

# НЕКОТОРЫЕ СКЕЙЛИНГОВЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ: СТРУКТУРА И ЧИСЛЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В.С. Воробьев<sup>1</sup>, В.А. Рыков<sup>2</sup>, Е.Е. Устюжанин<sup>\*2</sup>, С.В. Рыков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>2</sup>НИУ Московский энергетический институт

\*e-mail: [evgust@gmail.com](mailto:evgust@gmail.com)

## Введение

Проблема, связанная с построением скейлинговых моделей для температурных зависимостей ряда термодинамических величин однокомпонентного флюида в окрестности критической температуры  $T_c$  на линии насыщения (плотности жидкости ( $\rho_l$ ), плотности газа ( $\rho_g$ ), параметра порядка ( $f_s$ ) перехода жидкость – пар и среднего диаметра ( $f_d$ ) пограничной кривой), является одной из основных в масштабной (скейлинговой) теории критических явлений (МТ). Анализ некоторых скейлинговых моделей дан в работе [1].

Известная скейлинговая модель Вегнера [2] представляет температурную зависимость величин  $f_s$  и  $f_d$  в окрестности критической точки следующим образом:

$$f_s = (\rho_l - \rho_g)(2\rho_c)^{-1} = B_{s0}\tau^{\beta_1} + B_{s1}\tau^{\beta_1+\Delta}, \quad (1)$$

$$f_d = (\rho_l + \rho_g)(2\rho_c)^{-1} - 1 = B_{d0}\tau^{1-\alpha_1} + B_{d1}\tau^{1-\alpha_1+\Delta} + B_{d2}\tau, \quad (2)$$

где  $\rho_c$  – критическая плотность,  $\tau = |T/T_c - 1|$  – приведенное отклонение температуры от критического значения,  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  – критические показатели,  $\Delta = 0.5$  – показатель степени первого неасимптотического члена,  $B_{si}$ ,  $B_{di}$  – коэффициенты (амплитуды), определяемые из обработки экспериментальных данных.

Выражения (1), (2) отвечают ряду требований МТ, в том числе:

- 1) для всех жидкостей показатели  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  являются универсальными с теоретическими значениями  $\alpha_1 = 0.109$ ,  $\beta_1 = 0.325$  при погрешности  $\sim 0.1\%$  [1];
- 2) показатель  $\alpha_1$  входит не только в указанные выше величины, но и в выражение для давления насыщения  $P$  и изохорной теплоемкости  $C_v$ ;
- 3) производная  $df_d/dT$  является сингулярной:  $df_d/dT \approx -B_{d0}\tau^{-\alpha_1} \rightarrow -\infty$  при  $\tau \rightarrow 0$ .

Первый шаг в моделировании температурных зависимостей величин  $\rho_g$ ,  $\rho_l$ ,  $f_s$  и  $f_d$  в окрестности критической точки был сделан Ландау [1, 3]. Им было предложено специальное разложение функции  $g$  (плотности свободной энергии окколикритического флюида) по приведенной относительной плотности  $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$  и получены следующие выражения:

$$\Delta\rho_{g,l} = \pm ((a/c)\tau^{\beta_2} + (b/(2c))\tau^{1-\alpha_2}) = \pm f_s + f_d = \pm B_{s0}\tau^{\beta_2} + B_{d0}\tau^{1-\alpha_2}, \quad (3)$$

где величина  $\Delta\rho_g$  и знак « - » относятся к газовой ветви, величина  $\Delta\rho_l$  и знак « + » – к жидкостной ветви,  $\alpha_2 = 0$  и  $\beta_2 = 0.5$  – среднеполевые критические показатели.

Выражение (3) содержит шесть параметров ( $B_{d0}, B_{s0}, \rho_c, T_c, \beta_2, \alpha_2$ ), среди которых  $B_{d0} > 0, B_{s0} > 0$  содержит универсальные показатели  $\beta_2$  и  $\alpha_2$ , включает линейный член (в силу  $\alpha_2 = 0$ ) и, в выражении для диаметра  $f_d$ , не дает скейлингового члена с показателем  $0 < \alpha < 1$ .

В нашей работе [4] показано, что выражения для величин  $f_s$  и  $f_d$  могут иметь другой вид по сравнению с (3), а именно:

$$f_s = B_{s0}\tau^{(1-\alpha_2)/2} = B_{s0}\tau^{2\beta_2} , \quad f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha_2} = B_{d0}\tau^{2\beta_2} , \quad (4)$$

где  $0 < \alpha_2 < 1$ .

