha}, D_{3\beta}, D_\tau, (D_n^*, n = 7-14)$ – постоянные коэффициенты, o – символ Ландау.

Записываются коэффициенты $D_1, D_2, D_{2\beta}, D_{1-\alpha}, D_{3\beta}, D_\tau$, входящие в (10), в виде

$$D_1 = -\frac{d_1}{a_1}, \quad D_2 = -\frac{d_6}{a_1}, \quad (11)$$

$$D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_2}{a_1}, \quad D_{1-\alpha} = \frac{d_3}{a_1} + (2-\alpha) \frac{a_2}{a_1},$$

$$D_\tau = -\left(1 - \frac{d_5}{a_1} + 2 \frac{a_0}{a_1} \right), \quad (12)$$

$$D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_2}{a_1 a_1} + \frac{d_4}{a_1}.$$

Постоянные показатели степени χ_n , входящие в (10), находятся как результат перемножения скейлинговой части производной dp_s/dT и скейлинговой части $1/r^*(T)$ при условии $\tau \rightarrow 0$. В результате получены следующие значения:

$$\chi_7 = 1 + \beta - \alpha, \quad \chi_8 = 4\beta, \quad \chi_9 = 1 + \beta, \quad (13)$$

$$\chi_{10} = 1 - \alpha + \Delta, \quad \chi_{11} = 1 + 2\beta - \alpha, \quad \chi_{12} = 1 + 2\beta,$$

$$\chi_{13} = 1 + 3\beta - \alpha, \quad \chi_{14} = 1 + 3\beta. \quad (14)$$

3. На следующем этапе на коэффициент $D_{3\beta}$ (12) накладывается условие

$$d_4 = a_1 \left[2 \frac{d_1 d_2}{a_1 a_1} - \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 \right].$$

В этом случае компонент $D_{3\beta} \tau^{3\beta}$ принимает нулевое значение, т.е. тем самым этот компонент исключается из (10) и модель среднего диаметра теперь удовлетворяет (5).

4. На этом этапе $r^*(T)$ представляется в виде конечного ряда

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(-d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{2\beta} + d_3 \tau^{1-\alpha} + d_4 \tau^{3\beta} + d_5 \tau + d_6 \tau^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{14} d_n \tau^{\chi_n} \right), \quad (15)$$

где показатели степени χ_n заданы в виде (13), (14).

Включение в $r^*(T)$ в виде (15) компонентов $d_7 \tau^{\chi_7}, d_8 \tau^{\chi_8}, \dots, d_{14} \tau^{\chi_{14}}$ позволяет существенно повысить точность описания СУ ($\rho^-, \rho^+, p_s, d_f, d_s, T$)-данных [5] по сравнению с СУ, в которую включена $r^*(T)$ (9).

5. Записывается окончательное выражение для $\rho^-(T)$ (8) с использованием (7), (15):

$$\rho^-(T) = \frac{\rho_c T p_s(T) y(T)}{T_c p_c \left(-d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{2\beta} + d_3 \tau^{1-\alpha} + d_4 \tau^{3\beta} + d_5 \tau + d_6 \tau^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{14} d_n \tau^{\chi_n} \right)}, \quad (16)$$

Таблица 1. Критические параметры моделей линии насыщения SF₆

Модель	T_c , К	p_c , МПа	ρ_c , кг/м ³
[9]	318.7232	3.754983	742.3
[5], уравнение линии упругости	318.723	3.7550	
[5], уравнение паровой и жидкостной ветвей линии насыщения	318.706		742.26
[10]	318.709		742.255
[6]	318.71	3.754	742.26
[12]	318.7095		741.61
Данная работа, (7), (8), (16)	318.71	3.754	742.26

где

$$y(T) = \frac{a_0 \tau^2}{t^2} + \frac{2a_0 \tau}{t} - \frac{a_1 + (2 - \alpha) a_2 \tau^{1-\alpha} + (2 - \alpha + \Delta) a_3 \tau^{1-\alpha+\Delta} + 3a_4 \tau^2 + 4a_5 \tau^3 + 7a_6 \tau^6}{1 + a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3 + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^7}.$$

Анализ показывает, что регулируемые коэффициенты D_1 , D_2 , $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ , $(D_n^*, n = 7-14)$ можно вычислять на основе аппроксимации экспериментальных данных ρ^-, T [5].

