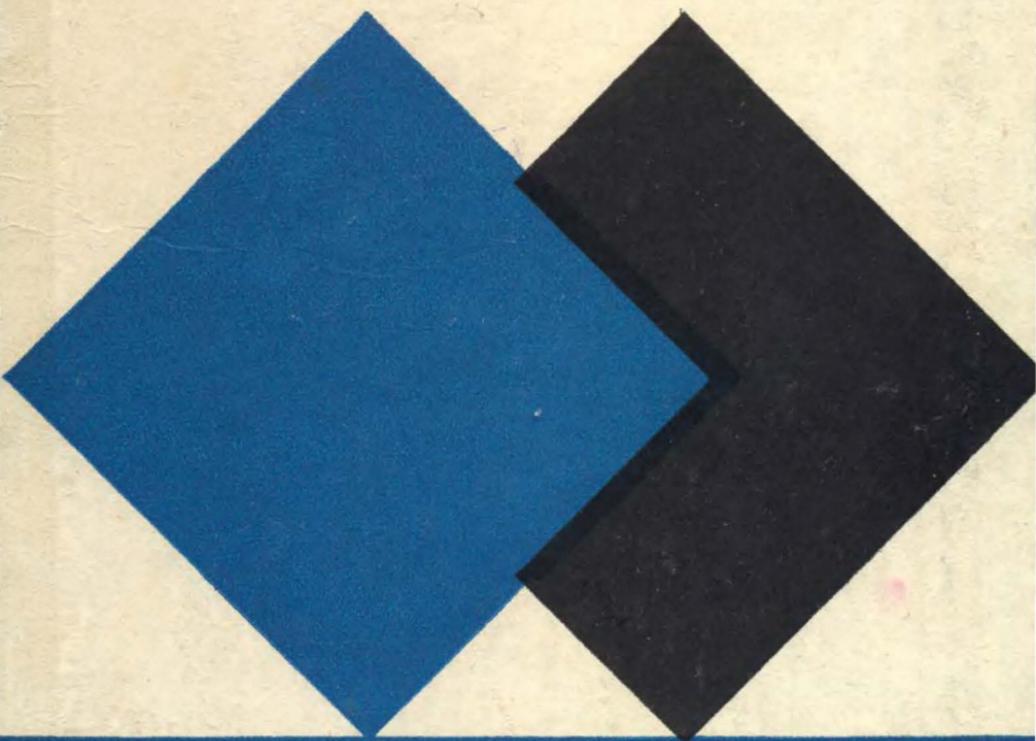


Л. П. ФИЛИППОВ

ПОДОБИЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ



Л. П. ФИЛИППОВ

ПОДОБИЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

*(ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ)*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1978

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:
проф. А. А. Предводителев,
проф. М. И. Шапаронов

Филиппов Л. П.

Подобие свойств веществ. М., Изд-во Моск. ун-та,
1978.

256 с., 79 ил. Библиогр. 329 назв.

Монография посвящена способам описания свойств газов, жидкостей и твердых тел, основанным на безразмерных соотношениях, являющихся обобщением и расширением закона соответственных состояний. Наиболее значительная часть книги посвящена свойствам жидкостей. Книга содержит большое количество оригинального материала. В ней излагаются новые специфические приемы и методы описания, рассматриваются закономерности, свойственные широким классам веществ. В результате анализа большого экспериментального материала рекомендованы 40 методов расчета свойств на основе минимальной эмпирической информации; большинство методов не требует априорного знания критических параметров. В книге рассматриваются: давление паров жидкости, плотность жидкости и пара на линии насыщения, теплота испарения, сжимаемость жидкости и газа, термическое уравнение состояний сжатого газа и плотной жидкости в широком диапазоне состояний, теплоемкость жидкости, термические и калорические свойства твердой фазы. Отдельная часть монографии посвящена явлениям переноса в газах и жидкостях. Большое место уделено вопросу о свойствах жидких металлов. Обращается внимание на соответствие феноменологического и молекулярно-кинетического аспектов. В заключении рассмотрены пути дальнейшего развития исследований в данном направлении.