Наша модель характеризуется следующим:

1) содержит только пять параметров ( $B_{d0}, B_{s0}, \rho_c, T_c, \alpha_2$ ), при этом

$$\beta_2 = (1 - \alpha_2)/2 \quad (5)$$

(в частности, если принять  $\alpha_2 = 0.11$  [2], то  $\beta_2 = 0.445$ );

2) включает сингулярный член  $B_{d0}\tau^{1-\alpha_2}$  и не содержит линейного члена;

3) коэффициенты  $B_{d0} > 0$  и  $B_{s0} > 0$ .

Аналогичные модели исследованы в большом числе работ других авторов, где приведены численные значения параметров ( $B_{d0}, B_{s0}, \rho_c, T_c, \beta, \alpha$ ) применительно к широкому классу веществ, при этом разброс экспериментальных значений показателя  $\alpha$  весьма широк. В частности, в 1990 г. Анисимов [1] сформулировал модель для воды, которая содержит показатели  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ , предложенные Вегнером [2], и параметризует величины  $f_s$  и  $f_d$  следующим образом:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta_1} + B_{s1}\tau^{\beta_1+\Delta} , \quad (6)$$

$$f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha_1} + B_{d1}\tau , \quad (7)$$

где  $B_{si}, B_{di}$  – параметры, определяемые из обработки экспериментальных данных. Указанная модель имеет удовлетворительную точность в интервале значений  $10^{-4} < \tau < 10^{-2}$ .

### **Дополнительные скейлинговые члены**

Новый подход, связывающий выражение для диаметра  $f_d$  с химическим потенциалом  $\mu$ , энтропией  $s$ , изохорной теплоемкостью  $C_v$  и давлением насыщения  $P$ , разрабатывался с 2003 по 2015 г. в немногочисленных работах, включая [5–7]. В соответствии с ним

в уравнения (2) и (7) введены дополнительные скейлинговые члены; так, в работе Анисимова [5] обсуждается следующее скейлинговое выражение для диаметра:

$$f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha_1} + B_{d1}\tau + B_{d2}\tau^{2\beta_1}. \quad (8)$$

Предполагается, что выражение (8) характеризуется следующим:

- 1) включает новый дополнительный сингулярный член  $B_{d2}\tau^{2\beta_1}$ ;
- 2) включает линейный член;
- 3) показатели  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  отвечают условию:  $2\beta_1 < 1 - \alpha_1 < 1$ ;
- 4) в качестве  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  берутся их теоретические значения ( $2\beta_1 = 0.65$ ,  $1 - \alpha_1 = 0.89$ ).

Соответственно, в достаточно узком температурном интервале  $0 < \tau < \tau_A$  второй скейлинговый член становится доминирующим, так что уравнения (6) и (8) принимают следующий простой вид:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta_1}, \quad f_d = B_{d2}\tau^{2\beta_1}. \quad (9)$$

Согласно (8) и (9), производная  $df_d/dT$  является сингулярной:  $df_d/dT \approx -\tau^{2\beta_1-1} \rightarrow \infty$  при  $\tau \rightarrow 0$ . Выражения (4) и (9) являются подобными по форме, однако показатель  $\beta_1$  входит в диаметр  $f_d$  в (9) будучи удвоенным.

Значения параметров ( $B_{d0}$ ,  $B_{d1}$ ,  $B_{d2}$ ), входящих в (8), приведены в [5] для нескольких веществ, в том числе для  $SF_6$  и  $N_2$  в интервале приведенных температур  $10^{-4} < \tau < 10^{-2}$ . В своих расчетах авторы работы [5] использовали экспериментальные данные о таких свойствах веществ на линии насыщения, как плотность, изохорная теплоемкость и давление.

Отметим, что экспериментальные значения критических показателей  $\alpha_{exp}$  и  $\beta_{exp}$ , имеющиеся в литературе для широкого круга веществ, существенно отличаются от теоретических значений  $\alpha$  и  $\beta$ , упомянутых выше; в частности, в работах [1, 4, 8, 9] приведены значения показателя  $\alpha_{exp}$ , лежащие в интервале  $0.10 < \alpha_{exp} < 0.14$ . Заметим также, что показатель  $2\beta_1 = 0.65$ , присутствующий в выражении (8), является существенно меньшим, чем показатель  $1 - \alpha = 0.89$ .

Уравнение (8) отражает современные тенденции МТ. В работе [7] Фишер ввел для упомянутого подхода термин «complete scaling». Нами ставится задача дать методическое обоснование уравнения (8) и сделать численные оценки значений его параметров ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $B_{d0}$ ,  $B_{d1}$ ,  $B_{d2}$ ) на основе обработки имеющихся экспериментальных данных.