При формировании $\rho^+(T)$ учитывается уравнение (10) таким образом, чтобы новые зависимости $d_f(T)$ и $d_s(T)$, опирающиеся на $\rho^+(T)$ и $\rho^-(T)$ (8), согласовывались с (5), (6) в асимптотической окрестности критической точки. В итоге $\rho^+(T)$, согласно (10), записывается в форме

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(1 + D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_3 \tau^{2\beta} + D_4 \tau^{1-\alpha} + D_5 \tau^{3\beta} + D_6 \tau + \sum_{n=7}^{14} D_n \tau^{\chi_n} \right), \quad (17)$$

где D_1 , D_2 , $D_3 = D_{2\beta}$, $D_4 = D_{1-\alpha}$, $D_5 = D_{3\beta} = 0$, $D_6 = D_\tau$ — коэффициенты, совпадающие с аналогичными коэффициентами (10)–(12); D_n , $n = 7-14$ — коэффициенты, которые вычисляются на основе аппроксимации экспериментальных (ρ^+ , T)-данных [5].

Значения T_c , p_c , ρ_c для SF₆ представлены в большом числе работ (табл. 1) и имеют существенный разброс между собой. При этом в ряде работ значение T_c , которое используется в функциях $\rho^+(T)$ и $\rho^-(T)$, существенно расходится со значением T_c , которое применяется в функции $p_s(T)$. Например, в [5] в функциях $\rho^+(T)$, $\rho^-(T)$ использовано значение $T_c = 318.723$ К, а в функции $p_s(T)$ применено значение $T_c = 318.706$ К. В рамках предлагаемого подхода значения T_c , p_c , ρ_c

в (7), (16), (17) должны иметь одни и те же значения. В результате для T_c , p_c , ρ_c использовались значения, рекомендованные в работе [6] и приведенные в табл. 1.

В [3] на основе РГ предложена модель d_f (5), которая ориентирована на вещества с заданной молекулярной структурой и имеет следующие коэффициенты применительно к SF₆:

$$D_{2\beta} = 0.064, \quad D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.21, \quad D_{2\beta}/D_\tau = 0.14. \quad (18)$$

В модели (5) [3] приняты критические индексы в виде $\beta = 0.326$ и $\delta = 4.8$. Применительно к СУ выбраны значения $\beta = 0.325$, $\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.51$, которые соответствуют рекомендациям МТ и являются близкими к упомянутым значениям [3]. Коэффициенты и параметры уравнений (7), (16), (17) находятся на основе экспериментальных данных [5] путем поиска минимума функционалов F_x , который записывается в виде

$$F_x = \sum_{j=1}^N \left[Q_{x_j} \left(x_j^{(e)} - x_j^{(r)} \right) \right]^2, \quad (19)$$

где x — соответствующее свойство (p_s , ρ^- , ρ^+); Q_{x_j} — “вес” j -й экспериментальной $x_j^{(e)}$ -точки; $x_j^{(r)}$ — j -я точка, соответствующая точке $x_j^{(e)}$ и рассчитанная по одному из уравнений (7), (16) или (17).

В данной работе рассмотрены два варианта СУ — уравнения (7), (16), (17), которые отличаются между собой значениями $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ . При этом в обоих вариантах используется уравнение (7) с одними и теми же коэффициентами [6], приведенными в табл. 2.

В варианте I вычисляются (d_f, T) -данные, полученные на основе (ρ^-, ρ^+, T)-данных [5]. Значе-

ния $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ определяются совместно с другими коэффициентами СУ с помощью метода наименьших квадратов (МНК), который реализован на основе программы SVD [13]. Данный МНК обеспечивает минимизацию F_{ρ^-} , F_{ρ^+} (19) и среднего квадратического отклонения S_{df} , которое включает локальные отклонения $(d_f^{[5]}, T)$ -данных от функции $d_f(\tau)$ (1). Здесь $d_f^{[5]}$, T получены на основе (ρ^-, ρ^+, T) -данных [5] по формуле (1).

В результате определены следующие значения коэффициентов $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ и их отношения:

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.20423571, \quad D_{1-\alpha} = -1.1799758, \\ D_\tau &= 1.66230357, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{D_{2\beta}}{D_{1-\alpha}} = -0.173084659, \quad \frac{D_{2\beta}}{D_\tau} = 0.122863064. \quad (21)$$

Оптимальные значения остальных коэффициентов в (7), (16), (17) приведены в табл. 3, 4.

Статистические оценки неопределенности в виде отклонений (S , AAD , $BIAS$, SDV , RMS) [11], которые относятся к экспериментальным данным [1, 5, 9, 14–24], от результатов расчетов по уравнениям (7), (16), (17) представлены в табл. 5–7. Здесь согласно [11]:

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{\sum (\delta r_i)^2 / [N(N-1)]}, \%, \\ AAD &= 1/N \sum |\delta r_i|, \%, \quad BIAS = 1/N \sum \delta r_i, \%, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} SDV &= \sqrt{\sum (\delta r_i - BIAS)^2 / (N-1)}, \%, \\ RMS &= \sqrt{\sum (\delta r_i)^2 / N}, \%, \end{aligned} \quad (23)$$

где $\delta r_i = (r_{i,\text{exp}} - r_{i,\text{calc}}) / r_{i,\text{exp}} \times 100, \%$; $r_{i,\text{exp}}$, $r_{i,\text{calc}}$ – соответственно значения экспериментальных данных [5] и рассчитанных на основе СУ ($r = p_s$, $r = \rho^-$, $r = \rho^+$); N – число экспериментальных точек.