Ф $\frac{20406-061}{077(02)-78}$ 111-77

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 4 |
| Глава I. Общие вопросы | 6 |
| § 1. Основы теории подобия. Закон соответственных состояний | 6 |
| § 2. Обобщение закона соответственных состояний | 15 |
| § 3. Термодинамическое подобие с точки зрения молекулярно-кинетической теории | 22 |
| § 4. Методы теории термодинамического подобия | 37 |
| Глава II. Термодинамические свойства | 58 |
| § 5. Давление насыщенных паров | 58 |
| § 6. Плотность жидкости и пара на линии насыщения | 80 |
| § 7. Сжимаемость жидкостей, $P-V-T$ -соотношения и другие термодинамические свойства плотных жидкостей | 107 |
| § 8. $P-V-T$ -соотношения сжатых газов и жидкостей | 134 |
| § 9. Теплоемкость, отношение c_p/c_v , параметр Грюнайзена жидкостей | 162 |
| § 10. Термодинамические свойства ассоциированных жидкостей | 175 |
| § 11. Термодинамические свойства твердых тел | 178 |
| Глава III. Кинетические свойства | 192 |
| § 12. Явления переноса в разреженных газах | 192 |
| § 13. Вязкость жидкости на линии насыщения | 203 |
| § 14. Вязкость сжатых газов и жидкостей | 218 |
| § 15. Теплопроводность жидкостей и сжатых газов | 223 |
| § 16. Самодиффузия в жидкостях и сжатых газах | 230 |
| § 17. Заключение | 239 |
| Литература | 247 |

Изучение свойств веществ составляет неотъемлемую часть исследований строения материи. Знание свойств веществ совершенно необходимо и с практической точки зрения. Можно решительно утверждать, что нет и не может быть области техники, которая не нуждалась бы в знании свойств большого количества материалов и веществ. Запросы техники увеличиваются с каждым днем в связи с появлением новых материалов, возрастают и требования к качеству данных. Идеальным решением проблемы было бы создание всеобъемлющей теории, которая проложила бы путь к получению широкого ассортимента материалов и веществ с заранее заданными свойствами.

Однако в настоящее время мы еще очень далеки от такой возможности. Современная физика лишь в малом числе частных случаев позволяет предвычислять свойства веществ. Для подавляющего большинства свойств подавляющего большинства материалов и веществ основным источником информации является эксперимент. Количество информации тем самым лавинообразно возрастает. Ориентироваться в этой информации и использовать ее становится все труднее. Дорогой и малозффективный процесс чисто эмпирического изучения свойств не может увеличиваться беспредельно. Разрыв между потребностями науки и техники и возможностями их удовлетворения все больше увеличивается. Возникает необходимость противопоставить существующему пути иной, более продуктивный путь, который бы сочетал в себе прагматичность эмпирического изучения с целеустремленностью и организующим началом теоретических исследований. Такой путь открывает использование методов теории подобия.

Задачей теории подобия является разработка и применение общих и конкретных методов распространения информации, полученной для определенного числа объектов, на большее их многообразие. Таким образом, использование теории подобия позволяет уменьшить количество информации, потребное для тех или иных практических целей, увеличивает значимость и эффективность использования имеющейся информации. Методы теории подобия дают возможность наиболее рациональным способом систематизировать и обобщать результаты экспериментальных исследований. Не случайно теория подобия получила широкое признание и распространение в механике, особенно в гидроаэродинамике, в теории теплообмена и в ряде других областей техники, где она используется как основа для изучения процессов, аналитическое описание которых оказывается слишком сложным [1, 2]. В этой книге рассматривается иной аспект применения теории подобия, так называемая теория термодинамического подобия, т. е. применение теории подобия для описания свойств, а не процессов. Методы теории термодинамического подобия оказались очень плодотворными при описании равновесных свойств газов и жидкостей (развитие учения о соответственных состояниях), а также неравновесных, кинетических характеристик.

Есть, однако, все основания утверждать, что теория термодинамического подобия не только не исчерпала себя, но даже еще не оценена должным образом. Теория термодинамического подобия может быть с успехом применена для описания и анализа гораздо более широкого числа свойств и состояний

вещества. Будучи чисто феноменологической теорией, она в то же время обладает тем исключительно ценным качеством, что без труда может следовать за молекулярно-кинетической расшифровкой явлений в тех областях, где эта расшифровка оказывается возможной, и в ряде случаев играет роль хорошего посредника при выявлении взаимосвязи между свойствами веществ и свойствами молекул. Это качество теории термодинамического подобия увеличивает ее познавательную, эвристическую роль, делает ее ценной и важной не только для практических, но и для чисто научных целей.