## Корреляция диаметра $f_d$ и химических потенциалов на линии насыщения

Рассмотрим метод, объясняющий появление дополнительного сингулярного члена  $B_{d2}\tau^{2\beta_1}$  в выражениях (2), (3), (7). Для этого обратимся к дифференциальным уравнениям термодинамики для химических потенциалов,  $\mu_g$ ,  $\mu_l$  на линии насыщения в виде

$$(d\mu_l/dT) = v_l (dP/dT) - s_l, \quad (10)$$

$$(d\mu_g/dT) = v_g (dP/dT) - s_g, \quad (11)$$

где  $v_g$ ,  $v_l$ ,  $s_g$ ,  $s_l$  – удельные объемы и энтропии. Сложение выражений (10) и (11) дает

$$d\mu_g/dT + d\mu_l/dT = (v_g + v_l) (dP/dT) - (s_g + s_l). \quad (12)$$

Выполним простые преобразования для получения выражений для суммы  $\rho_g + \rho_l$  и для диаметра  $f_d$ .

На первом шаге представим сумму удельных объемов фаз в виде:

$$v_g + v_l = (\rho_g + \rho_l) / (\rho_g \rho_l). \quad (13)$$

На втором шаге, с учетом (12) и (13), запишем сумму плотностей фаз как

$$\rho_g + \rho_l = (v_g + v_l) (\rho_g \rho_l) = (d\mu_g/dT + d\mu_l/dT + s_g + s_l) (dP/dT)^{-1} (\rho_g \rho_l). \quad (14)$$

На третьем шаге с использованием формул, приведенных в [1, 8, 12], запишем величины, входящие в (14), в следующем виде:

$$dP/dT = B_{p1} (1 - B_{p0} \tau^{1-\alpha} + o(\tau)) \approx B_{p1} (1 - B_{p0} \tau^{1-\alpha})$$

(в критической точке  $(dP/dT)_c = B_{p1}$ );

$$d\mu_g/dT = B_{M1g} (1 - B_{M0g} \tau^{1-\alpha} + o(\tau)) \approx B_{M1g} (1 - B_{M0g} \tau^{1-\alpha})$$

(в критической точке  $(d\mu_g/dT)_c = B_{M1g}$ );

$$d^2\mu_g/dT^2 = B_{C1g} C_{vg}(\tau) = B_{C2g} \tau^{-\alpha};$$

$$d\mu_l/dT = B_{M1l} (1 - B_{M0l} \tau^{1-\alpha} + o(\tau)) \approx B_{M1l} (1 - B_{M0l} \tau^{1-\alpha})$$

(в критической точке  $(d\mu_l/dT)_c = B_{M1l}$ );

$$d^2\mu_l/dT^2 = B_{C1l} C_{vl}(\tau) = B_{C2l} \tau^{-\alpha};$$

$$s_g = B_{Sg} \tau^{1-\alpha} v_g + A_{s1} + A_{s2} \tau + (B_1 + B_2 \tau) v_g + o(\tau);$$

$$s_l = B_{Sl} \tau^{1-\alpha} v_l + A_{s1} + A_{s2} \tau + (B_1 + B_2 \tau) v_l + o(\tau). \quad (15)$$

## Связь между химическим потенциалом и теплоемкостью

$$d^2\mu_g/dT^2 = B_{C1g} C_{vg} = B_{C2g} \tau^{-\alpha},$$

учтенная в (15), обсуждалась в [5, 8, 9, 12].

В главном приближении примем, что

$$\rho_l = \rho_c(1 + B_{s0} \tau^\beta + B_{d0} \tau^{(1-\alpha)}) \quad \text{и} \quad \rho_g = \rho_c(1 - B_{s0} \tau + B_{d0} \tau^{(1-\alpha)}),$$

и запишем произведение  $\rho_g \rho_l$  в виде

$$\rho_g \rho_l = \rho_c^2 (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + \dots) \approx \rho_c^2 (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}). \quad (16)$$