СУ воспроизводит экспериментальные данные [5] в пределах экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 1–3). При этом точность описания экспериментальных (ρ^-, ρ^+, T) -данных [5] с помощью (16), (17) существенно выше, чем точность оригинальных уравнений, предложенных в [5] и описывающих указанные результаты. Например, с помощью уравнений (16), (17) получены следующие отклонения данных [5]: $RMS_{\rho^-} = 0.0589$, $RMS_{\rho^+} = 0.00504$; для уравнений Funke и др. [5] такие же оценки составляют $RMS_{\rho^-} = 0.126$, $RMS_{\rho^+} = 0.00947$.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $p_s(T)$ (7)

i	a_i	i	a_i
0	6.0	4	–8.8487306
1	–7.0611045	5	15.215161
2	22.909936	6	–18.964624
3	–17.714252		

Таблица 3. Коэффициенты d_n уравнения $\rho^-(T)$ (16)

i	d_i	i	d_i
1	10.216797	8	48 342.462
2	13.340676	9	21 503.014
3	–34.967846	10	–55 232.97
4	17.21615	11	–22 774.357
5	–6.7988038	12	50 246.705
6	254.58897	13	–31 555.108
7	–23778.786	14	13027.463

Таблица 4. Коэффициенты (10), (11) и D_n уравнения $\rho^+(T)$ (17)

i	D_i	i	D_i
1	1.446912	8	18 430.057
2	36.05512	9	–852.83946
3	0.20423581	10	–20 482.532
4	–1.1799759	11	11 370.367
5	0	12	–1614.9636
6	1.6623036	13	–2644.6475
7	–5634.2658	14	1394.4598

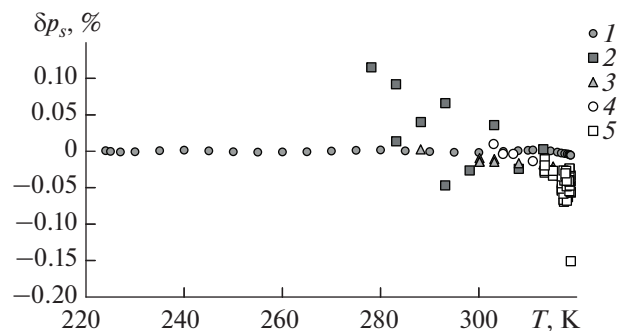


Рис. 1. Относительные отклонения давления насыщения $(p_{s,\text{exp}} - p_{s,\text{calc}}) / p_{s,\text{exp}} \times 100, \%$, рассчитанные по (7), от экспериментальных данных: 1 – [5], 2 – [14], 3 – [9], 4 – [16], 5 – [17].

Таблица 5. Отклонения экспериментальных (p_s, T)-данных от результатов по уравнению $p_s(T)$ (7)

Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	RMS
[5]	32	0.000395	0.00163	−0.000846	0.00206	0.0022
[14]	10	0.019	0.0463	0.0267	0.0532	0.0571
[9]	9	0.00508	0.0134	−0.0129	0.00674	0.0144
[15]	23	0.155	0.707	0.707	0.174	0.727
[16]	14	0.0102	0.0321	−0.0307	0.0209	0.0367
[17]	54	0.00646	0.0427	−0.0427	0.0199	0.047
[18]	21	0.0936	0.273	0.0586	0.425	0.419
[19]	10	0.221	0.441	0.441	0.52	0.662
[20]	13	0.808	2.36	2.1	1.92	2.8
[21]	4	1.82	3.15	3.15	0.317	3.16

Таблица 6. Отклонения экспериментальных (ρ^-, T)-данных от результатов по уравнению $\rho^-(T)$ (16)

Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	RMS
[4]	4	0.0432	0.0715	−0.0235	0.082	0.0748
[5]	32	0.0106	0.0167	−0.0113	0.0587	0.0589
[9]	5	0.0149	0.0219	−0.0219	0.0225	0.0297
[16]	6	0.222	0.389	−0.354	0.381	0.496
[1]*	33	0.2	1.05	−1.04	0.459	1.13
[1]**	33	0.0888	0.33	0.166	0.482	0.502
[22]	13	2.08	5.94	−5.48	4.89	7.21
[19]	8	0.753	0.938	0.721	1.99	1.99
[23]	6	1.73	3.79	3.79	0.82	3.86
[20]	12	2.3	6.08	−2.12	7.64	7.61