Настоящая книга представляет собой первую попытку систематизировать и обобщить опыт использования теории термодинамического подобия как в общем, так и в частных ее аспектах.

Автор считал своей задачей дать представление об основах теории термодинамического подобия как части общей теории подобия, обсудить роль и место молекулярно-кинетического аспекта теории термодинамического подобия, познакомить читателей с основными приемами и методами, продемонстрировать закономерности, обнаруживаемые на пути практического использования теории термодинамического подобия.

Большое место в книге уделено описанию конкретных методов расчета свойств жидкостей и газов на основе минимальной эмпирической информации.

При изложении этого материала автор использовал результаты своих многолетних исследований, дополнив их и рядом новых обобщений и выводов. Оригинальный материал составляет большую часть книги.

Глава I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

§ 1. Основы теории подобия. Закон соответственных состояний

В этом параграфе мы кратко рассмотрим основные положения общей теории подобия и конкретизируем их применительно к вопросам термодинамического подобия.

Как уже отмечалось в предисловии, теория подобия представляет собой аппарат, позволяющий распространять сведения об определенной совокупности объектов на более широкое многообразие их. Возможность такой «экстраполяции» информации основана на преобразовании переменных, описывающих объекты исследования к новым, безразмерным величинам, связь которых относится к более широкой категории соотношений, обладает большей общностью. Можно сказать, что теория подобия основывается на выявлении специфических масштабов (в широком смысле этого слова) изучаемых явлений, масштабов, являющихся характерными именно для них и поэтому позволяющих выразить изучаемые соотношения наиболее ясным, полным и общим образом. С этой точки зрения теория подобия включает в себя как неразрывную часть теорию размерности и может рассматриваться как *метод обобщенных переменных* [2].

Рассмотрим понятие *подобия*. Широко известно понятие *геометрического подобия*. Геометрические фигуры являются подобными, если одна из них может быть преобразована в другую путем изменения масштаба (см., например, рис. 1.1). При этом координаты каждой точки одной фигуры преобразуются в координаты точки другой фигуры с помощью соотношений

$$x' = cx, y' = cy, z' = cz, \quad (1.1)$$

где c — *множитель подобия*, характеризующий изменение масштаба при переходе от одной фигуры к другой, подобной ей. Точки с координатами (x', y', z') и (x, y, z) , связанные соотношением (1.1), *преобразованием подобия*, называются *сходственными точками* геометрически подобных образов. Ясно, что сходственными точками являются, в частности, вершины многоугольников на рис. 1.1, точки A' и A .

От понятия геометрического подобия перейдем к понятию *подобия полей*. Пусть в каждой точке геометрически подобных фигур задано значение величины φ , т. е. имеется поле $\varphi(x, y, z)$ (это

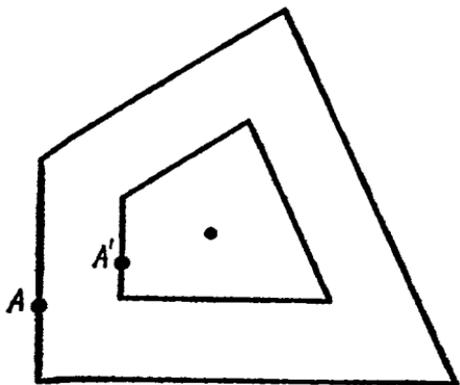


Рис. 1.1. — К понятию геометрического подобия



Рис. 1.2. — К понятию подобия' полей. Поля скоростей в двух сечениях круглых труб при пуазейлевом течении

может быть, например, поле температуры, концентрации, потенциала и т. п.). Два физических поля будем считать подобными, если их величины связаны соотношением

$$\varphi'(x', y', z) = c_\varphi \varphi(x, y, z) \quad (1.2)$$

для всех сходственных точек (x', y', z) и (x, y, z) . Множитель подобия c_φ при этом, вообще говоря, не равен c в (1.1). Пример двух подобных полей изображен на рис. 1.2 (поля скоростей в двух сечениях круглых труб при пуазейлевом течении).