На четвертом шаге запишем объемы  $v_l$  и  $v_g$  в виде:

$$\begin{aligned} v_l &= 1/\rho_l = 1/(\rho_c(1 + \Delta\rho_l)) = (1/\rho_c)(1 - \Delta\rho_l + \Delta\rho_l^2 + \dots) \\ &\approx (1/\rho_c)(1 - B_{s0}\tau^\beta - B_{d0}\tau^{(1-\alpha)} + B_{s0}^2\tau^{2\beta}), \\ v_g &= 1/\rho_g = 1/(\rho_c(1 + \Delta\rho_g)) = (1/\rho_c)(1 - \Delta\rho_g + \Delta\rho_g^2 + \dots) \approx \\ &\approx (1/\rho_c)(1 + B_{s0}\tau^\beta - B_{d0}\tau^{(1-\alpha)} + B_{s0}^2\tau^{2\beta}), \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\Delta\rho_l = B_{s0}\tau^\beta + B_{d0}\tau^{(1-\alpha)}$ ,  $\rho_l^2 = B_{s0}^2\tau^{2\beta} + B_{d0}^2\tau^{2(1-\alpha)} + \dots$  – компонент, полученный как квадратичный член ряда Маклорена для множителя  $1/(1 + \Delta\rho_l)$ ;

$$\Delta\rho_g = -B_{s0}\tau^\beta + B_{d0}\tau^{(1-\alpha)}, \quad \Delta\rho_g^2 = B_{s0}^2\tau^{2\beta} + B_{d0}^2\tau^{2(1-\alpha)} + \dots.$$

На пятом шаге подготовим величины, входящие в (14):

$$\begin{aligned} d\mu_g/dT (dP/dT)^{-1} (\rho_g \rho_l) &= B_{M1g} (1 - B_{M0g} \tau^{(1-\alpha)}) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_c^2; \\ (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) &= A_{Mg} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{M0g} \tau^{(1-\alpha)} + \dots) (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) = \\ &= A_{Mg} (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} \dots), \end{aligned}$$

где  $A_{Mg} = B_{M1g} B_{p1}^{-1} \rho_c^2$ ;

$$\begin{aligned} d\mu_l/dT (dP/dT)^{-1} (\rho_g \rho_l) &= B_{M1l} (1 - B_{M0l} \tau^{(1-\alpha)}) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_c^2 (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} \\ &- B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) = A_{Ml} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{M0l} \tau^{(1-\alpha)} + \dots) (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) = \\ &= A_{Ml} (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} + \dots), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $A_{Ml} = B_{M1l} B_{p1}^{-1} \rho_c^2$ .

Запишем величины  $s_g (dP/dT)^{-1} (\rho_g \rho_l)$  и  $s_l (dP/dT)^{-1} (\rho_g \rho_l)$ , выделяя константы и члены, содержащие функции  $\tau^{2\beta}$  и  $\tau^{(1-\alpha)}$ , в следующем виде:

$$\begin{aligned}
s_g(dP/dT)^{-1}(\rho_g \rho_l) &= B_{Sg} \tau^{(1-\alpha)} B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_l + \\
&+ (A_{s1} + A_{s2} \tau) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_c^2 (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) + \\
&+ (B_1 + B_2 \tau) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_l = \\
&A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 + B_1 B_{p1}^{-1} \rho_c - A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + \dots,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
s_l(dP/dT)^{-1}(\rho_g \rho_l) &= B_{Sl} \tau^{(1-\alpha)} B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_g + \\
&+ (A_{s1} + A_{s2} \tau) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_c^2 (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) + \\
&+ (B_1 + B_2 \tau) B_{p1}^{-1} (1 + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)}) \rho_g = \\
&A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 + B_1 B_{p1}^{-1} \rho_c - A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + \dots.
\end{aligned} \tag{19}$$

Используя выражения (18), (19) и удерживая члены, пропорциональные  $\tau^{2\beta}$ , находим, что

$$\begin{aligned}
\rho_g + \rho_l &= A_{Mg} (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} \dots) + \\
&+ A_{Ml} (1 + 2B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + B_{p0} \tau^{(1-\alpha)} \dots) + \\
&+ 2 (A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 + B_1 B_{p1}^{-1} \rho_c - A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 B_{s0}^2 \tau^{2\beta}) + \dots,
\end{aligned} \tag{20}$$

где коэффициенты и параметры связаны соотношением в критической точке:

$$2 \rho_c = A_{Mg} + A_{Ml} + 2 (A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 + B_1 B_{p1}^{-1} \rho_c).$$

С учетом последнего для суммы плотностей имеем

$$\begin{aligned}
\rho_g + \rho_l &= 2 \rho_c + 2 A_{Mg} B_{d0} \tau^{(1-\alpha)} - A_{Mg} B_{s0}^2 \tau^{2\beta} - A_{Ml} B_{s0}^2 \tau^{2\beta} - 2 A_{s1} B_{p1}^{-1} \rho_c^2 B_{s0}^2 \tau^{2\beta} + \dots \\
&= 2 \rho_c + 2 A_{d0} \rho_c \tau^{(1-\alpha)} + 2 A_{d2} \rho_c \tau^{2\beta} + \dots,
\end{aligned} \tag{21}$$

откуда следует окончательное выражение для  $f_d$  в следующем виде:

$$f_d = A_{d0} \tau^{(1-\alpha)} + A_{d2} \tau^{2\beta} + \dots. \tag{22}$$

Рассмотренный методический подход показывает, что можно получить выражение для диаметра  $f_d$ , которое согласуется с выражениями (4) и (9) в том смысле, что все они содержат сингулярный скейлинговый член, пропорциональный  $\tau^{2\beta}$ .