* $T_c = 318.707$ К, $\rho_c = 733$ кг/м³ [2].** $T_c = 318.71$ К, $\rho_c = 742.26$ кг/м³ данной работы.**Таблица 7.** Отклонения экспериментальных (ρ^+, T)-данных от результатов по уравнению $\rho^+(T)$ (17)

Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	RMS
[4]	4	0.0297	0.0496	−0.0188	0.0554	0.0515
[5]	31	0.000921	0.00353	0.00058	0.00509	0.00504
[9]	13	0.00808	0.0157	0.0148	0.0247	0.028
[16]	8	2.1	2.72	−1.69	5.67	5.56
[1]*	33	0.17	0.962	−0.962	0.0521	0.964
[1]**	33	0.0606	0.338	0.338	0.0585	0.343
[22]	13	0.86	2.24	−2.19	2.1	2.98
[19]	9	0.0339	0.0736	−0.0232	0.0986	0.0958
[24]	16	0.0439	0.134	−0.0529	0.167	0.17
[19]	8	1.13	1.93	−1.93	2.42	2.98
[23]	7	0.729	1.63	−1.63	0.795	1.78
[20]	12	1.14	2.26	−1.83	3.46	3.78

* $T_c = 318.707$ К, $\rho_c = 733$ кг/м³ [2].** $T_c = 318.71$ К, $\rho_c = 742.26$ кг/м³ данной работы.

В варианте II выбираются следующие значения $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ в соответствии с рекомендациями [3]:

$$D_{2\beta} = 0.06261481, \quad \frac{D_{2\beta}}{D_{1-\alpha}} = -0.21383431, \quad \frac{D_{2\beta}}{D_\tau} = 0.14080154. \quad (24)$$

Такой выбор также позволил на основе (7), (16), (17) описать данные о p_s , ρ^- , ρ^+ [5] в пределах экспериментальной неопределенности этих результатов. Однако в точности описания среднего диаметра вариант II существенно уступает варианту I, что отражается в отклонениях (S , AAD , $BIAS$, SDV , RMS), показанных в табл. 8 (вычисления выполнены по (22), (23), где $r = d_f$).

С целью проверки компьютерного кода в табл. 9 приведены p_s , ρ^- , ρ^+ , T , рассчитанные по (7), (16), (17).

ПРИКЛАДНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Значения d_f , которые рассчитаны на основе данных о ρ^- , ρ^+ [4], полученные на основе анализа экспериментальной информации [1], в отличие от значений d_f , основанных на данных [2, 3], при $\tau \leq 0.00041$ находятся в пределах экспериментальной неопределенности $d_f^{[5]}$ (рис. 4а, символы δ). Модели d_f на основе (5) с привлечением (18), (20) (линии 3, 4 на рис. 4) уже при $\tau \geq 0.0013$ выходят за пределы экспериментальной неопределенности $d_f^{[5]}$. В то же время расчеты по модели (5) с привлечением (24) (линия 10 на рис. 4) согласуются с данными $d_f^{[5]}$ до $\tau \leq 0.006$.

Вариант зависимости $d_f(T)$, который рассчитан на основе взаимосогласованных уравнений (16), (17) и включает коэффициенты $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ , отвечающие (20) и (21), описывает экспериментальные ($d_f^{[5]}$, T)-данные с высокой точностью (табл. 8, рис. 4, 5, линия 1).

Из графической информации (рис. 4б, линия 9) также видно, что второй вариант зависимости $d_f(T)$, который рассчитан на основе уравнений (16), (17) и с коэффициентами $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ из (24), отвечающими (18), согласуется с экспериментальными ($d_f^{[5]}$, T)-данными в пределах неопределенности, которая относится к этим значениям ($d_f^{[5]}$, T). Анализ показывает, что во втором варианте отклонения (S , AAD , $BIAS$, SDV , RMS) существенно увеличиваются (табл. 8, рис. 4б) по сравнению с критериями, полученными в первом варианте. Интересно отметить, что во втором

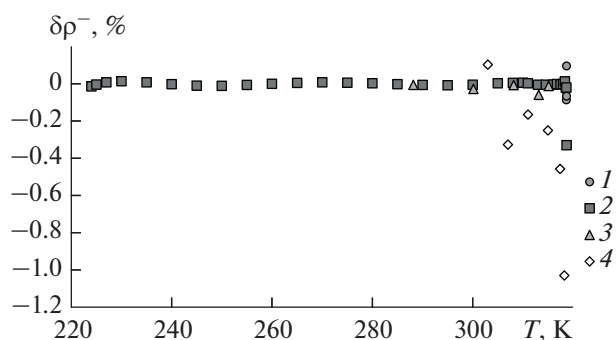


Рис. 2. Относительные отклонения плотности пара на линии насыщения $(\rho_{\text{exp}}^- - \rho_{\text{calc}}^-)/\rho_{\text{exp}}^- \times 100$, %, рассчитанные по (16), от экспериментальных данных: 1 – [4], 2 – [5], 3 – [9], 4 – [16].