От понятия подобия полей можно перейти к понятию *подобия процессов*, если определить *сходственные моменты времени* соотношением

$$\tau' = c_\tau \tau. \quad (1.3)$$

Два процесса считаются подобными, если поля этих величин подобны в сходственные моменты времени, т. е. если

$$\varphi'(x', y', z', \tau') = c_\varphi \varphi(x, y, z, \tau) \quad (1.4)$$

для x', y', z', τ' и x, y, z, τ , связанных соотношениями (1.1) и (1.3). Ясно, что понятие подобия может быть распространено и на случай процессов, описываемых не одним, а многими полями, полями величин $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ и т. д. При этом в основе определения подобия будут соотношения типа (1.4) для всех величин $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$.

измерений переменных x . Различие заключается в том, что преобразование подобия является материальным (физическим) преобразованием, в то время как преобразование масштабов — формальным (метрическим). Отмеченная аналогия является проявлением упоминавшегося единства теории подобия и теории размерностей.

Перейдем к изложению основных положений теории подобия. Это изложение будет носить краткий, конспективный характер. Для желающих ознакомиться с подробными выводами соответствующих теорем и с относящимися к ним деталями можно рекомендовать литературу [1—9].

Для формулировки 1-го положения теории подобия (или, как иногда его называют, 1-й теоремы подобия) используют понятие *размерности* величин. Понятие размерности подразумевает разделение единиц измерения величин на две категории: *первичные*, или *основные*, и *производные*, или *вторичные*. При этом *размерностью* производных величин называется правило образования производных единиц из основных. Известно, что разделение единиц измерения на основные и производные носит не абсолютный характер. Выбор основных единиц диктуется в первую очередь соображениями удобства.

В качестве основных единиц используются те, для которых удобно изготовить и воспроизвести эталоны, и с помощью которых можно достаточно просто выразить важнейшие производные единицы. Менее известно, что не только сами первичные единицы, но и их число могут быть выбраны произвольно. Допустимо увеличение числа основных единиц измерений, однако введение каждой новой единицы приводит к появлению в законах, описывающих связи рассматриваемых величин, новой размерной постоянной. Возможно и уменьшение числа основных единиц измерений за счет известных размерных постоянных. Так, в частности, можно поступить с температурой. Температуру можно выражать не в градусах, как принято, а в механических единицах, в единицах энергии. При этом в формулах, где фигурирует температура, вместо размерной газовой постоянной R или постоянной Больцмана k будут стоять просто безразмерные числовые коэффициенты.

Перейдем к разъяснению смысла 1-го положения теории подобия. Рассмотрим всю совокупность величин y_i , описывающих рассматриваемый объект. В их числе должны быть как независимые, так и зависимые переменные, а также параметры, существенные при описании объекта.

Учитывая важность участия размерных констант в формулах размерностей, в число этих величин должны быть включены и размерные постоянные. Пусть первые n из величин y являются величинами первичной размерности. Тогда размерность каждой из величин y_i для $i > n$ может быть выражена формулами

$$[y_i] = [y_1]^{m_1} [y_2]^{m_2} \dots [y_n]^{m_n}. \quad (1.10)$$

Составим безразмерные комбинации величин вида

$$\Pi_i = \frac{y_i}{y_1^{m_1} y_2^{m_2} \dots y_n^{m_n}}, \quad (1.11)$$

Первое положение теории подобия заключается в утверждении об одинаковости комплексов (1.11) для значений y , связанных соотношениями (1.9), об инвариантности величин Π_i относительно преобразований подобия

$$\Pi'_i = \Pi_i, \quad (1.12)$$

$$\frac{y'_i}{y_1'^{m_1} y_2'^{m_2} \dots y_n'^{m_n}} = \frac{y_i}{y_1^{m_1} y_2^{m_2} \dots y_n^{m_n}}. \quad (1.13)$$

В соответствии с этим безразмерные величины Π_i носят название *инвариантов подобия*, или *критериев подобия*.