### Экспериментальная оценка значений параметров скейлинговых выражений для шестифтористой серы

Представляет интерес провести сравнительный анализ упомянутых выше скейлинговых выражений на примере экспериментальных  $(\rho_b, \rho_g, f_s, f_d)$ -данных для шестифтористой серы, которая выбрана как тестовое вещество, для которого имеются наиболее точные экспериментальные  $(\rho_b, \rho_g, f_s, f_d)$ -данные в интервале приведенных температур  $10^{-4} <$

$\tau < 0.3$  [10]. Такой анализ, в частности, предполагает экспериментальную оценку значений параметров обсуждаемых скейлинговых моделей.

На первом этапе анализа рассмотрим выражения для величин  $f_s$  и  $f_d$ , введенные в [4, 8] и состоящие из суммы скейлинговой ( $F_{scale}$ ) и регулярной ( $F_{reg}$ ) частей:

$$f_s = B_{s0}\tau^{\beta_4} + B_{s1}\tau^{\beta_4+\Delta} + B_{s2}\tau^{\beta_4+2\Delta} + B_{s3}\tau^2 + B_{s4}\tau^3, \quad (23)$$

$$f_d = B_{d0}\tau^{1-\alpha_4} + B_{d1}\tau^{1-\alpha_4+\Delta} + B_{d2}\tau^{1-\alpha_4+2\Delta} + B_{d3}\tau^2 + B_{d4}\tau^3, \quad (24)$$

где  $B_{si}, B_{di}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) – коэффициенты, относящиеся к скейлинговой части  $F_{scale}$ ,  $B_{si}, B_{di}$  ( $i = 3, 4$ ) – коэффициенты, относящиеся к регулярной части  $F_{reg}$ ,  $\alpha_4, \beta_4$  – показатели, определяемые на основе обработки экспериментальных ( $\rho_g, \rho_l, T$ )-данных.

Структура членов, входящих в скейлинговую часть  $F_{scale}$ , отвечает требованиям МТ. Уравнения (23) и (24) включают параметры ( $T_c, \rho_c, \alpha_4, \beta_4, B_{s0}, B_{d0}$ ), которые вычисляются вместе с коэффициентами ( $B_{si}, B_{di}$ ) на основе экспериментальных ( $\rho_g, \rho_l, T$ )-данных с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (НМНК) [4, 8]. Отметим, что в уравнении (24) отсутствует линейный член в соответствии с выражением (4). Уравнение (24) обсуждалось в работе [9]. В табл. 1 представлены значения параметров, входящих в выражения (23) и (24), полученных нами для SF<sub>6</sub> на основании обработки экспериментальных ( $\rho_g, \rho_l, T$ )-данных из работы [10].

Таблица 1

**Значения параметров выражений (23) и (24) для SF<sub>6</sub>**

$\rho_c, \text{кг}/\text{м}^3$	$T_c, \text{K}$	$\alpha_4,$	$\beta_4$	$B_{s0}$	$B_{s1}$	$B_{s2}$
742.255	318.709	0.1099	0.3474	1.9575	- 0.024777	0.142317
$B_{s3}$	$B_{s4}$	$B_{d0}$	$B_{d1}$	$B_{d2}$	$B_{d3}$	$B_{d4}$
- 1.324779	1.60129	0.4695	0.597385	0.85706	- 1.250538	0.334847

В соответствии с НМНК начальное приближение для параметров ( $T_c, \rho_c, \alpha_4, \beta_4, B_{s0}, B_{d0}$ ) выбиралось по литературным данным. Кроме того, принималось, что  $\alpha_4 = 1 - 2\beta_1 = 0.35$  (в соответствии с подходом, предложенным в [5]) и  $\beta_4 = \beta_1 = 0.325$ . С помощью выражений (23) и (24) можно аппроксимировать наиболее точные ( $\rho_g, \rho_l, T$ )-данные работы [10], охватывающие интервал приведенных температур  $10^{-4} < \tau < 0.3$ , с малым среднеквадратичным отклонением  $S = 0.34\%$ , которое определяется по отклонениям экспериментальных ( $\rho_g, \rho_l, T$ )-значений от кривых, соответствующих выражениям (23) и (24).