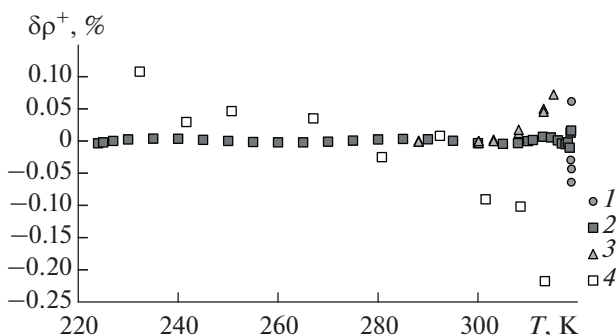


Рис. 3. Относительные отклонения плотности жидкости на линии насыщения $(\rho_{\text{exp}}^+ - \rho_{\text{calc}}^+)/\rho_{\text{exp}}^+ \times 100$, %, рассчитанные по (17), от экспериментальных данных: 1 – [4], 2 – [5], 3 – [9], 4 – [18].

варианте коэффициенты $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (24) практически совпадают со значениями $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (18), рассчитанными на основе теории РГ [3].

Данные ($d_f^{[2]}$, T), которые получены на основе (5) и моделированием экспериментальных данных [2] (линия 2 на рис. 4), выходят за пределы экспериментальной неопределенности $d_f^{[5]}$ (линии 12, 13, рис. 4) уже при значениях $|\tau| \geq 0.0004$.

Данные ($d_f^{[1]}$, T), рассчитанные на основе экспериментальных результатов ρ^- , ρ^+ , T [1], выходят за пределы экспериментальной неопределенности $d_f^{[5]}$ в асимптотической окрестности T_c (рис. 4, точки 11). Результаты [1] использованы в ряде работ, в том числе в [2, 3]. Так, в [2] приведены экспериментальные результаты [1] при $T_c = 318.707$ K, использованные при построении $d_f^{[1]}(T)$ на рис. 4. Также в [2] предложена собственная зависимость $d_f^{[2]}(T)$, показанная на рис. 4 (точки 5).

Таблица 8. Отклонения экспериментальных $d_f^{[5]}$ -данных от $d_{f,calc}$

Вариант	Источник	N	S , %	AAD, %	BIAS, %	RMS, %
I	[5]	31	0.093	0.22	-0.17	0.51
II	[5]	31	0.66	0.91	0.53	3.6

Таблица 9. Свойства SF₆ на линии фазового равновесия

Свойство	Формула	T , K		
		224	318.65	318.69
$p_s(T)$, МПа	(7)	0.23581247	3.7490167	3.7523375
$\rho^-(T)$, кг/м ³	(16)	19.913225	668.86769	692.25280
$\rho^+(T)$, кг/м ³	(17)	1842.9246	815.94870	792.42228