Среди инвариантов подобия можно различать *комплексы*, комбинации нескольких величин y , и *симплексы*, отношения двух величин одинаковой размерности:

$$\Pi_i = \frac{y_i}{Y_i}. \quad (1.14)$$

Инвариантность комплексов Π_i накладывает вполне определенные условия на множители подобия c_i . Из (1.13) следует, что величины c_i должны быть связаны соотношением

$$\frac{c_i}{c_1^{m_1} c_2^{m_2} \dots c_n^{m_n}} = 1. \quad (1.15)$$

Это так называемые *обуславливающие соотношения*. Из их существования вытекает, в частности, что множители подобия для величин одинаковой размерности должны быть одинаковыми.

Поясним логику 1-го положения теории подобия. В основе требования (1.13) лежит требование теории размерностей, которое удачно названо Бриджменом требованием «абсолютного значения относительного количества». Согласно этому требованию отношение двух вторичных величин не должно меняться при изменении масштабов первичных единиц. Это требование эквивалентно требованию «гомогенности» функциональных связей вторичных и первичных величин, инвариантности их относительно линейных преобразований, которые можно считать как физическими, так и материальными. В связи с этим 1-е положение теории подобия в форме (1.13) можно рассматривать как условие, накладываемое на преобразования (1.9), как *необходимое условие подобия*. С формальной стороны это требование полностью эквивалентно требованию существования обуславливающих соотношений, ибо из (1.15) и (1.9) вытекает (1.13), так же как из (1.13) и (1.9) вытекает (1.15).

Рассмотрим далее 2-е положение теории подобия (2-ю теорему или так называемую π -теорему Букингема). Если 1-е положение рассматривало связь между значениями комплексов для сходственных значений переменных, то 2-е положение рассматривает картину изменения комплексов при изменении значений переменных, касается формы взаимосвязи комплексов.

Согласно 2-му положению *вид* безразмерных соотношений, описывающих подобные объекты, должен быть тождественным. Функциональные зависимости

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2 \dots \Pi_k) = 0 \quad (1.16)$$

должны быть тождественными для группы подобных объектов. Безразмерное описание подобных явлений, процессов, образов и т. п. должно быть одинаковым. Функциональные соотношения между N размерными величинами, различные для разных объектов, сводятся к единым для группы объектов соотношениям от $N - k$ безразмерных переменных (где k — число величин с независимыми размерностями). В этом — основная польза применения теории подобия: уменьшение числа переменных, нахождение соотношений, справедливых не для единичных объектов, а для группы подобных.

Среди комплексов, фигурирующих в общем виде функциональной связи, следует выделить комплексы, образованные только размерными константами и характеристическими параметрами, так называемые *инвариантные* (адромные) *комплексы*, комплексы, не содержащие переменных величин. Согласно 1-му положению теории подобия эти комплексы должны быть одинаковыми для каждого из подобных объектов. Их постоянно — необходимое условие подобия. Участие инвариантных комплексов в соотношениях (1.16) для группы подобных объектов является, по сути дела, формальным. В (1.16) их можно было бы и не включать. Тем не менее очень часто имеет вполне определенный смысл не только вводить их в вид исследуемой функциональной связи, но и подчеркивать их участие в нем. Действительно, пусть в (1.16) фигурируют наряду с переменными комплексами еще и инвариантные безразмерные величины A, B, \dots, C (мы сознательно вводим здесь для них отличные обозначения)

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_m, A, B, \dots, C) = 0. \quad (1.17)$$

Определенной группе подобных объектов соответствуют конкретные числа A, B, \dots, C . Другой группе подобных объектов будут соответствовать числа A', B', \dots, C' , третьей A'', B'', \dots, C'' и т. д. Переход от одних значений этих комплексов к другим будет соответствовать переходу от одной группы подобных явлений к другой, а участие комплексов A, B, \dots, C в (1.17) означает возможность описания еще более широкого многообразия объектов по сравнению с группой подобных — описание непрерывного или дискретного множества групп подобных явлений. Задание числового значения комплексов A, B, \dots, C определяет принадлежность объ-

екта к той или иной группе из множества подобных. Нонвариантные комплексы A, B, \dots, C поэтому называются *определяющими критериями подобия*.