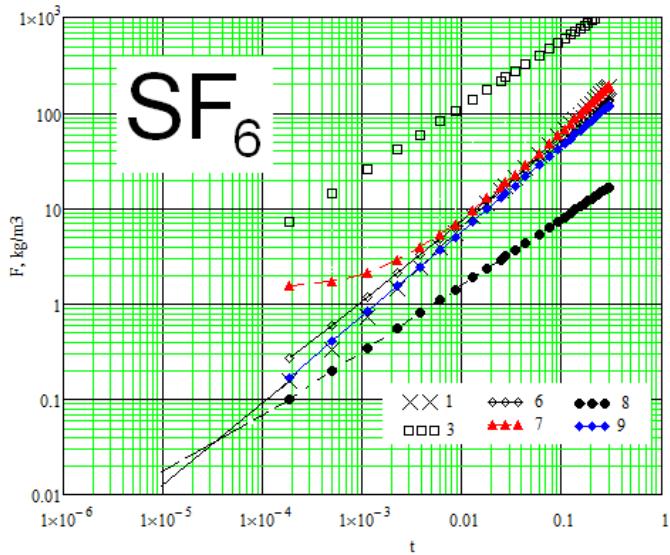


Рис 1. Функция  $F$ : 1 – функция  $F_{exp}$ , построенная по экспериментальным данным работы [10]; 3 – вклад члена  $B_{s0}^2 \tau^{2\beta_4} \rho_c$ ; 6 – вклад суммы членов  $B_{dexp} \tau^{2\beta_4} \rho_c + B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} \rho_c$ ; 7 – граница  $F_{high}$ ; 8 – вклад члена  $B_{dexp} \tau^{2\beta_4} \rho_c$ ; 9 – вклад члена  $B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} \rho_c$

На втором этапе анализа введем вспомогательную размерную функцию

$$F = (\rho_g + \rho_l)/2 - \rho_c = \rho_c f_d = F_\alpha + F_\beta + \dots, \quad (25)$$

где  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  – скейлинговые слагаемые, содержащие показатели  $\alpha$  и  $\beta$ ; например,  $F_\alpha = B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} \rho_c$  – член, соответствующий первому слагаемому выражения (24).

Анализ показывает, что функция  $F$ , построенная с помощью выражения (24), удовлетворительно согласуется со значениями  $F_{exp}$  (символы 1 на рисунке), рассчитанными по экспериментальным  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данным работы [10], и имеет погрешность  $\delta F_{exp} \approx 2 \delta \rho_{exp}$ , где  $\delta \rho_{exp}$  – погрешность экспериментальных данных работы [10]. Отклонения функции  $F$  от  $F_{exp}$  находятся в пределах  $\delta \rho = \pm 1.4 \text{ кг}/\text{м}^3$  в интервале приведенных температур  $10^{-4} < \tau < 0.3$ . Удовлетворительное (в пределах приведенной выше величины  $\delta F_{exp}$ ) согласие функции  $F$  с экспериментальными значениями  $F_{exp}$  позволяет сделать вывод, что диаметр  $f_d$ , определяемый выражением (24), имеет малую погрешность.

На рисунке также показаны:

- а) верхняя граница разброса значений  $F_{high} = F_{exp} + \delta \rho$  (символы 7);
- б) значения вклада  $F_\alpha = B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} \rho_c$  (символы 9), отвечающего выражению (24);
- в) значения вклада  $F_\beta = B_{s0}^2 \tau^{2\beta} \rho_c$  (символы 3) в соответствии с рекомендацией [5].

Из рисунка следует:

- 1) функция  $F_\alpha$  совпадает со значениями  $F_{exp}$  в интервале  $10^{-4} < \tau < 0.01$ ;

- 2) функция  $F_\beta$  существенно превышает функцию  $F_\alpha$  в интервале  $10^{-4} < \tau < 0.3$ ;
- 3) член  $B_{s0}^2 \tau^{2\beta_4}$  не может быть включен в уравнение (24) вместе с членом  $B_{d0} \tau^{1-\alpha_4}$ ,

поскольку эта сумма превышает  $f_d$  в несколько раз.