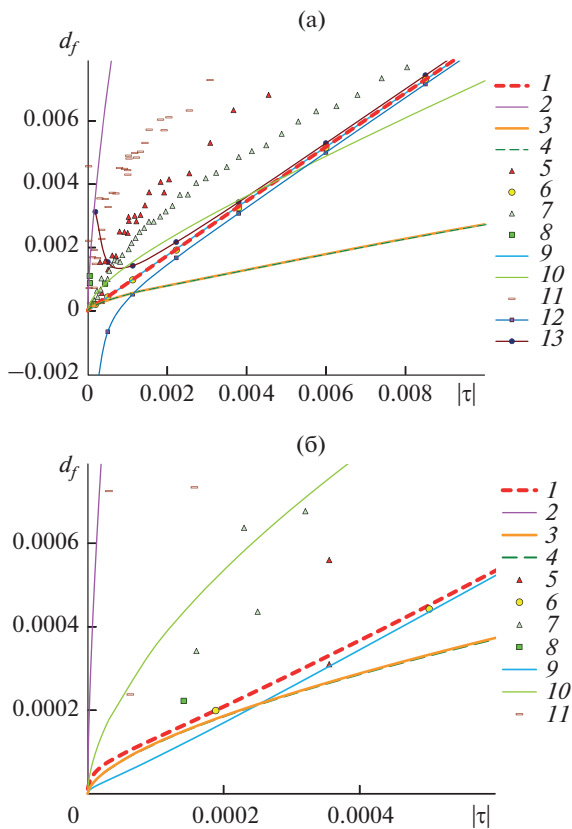


Рис. 4. Модели среднего диаметра $d_f(\tau)$: 1 – рассчитанная по (16), (17) при $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (20); 2 – (5), $D_{2\beta} = 0.88$, $D_{1-\alpha} = D_{2\beta}/(-0.14)$ и $D_\tau = D_{2\beta}/0.12$ определены в [3] моделированием экспериментальных данных [2]; 3 – (5), $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (22) определены в [3] методом ренормгруппы; 4 – (5), $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (20); 5 – на основе экспериментальных данных [2]; 6 – [5]; 7 – расчет в [1] методом РГ; 8 – расчет на основе данных [4]; 9 – (16), (17) при $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (24), аналогичных (18) [3]; 10 – (5) с коэффициентами (24); 11 – расчет на основе экспериментальных данных [1]; 12, 13 – границы экспериментальной неопределенности среднего диаметра, рассчитанного на основе экспериментальных данных [5] по (3).

Таким образом, СУ с наименьшей неопределенностью описывает не только (ρ^-, ρ^+, T) -данные [5], но и значения среднего диаметра $d_f^{[5]}$, рассчитанные на основе этих экспериментальных данных.

Система уравнений (7), (16), (17) позволяет рассчитать параметр порядка d_s в пределах экспериментальной относительной неопределенности $E_s = \pm \delta d_s^{[5]} \times 100\%$, где $\delta d_s^{[5]}$ – неопределенность, рассчитанная на основе (5) и данных [5] во всем интервале температур данных [5] (рис. 5). Заметим, что на рис. 5 приведена информация о ϵ_s и $\epsilon_d = \delta d_d^{[5]} \times 100\%$, где $\delta d_f^{[5]}$ рассчитана на основе (4) и данных [5] для всех экспериментальных данных ρ^+ и ρ^- [5] за исключением значения $\epsilon_d = -2.14\%$ при $T = 318.55$ K.

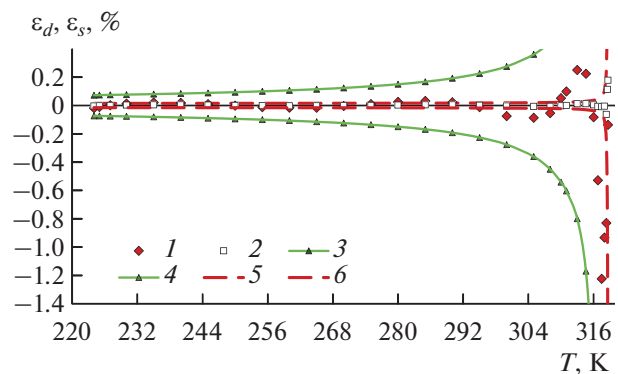


Рис. 5. Зависимости относительных неопределенностей $\epsilon_d = (d_f^{[5]} - d_{f,calc})/d_f^{[5]} \times 100$, % и $\epsilon_s = (d_s^{[5]} - d_{s,calc})/d_s^{[5]} \times 100$, % от температуры: 1 – ϵ_d ; 2 – ϵ_s ; 3, 4 – границы $E_d = \pm \delta d_f^{[5]} \times 100$, % экспериментальной неопределенности данных $d_f^{[5]}$; 5, 6 – границы $E_s = \pm \delta d_s^{[5]} \times 100$, %, $d_s^{[5]}$.

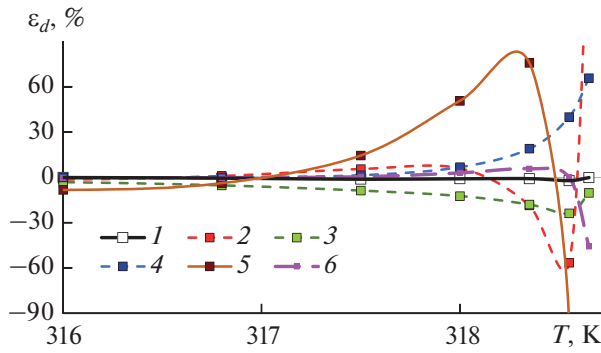


Рис. 6. Относительные отклонения $\varepsilon_d = (d_f^{[5]} - d_{f,calc})/d_f^{[5]} \times 100, \%$, значений среднего диаметра $d_f^{[5]}$, рассчитанных на основе экспериментальных данных [5], от среднего диаметра $d_{f,calc}$, рассчитанного по уравнениям различных работ: 1 – расчет по уравнениям (16), (17) при $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (20) и (18); 2 – [8]; 3 – [10]; 4 – [4]; 5 – [6]; 6 – [5].