Формулировка 2-го положения теории подобия в том виде, как она дана выше, имеет смысл *необходимого* условия, следствия для объектов, связанных условиями подобия. Возможна обратная формулировка, формулировка *достаточных условий подобия*: если группа объектов описывается тождественными безразмерными соотношениями, то это группа подобных объектов — объектов, переменные которых связаны группой линейных преобразований.

Более сложным является вопрос о достаточных условиях подобия для случая, когда конкретный вид связи переменных неизвестен, а это как раз один из самых распространенных случаев в гидродинамике, механике, теплотехнике. Информация, которой располагают в этом случае, касается системы уравнений, описывающей процесс (как правило, это система дифференциальных уравнений в частных производных), и конкретных краевых условий. В этом случае достаточные условия подобия предусматривают: 1) одинаковость уравнений, описывающих процесс, и 2) подобие условий однозначности, т. е. условий, задание которых полностью определяет данный процесс (это начальные и граничные условия, совокупность параметров в уравнениях, описывающих процесс, и в краевых условиях). Требование подобия условий однозначности при этом подразумевает, в частности, равенство определяющих критериев подобия. Приведенная формулировка достаточных условий иногда называется 3-й теоремой подобия.

Этим мы заканчиваем беглое изложение основ общей теории подобия и переходим к рассмотрению основного понятия, с которым мы будем иметь дело в этой книге, — понятия *термодинамического подобия*¹.

Под термодинамическим подобием в широком смысле будем понимать *подобие свойств* веществ, подобие связи величин, описывающих зависимость термодинамических и кинетических характеристик от переменных состояния. Мы подчеркиваем здесь сразу, что речь идет как о термодинамических, так и о кинетических свойствах, т. е. прилагательное в выражении «термодинамическое подобие» следует понимать в смысле термодинамики необратимых явлений, а не в смысле термостатики.

В соответствии с определением термодинамического подобия *термодинамически подобными веществами* будем называть группы веществ, свойства которых x, y, \dots, z соотносятся посредством линейных связей

$$\left. \begin{aligned} x' &= c_x x, \\ y' &= c_y y, \\ \dots &\dots \\ z' &= c_z z \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

¹ Термин введен впервые И. И. Новиковым.

с учетом существования обуславливающих уравнений для множителей s .

Для термодинамически подобных веществ безразмерная связь их характеристик должна быть тождественной, универсальной для группы. В согласии со смыслом 2-го положения теории подобия можно утверждать и обратное: если свойства веществ описываются одинаковыми безразмерными соотношениями, то эти вещества принадлежат к группе подобных. Это дает основание использовать и другое, тождественное определение термодинамически подобных веществ, называть термодинамически подобными веществами те вещества, свойства которых описываются одинаковыми безразмерными соотношениями.

В соответствии с терминологией общей теории подобия, состояния термодинамически подобных веществ, которые характеризуются независимыми переменными x, y , связанными (1.18), должны были бы называться сходственными состояниями. Однако в практике использования теории термодинамического подобия сложилась иная терминология. Эти состояния называют не сходственными, а *соответственными* состояниями. По своему содержанию понятие соответственных состояний тождественно понятию сходственных точек для рассматриваемых переменных. Одинаковость безразмерной связи термических величин называют *законом соответственных состояний*. По своей сути термины «закон соответственных состояний» и «термодинамическое подобие» являются почти синонимами.

Впервые термин «закон соответственных состояний» появился в связи с известным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.19)$$

(p, v, T — давление, объем и абсолютная температура, R — газовая постоянная, a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса, являющиеся индивидуальными характеристиками вещества).

Из уравнения Ван-дер-Ваальса можно получить простые формулы для значений p, v, T в критической точке ($P_{кр}, V_{кр}, T_{кр}$) с помощью соотношений

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) T_{кр} = 0, \quad (1.20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right) T_{кр} = 0, \quad (1.21)$$

являющихся определением критической точки. Уравнения (1.20) (1.21) и (1.19) в совокупности образуют три уравнения относительно трех неизвестных $P_{кр}, V_{кр}, T_{кр}$. Из них получается:

$$V_{кр} = 3b, \quad (1.22)$$

$$P_{кр} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}, \quad (1.23)$$

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \cdot \frac{ab}{R}. \quad (1.24)$$

Используя эти соотношения, уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в безразмерном виде, не содержащем индивидуальных констант:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (1.25)$$

где
$$\pi = \frac{p}{P_{кр}}, \quad (1.26)$$

$$\varphi = \frac{v}{V_{кр}}, \quad (1.27)$$

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (1.28)$$

Уравнение (1.25) называется *приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса*, образование безразмерных симплексов π , φ и τ — *приведением* переменных, а сами симплексы — *приведенными переменными*. Совокупность одинаковых значений π , φ и τ для разных веществ — это соответственные состояния. Одинаковость безразмерного вида уравнения Ван-дер-Ваальса — закон соответственных состояний.