Экспериментальные значения  $F_{\text{exp}}$  предоставляют возможность для эмпирического определения вклада члена  $F_{\beta \text{ exp}}$ , которым можно дополнить член  $F_\alpha$  для нахождения оптимального расчетного значения  $F_{opt} = F_\alpha + F_{\beta \text{ exp}}$ . Нами взята функция  $F_{\beta \text{ exp}} = B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4} \rho_c$  (символы 8), такая, что:

$$\text{I)} B_{d \text{ exp}} = 0.0518;$$

II) сумма  $B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4} \rho_c + B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} \rho_c$ , представляющая собой функцию  $F_{opt}$  (символы 6), располагается между функцией  $F_{\text{exp}}$  и границей  $F_{high}$ ;

III) вклад  $F_{\beta \text{ exp}}$  (символы 8) пересекается с вкладом  $F_\alpha$  (символы 9) при  $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ ; при меньших значениях  $\tau$  вклад  $F_{\beta \text{ exp}}$  становится лидирующим по сравнению с вкладом  $F_\alpha$ , так что

$$f_d \approx B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4} \quad \text{и} \quad df_d/d\tau \approx B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4 - 1} \rightarrow \infty \text{ при } \tau \rightarrow 0.$$

Отметим, во-первых, что функция  $F_{opt}$  лежит выше значений  $F_\alpha$  при  $10^{-4} < \tau < 0.01$ , но не выходит за пределы заявленной выше погрешности  $\delta\rho = \pm 1.4 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Во вторых, количественная характеристика функции  $F_{opt}$  представлена значениями, рассчитанными в тестовой точке  $\tau = 0.008498$  ( $F_{opt} = 6.4022 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $F_\alpha = B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} = 5.002 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $F_\beta = B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4} \rho_c = 1.40 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $F_{\text{exp}} = 5.4275 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\rho_l = 1025 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\rho_g = 470.825 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $T = 316.00 \text{ К}$ ), при этом отклонение  $F_{opt}$  от значений  $F_{\text{exp}}$  не превышает  $\pm 1.4 \text{ кг}/\text{м}^3$ . В третьих, сравнение уравнений с экспериментом показывает следующее:

- а) функция  $F_{\text{exp}}$ , относящаяся к экспериментальным  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данным работы [11], расположена систематически выше функции  $F_{\text{exp}}$ , относящейся к  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данным работы [10]; в частности, это отклонение составляет  $1.1 \text{ кг}/\text{м}^3$  при значении  $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ ;
- б)  $F_{\text{exp}} = 0.35 \text{ кг}/\text{м}^3$  для данных, относящихся к работе [10];
- в)  $F_{\text{exp}} = 1.45 \text{ кг}/\text{м}^3$  для данных, относящихся к работе [11];
- г)  $F = 1.30 \text{ кг}/\text{м}^3$  для данных, относящихся к уравнению (8);
- д) удовлетворительное согласование функции  $F_{opt}$  и функции  $F_{\text{exp}}$  позволяет допустить, что диаметр  $f_{d opt}$  имеет форму

$$f_{d opt} = B_{d0} \tau^{1-\alpha_4} + B_{d \text{ exp}} \tau^{2\beta_4}, \quad (26)$$

где  $B_{d0}$  и  $B_{d\exp}$  – коэффициенты, определяемые на основании экспериментальных данных по значению плотностей фаз на линии насыщения.

Нами также рассмотрен вклад эмпирического члена  $F_{\beta \exp}$ , которым можно дополнить член  $F_a$  и получить расчетное значение функции  $F_{opt}$ . Рассмотрен член  $F_{\beta \exp} = -B_{d\exp}\tau^{2\beta_4}\rho_c$ , который соответствует следующим условиям: функция  $F_{opt} = -B_{d\exp}\tau^{2\beta_4}\rho_c + B_{d0}\tau^{1-\alpha_4}\rho_c$  располагается между функцией  $F_{\exp}$  и границей  $F_{low} = F_{\exp} - \delta\rho$ . При  $\tau_A = 3 \cdot 10^{-5}$  выполняются равенства  $|F_{\beta \exp}| = F_a$  и  $F_{opt} = 0$ . При  $0 < \tau < \tau_A$  функция  $F_{opt}$  является отрицательной и выполняются условия:  $f_d \approx -B_{d\exp}\tau^{2\beta_4}$  и  $df_d/d\tau \approx B_{d\exp}\tau^{2\beta_4-1} \rightarrow \infty$  при  $\tau \rightarrow 0$  (ср. условие III).

Сделанные нами оценки показали:

- 1) экспериментальные  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данные работы [11], которые использовались как исходные в работе [5] и к которым адаптированы коэффициенты выражения (8) для SF<sub>6</sub>, имеют существенно большую (примерно на порядок) погрешность, чем погрешность  $\delta\rho_{\exp}$ , относящаяся к экспериментальным  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данным работы [10];
- 2) значения  $f_d$ , полученные на основе экспериментальных  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данных работы [11], систематически отклоняются от значений  $f_d$ , относящихся к  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данным работы [10]; эта причина приводит к низкой точности модели (8) для SF<sub>6</sub>.