Анализ показал, что предложенная система уравнений с существенно более высокой точностью описывает экспериментальные данные d_s и d_f [5] по сравнению с моделями линии фазового равновесия [4, 6, 8, 10, 12], в рамках которых имеет место предельный переход $d_f|_{\tau \rightarrow 0} \rightarrow D_{2\beta}\tau^{2\beta}$ (рис. 6, 7).

Авторы [5] предложили для описания своих экспериментальных данных уравнения линии упругости и уравнения паровой и жидкостной линии насыщения. Данные уравнения, в отличие от уравнений (7), (16), (17), не удовлетворяют требованиям РГ [3, 25]. В отличие от модели линии фазового равновесия данной работы, критическая температура принята авторами [5] существенно разной для линии упругости и на линии насыщения

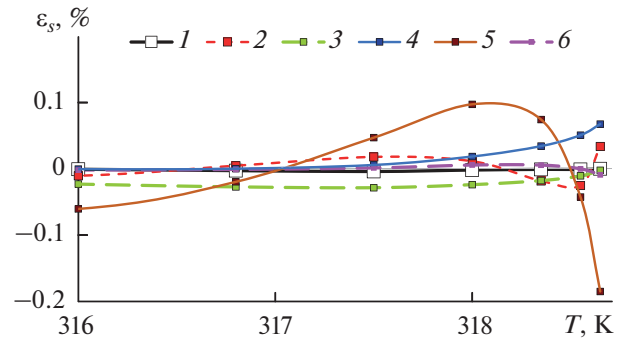


Рис. 7. Относительные отклонения $\varepsilon_s = (d_s^{[5]} - d_{s,calc})/d_s^{[5]} \times 100, \%$, значений параметра порядка $d_s^{[5]}$, рассчитанных на основе экспериментальных данных [5], от параметра порядка $d_{s,calc}$, рассчитанного по уравнениям других работ: 1 – расчет по уравнениям (16), (17) при $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ (18); 2 – [8]; 3 – [10]; 4 – [4]; 5 – [6]; 6 – [5].

(табл. 1). Из рис. 6 следует, что локальные уравнения паровой и жидкостной линий насыщения [5] с большей неопределенностью (достигающей 40%) описывают экспериментальные данные $d_f^{[5]}$, чем уравнения (16), (17). Действительно, в случае (16), (17) (вариант I) максимальное абсолютное отклонение $\max |\varepsilon_f| < 2.1\%$. В табл. 9 представлены статистические характеристики, показывающие точность описания экспериментальных данных [5] различными моделями линии насыщения. По целому ряду статистических характеристик модель линии насыщения (16), (17) превосходит по точности модели [5, 12, 26], в том числе модель линии насыщения, разработанную сотрудниками NIST [27] (табл. 10).

Таблица 10. Статистические характеристики моделей линии насыщения при описании данных [5]

Модель	Свойство	N	$S, \%$	$AAD, \%$	$BIAS, \%$	$SDV, \%$	$RMS, \%$
[5]	ρ^-	32	0.023	0.0387	-0.0101	0.128	0.126
[12]	ρ^-	32	0.016	0.0663	-0.0029	0.093	0.0912
[26]	ρ^-	32	0.0197	0.0692	-0.0187	0.11	0.11
[27]	ρ^-	32	0.0131	0.0217	0.021	0.0708	0.0728
(16), (17)	ρ^-	32	0.0099	0.015	-0.0097	0.055	0.056
[5]	ρ^+	31	0.0017	0.0027	0.0015	0.0095	0.0094
[12]	ρ^+	31	0.0049	0.0162	0.0105	0.0255	0.0272
[26]	ρ^+	31	0.00284	0.0113	-0.0015	0.0157	0.0156
[27]	ρ^+	31	0.0227	0.0343	-0.0338	0.121	0.124
(16), (17)	ρ^+	31	0.0011	0.0033	-0.0004	0.0062	0.0061

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе уравнения (16), которое структурно включает “кажущуюся” теплоту парообразования, получены (ρ^- , T)-данные SF₆, а также разработано выражение (17), описывающее (ρ^+ , T)-данные SF₆ в широком интервале температур. Выполненный анализ новых (ρ^- , ρ^+ , d_f , T)-данных показывает следующее.

1. Неопределенности $d_f^{[5]}$ -данных [5] (рис. 4а, линии 12, 13) не позволяют сделать однозначного вывода о знаке среднего диаметра d_f в асимптотической окрестности T_c (рис. 4а, линия 12).