Вещества, подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, удовлетворяют закону соответственных состояний, являются термодинамически подобными. Переход от одного термодинамически подобного вещества к другому связан с заменой $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ на $P'_{кр}$, $V'_{кр}$, $T'_{кр}$, т. е. с линейными преобразованиями величин p , v , T . Существенно, что множители преобразования при этом должны удовлетворять одному обуславливающему уравнению, ввиду того что размерности величин p , v , T и размерной константы R взаимосвязаны. Отсюда следует, что величины $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ также должны быть связаны друг с другом.

Для уравнения Ван-дер-Ваальса эта связь имеет вид

$$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = \frac{3}{8}. \quad (1.29)$$

Тождественность безразмерного вида уравнения Ван-дер-Ваальса позволяет получить множество следствий, касающихся безразмерного описания изотерм, изобар и изохор, линии насыщения, теплоты испарения и т. п. [10, 11]. Мы не будем перечислять здесь все эти следствия, так как в последующем изложении должны будем осветить эти вопросы с более общих позиций.

Развитие учения о соответственных состояниях [10] было связано с уяснением того обстоятельства, что тождественность приведенного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса является след-

ствием *двухпараметрического характера* этого уравнения (говоря о двухпараметричности мы имеем в виду две индивидуальные константы в уравнении; размерных параметров в нем три: a , b и R). Те же самые следствия должны иметь место для любого двухпараметрического уравнения состояния с изменением лишь конкретного вида соотношений (1.22)—(1.24), (1.29) и конкретного вида приведенного уравнения. Таким образом, существование закона соответственных состояний перестало быть связанным с уравнением Ван-дер-Ваальса и получило более общее толкование. Частным следствием этих рассуждений явился вывод, что трех- и более параметрические уравнения состояния, вообще говоря, не обеспечивают выполнимости закона соответственных состояний.

Следующий шаг в обобщении понятия закона соответственных состояний — отход от конкретной аналитической формы уравнения состояний, рассмотрение зависимости переменных

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau) = 0 \quad (1.30)$$

в том виде, как она дается экспериментом. Одинаковость связи (1.30) для группы веществ — более общая формулировка закона соответственных состояний, не связанная с конкретной аналитической формой этой зависимости. Индивидуальность веществ здесь должна характеризоваться параметрами $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$, причем необходимым условием выполнения закона соответственных состояний должна быть одинаковость комплекса

$$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = \text{const}, \quad (1.31)$$

играющего роль определяющего критерия подобия.

В такой общей формулировке учение о соответственных состояниях приблизилось к современному пониманию вопроса. Следующим шагом явилось введение И. И. Новиковым понятия «термодинамическое подобие», подчеркивающего родство рассматриваемого круга вопросов с общей теорией подобия, и распространение этого понятия на calorические уравнения состояния и на кинетические свойства [11—14].

В последующем изложении мы будем использовать в основном понятие термодинамического подобия в самом общем его смысле. Для вопросов, связанных с термическим уравнением состояния, мы в ряде случаев сохраним как синоним термин «закон соответственных состояний».

§ 2. Обобщение закона соответственных состояний

Рассмотрим безразмерную форму термического уравнения состояния газов и жидкостей. (Вопрос о свойствах твердых тел мы включим позднее.)

Выполнимость закона соответственных состояний означает одинаковость функции

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau) = 0 \quad (2.1)$$

для группы подобных веществ.

В § 1 мы отмечали, что закон соответственных состояний должен иметь место, если размерное уравнение содержит два характеристических параметра, кроме газовой постоянной R .