## Заключение

Предложенный метод позволил получить выражение для среднего диаметра  $f_{d\,opt}$ , которое содержит скейлинговый член  $B_{d\exp}\tau^{2\beta_4}$ . С использованием экспериментальных  $(\rho_g, \rho_l, T)$ -данных работы [10] для SF<sub>6</sub> сделаны численные оценки значений параметров ( $\alpha, \beta, B_{d0}, B_{d1}, B_{d\exp}$ ), входящих в выражение (26).

Из проведенного анализа следует, что выражения (23) и (26) обеспечивают удовлетворительное согласие расчетных значений  $\rho_g$  и  $\rho_l$  с соответствующими экспериментальными данными в интервале приведенных температур  $10^{-4} < \tau < 10^{-2}$ .

Сравнение выражений (4), (8) и (26) приводит к следующим выводам:

- 1) коэффициент  $B_{d\,opt}$  совпадает по знаку с коэффициентом  $B_{d2}$  выражения (8), показатели ( $\alpha_4, \beta_4$ ) совпадают с показателями ( $\alpha_1, \beta_1$ ) с погрешностью 1–3%;
- 2) коэффициент  $B_{d0}$  выражения (26) является положительным, т.е. совпадает по знаку с коэффициентом  $B_{d0}$  выражения (4), тогда как коэффициент  $B_{d0}$  выражения (8) является отрицательным, т.е. противоположен по знаку коэффициенту  $B_{d0}$  выражения (4).

Выражение (26) обладает тем же важным свойством, что и выражения (8) и (23), а именно производная  $df_d/dT$  является сингулярной:  $df_d/dT \approx B_{d\exp} \tau^{2\beta_4-1} \rightarrow \infty$  при  $\tau \rightarrow 0$ .

Полученные нами результаты объясняют, почему скейлинговый член с показателем  $2\beta_1 \approx 0.65$  в выражении (8) не был определен ни в одной из работ, в которых показатели, входящие в выражение для диаметра  $f_d$ , определялись из обработки экспериментальных данных. Наш анализ показывает, что член  $B_{d\exp} \tau^{2\beta_4}$  является исчезающе малым по сравнению с членом  $B_{d0} \tau^{1-\alpha_4}$  в экспериментально достижимом интервале приведенных температур  $10^{-4} < \tau < 10^{-2}$ . В указанном интервале в известных скейлинговых выражениях для диаметра  $f_d$  выживает лишь член  $B_{d0} \tau^{1-\alpha_4}$ , при этом значения показателя  $(1 - \alpha_4)$ , найденные из обработки экспериментальных данных для очень большого числа веществ, лежат в интервале 0.85–0.90, т.е. существенно превышают значение показателя  $2\beta_1 = 0.65$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов М.А. и др. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоиздат, 1990. – 193 с.
2. Wegner F.J. Corrections to scaling laws // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – P. 4529–4536.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, Физматлит, 1995. – 606 с.
4. Ustjuzhanin E.E., Reutov B.F., Utenkov V.F., Rykov V.A. Soft matter under exogenic impact // NATO Science Ser. II (eds S. Rzoska, V. Mazur). Springer. 2007. – V. 242. – P. 325.
5. Anisimov M.A., Wang J. Nature of vapor – liquid asymmetry in fluid criticality // Phys. Rev. E. – 2007. – V. 75. – P. 051107.
6. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The wide-range method to construct the entire coexistence liquid – gas curve and to determine the critical parameters of metals // J. Phys. Chem. B. – 2015. – V. 119. – P. 11825–11832.
7. Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 67. – P. 061506.
8. 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 // Вестн. МЭИ. – 2011. – № 6. – С. 167–179.

9. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. Об асимптотическом поведении термодинамических функций воды // Термофизика высоких температур. – 1995. – №4. – С. 546–552.
10. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W.J. Measurement and correlation of the  $(p, \rho, T)$ -relation of sulphur hexafluoride ( $SF_6$ ). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermodynamics. –2001. – V. 34. – P. 735–754.
11. Weiner J., Langley K.H., Ford N.C. Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter // Phys. Rev. Lett. – 1974. – V. 432. – P. 879–881.
12. Рыков В.А., Рыков С.В., Устюжанин Е.Е. Корреляция криволинейного диаметра и химических потенциалов на линии насыщения // Науч.-техн. вестн. Поволжья. – 2015. – № 6. – С. 27–29.