2. Уравнения (16), (17) успешно использованы для расчета среднего диаметра и параметра порядка в широком интервале температур (рис. 5). В критической области новые расчетные (d_f , T)-данные отвечают условию $d_f > 0$ и удовлетворительно согласуются с величинами, полученными на основе (5), (6) и отвечающими РГ. Все показатели степени компонентов линии насыщения рассчитаны на основе МТ и уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

3. Сформирована система, которая содержит взаимосогласованные уравнения (7), (16), (17) и удовлетворяет требованиям МТ.

4. В пределах неопределенности экспериментальных данных СУ позволяет описать (p_s , ρ^- , ρ^+ , T)-данные [5] в диапазоне от температуры тройной точки до критической температуры.

Комплекс представленных уравнений (7), (16), (17) в силу его универсальности может быть использован при описании линии фазового равновесия не только SF₆, но и других технически важных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. P. 879.
2. 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.* 1987. V. 36. P. 599.
3. Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Cai J. Improved Renormalization Group Theory for Critical Asymmetry of Fluids // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. 124103.
4. Воробьев В.С., Устюжанин Е.Е., Очков В.Ф., Шишаков В.В., Тун Аунг Ту Ра, Рыков В.А., Рыков С.В. Исследование границы фазового перехода для C₆F₆ и SF₆ в условиях микрогравитации // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 3. С. 355.
5. Funke M., Kleinrahn 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. V. 34. P. 735.
6. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. A Model System of the Liquid Density, the Gas Density and the Pressure on the Saturation Line of SF₆ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. 012010.
7. Wagner W. New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations // *Cryogenics.* 1973. V. 13. P. 470.
8. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F. Analysis of the Saturation Line on the Basis of Clapeyron–Clausius and Gibbs–Duhem Equations // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. 012017.
9. Gilgen R., Kleinrahn R., Wagner W. Measurements of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Sulphur Hexafluoride (SF₆) in the Homogeneous Region at Temperatures from 321.15 K to 333.15 K and at Pressures up to 8 MPa and on the Coexistence Curve at Temperatures from 288.15 K to 315.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. P. 953.
10. Vorob'ev 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 Saturation Line // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. 012017.
11. Kolobaev V.A., Popov P.V., Kozlov A.D., Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Sverdlov A.V., Ustyuzhanin E.E. Methodology for Constructing the Equation of State and Thermodynamic Tables for a New Generation Refrigerant // *Meas. Tech.* 2021. V. 64. P. 109.
12. Vorobev 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. V. 1147. 012016.
13. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
14. Hurly J.J., Defibaugh D.R., Moldover M.R. Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride // *Int. J. Thermophys.* 2000. V. 21. P. 739.
15. Berg J., Wagner Z. Vapour–Liquid Equilibrium in the Sulphur Hexafluoride–*n*-pentane System at High Pressure // *Fluid Phase Equilib.* 1990. V. 54. P. 35.
16. Biswas S.N., Ten Seldam C.A. Determination of the Coexistence Curve of Sulfur Hexafluoride from Isochoric Intercepts // *Fluid Phase Equilib.* 1989. V. 47. P. 67.
17. Biswas S.N., Trappeniers N.J., Hoogland J.H.B. PVT Properties of Sulfur–Hexafluoride in the Gas–Liquid Critical Region // *Physica A.* 1984. V. 126. P. 384.
18. Mears W.H., Rosenthal E., Sinka J.V. Physical Properties and Virial Coefficients of Sulfur Hexafluoride // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 2254.
19. Clegg H.P., Rowlinson J.S., Sutton J.R. The Physical Properties of Some Fluorine Compounds and Their Solutions // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 1327.

20. *Miller H.C., Verdelli L.S., Gall J.F.* Some Physical Properties of Sulfur Hexafluoride // *Ind. Eng. Chem.* 1951. V. 43. P. 1126.
21. *Schumb W.C., Gamble E.L.* The Preparation of Sulfur Hexafluoride and Some of Its Physical Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 1930. V. 52. P. 4302.
22. *Tison J.K., Hunt E.R.* Self-diffusion, Spin-lattice Relaxation, and Density of SF₆ near the Critical Point // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 1526.
23. *Atack D., Schneider W.G.* The Coexistence Curve of Sulfur Hexafluoride in the Critical Region // *J. Phys. Chem.* 1951. V. 55. P. 532.
24. *Otto J., Thomas W.* Thermische Zustandsgrößen von Schwefelhexafluorid // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1960. Bd. 23. S. 84.
25. *Zhou Z., Cai J., Hu Y.* A Self-consistent Renormalisation Group Theory for Critical Asymmetry of One-component Fluids // *Molecular Physics.* 2022. V. 120. P. e1987541.
26. *Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L.* Scaling Models of Thermodynamic Properties on the Coexistence Curve: Problems and Some Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 6. № 8. P. 912.
27. *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. P. 33.