В случае, когда таких индивидуальных параметров больше двух, приведенное уравнение состояния будет иметь вид

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, A, B, \dots, C) = 0, \quad (2.2)$$

где A, B, \dots, C — безразмерные комбинации параметров, входящих в уравнение состояния. Каждому конкретному набору чисел A, B, \dots, C будет соответствовать группа термодинамически подобных веществ, изменение этого набора — переходу от одной группы подобных веществ к другой.

Уравнение в форме (2.2) тем самым описывает множество групп термодинамически подобных веществ, а величины A, B, \dots, C являются определяющими критериями подобия. Задание набора определяющих критериев подобия характеризует индивидуальность вещества с точки зрения его принадлежности к определенной группе термодинамически подобных веществ.

Мы уже подчеркивали, что путь введения в безразмерные соотношения характеристических безразмерных параметров является важным приемом общей теории подобия. Включение определяющих критериев (например, числа Прандтля, числа Грасгофа в теории теплообмена) в безразмерные соотношения, описывающие процесс, позволяет рассматривать не отдельные группы подобных явлений, а многообразие таких групп. Каждому набору определяющих критериев при этом отвечает группа подобных процессов, вариация критериев соответствует переходу от одной группы к другой.

Основной вопрос, который возникает в связи с рассмотрением общей формы приведенного уравнения состояния (2.2) — это вопрос о *количестве* определяющих критериев, достаточном для описания $p-v-T$ -соотношений с заданной точностью для тех или иных классов веществ.

С первого взгляда может показаться, что поставленный вопрос имеет тривиальный ответ: число определяющих критериев зависит от того, сколько постоянных в соответствующем эмпирическом уравнении. Этот вывод, однако, отнюдь не очевиден. Те же самые экспериментальные данные могут быть описаны уравнениями, содержащими различное число размерных величин, количество параметров может определяться в известной степени тем, насколько удачно выбрана конкретная форма уравнения. Большое количество параметров в уравнениях в принципе может давать безразмерные критерии, остающиеся приблизительно одинаковыми для

группы веществ. Наконец, анализ $p-v-T$ -соотношений отнюдь не обязательно проводить на основе уравнений, записанных в аналитическом виде. Можно ставить вопрос и о соотношениях, представляемых непосредственными экспериментальными данными.

Первые попытки обобщения закона соответственных состояний были связаны с введением определяющего критерия

$$z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}, \quad (2.3)$$

различия в значениях которого были явными указаниями на различие вида (2.1) для разных веществ. Обобщенный закон соответственных состояний в форме

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, z_{кр}) = 0 \quad (2.4)$$

охватывает, безусловно, большее многообразие веществ, чем классический (2.1), см., например, [15, 16]. Интересной частной формой (2.4) является запись

$$\Phi(\pi, \tau, z_{кр} \cdot \varphi) = 0, \quad (2.5)$$

эквивалентная введению «псевдокритического объема»

$$V'_{кр} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \quad (2.6)$$

для образования приведенной плотности

$$\varphi' = \frac{V}{V'_{кр}} \quad (2.7)$$

(см. [17, 18]).

Использование параметра $z_{кр}$, однако, нельзя было считать решением вопроса. Величина $z_{кр}$ изменяется от вещества к веществу не очень сильно, и возможные неточности определения критических параметров $P_{кр}$, $T_{кр}$, $V_{кр}$ могут в известной мере замаскировать его истинную роль. Остается не до конца выясненным и вопрос о том, достаточно ли введения одного определяющего критерия, нет ли иных безразмерных параметров, которые следовало бы ввести в (2.1).

Для эффективного анализа вопроса необходимо было рассмотреть условия, в которых вещества обнаруживают особенно большие отклонения от классического закона соответственных состояний. Решение задачи было получено при изучении поведения кривых зависимости давления насыщенных паров от температуры. С точки зрения закона соответственных состояний приведенные значения давления паров $\pi = \frac{p}{P_{кр}}$ для термодинамически подобных веществ должны описываться одной и той же функцией приведенной температуры:

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (2.8)$$

На практике значения π при фиксировании τ , особенно для относительно малых значений τ , могут отличаться во много раз. Функция $\pi(\tau)$ является очень чувствительной характеристикой степени выполнимости закона соответственных состояний.

Использование функций $\pi(\tau)$ для решения вопроса об определяющих критериях термического уравнения состояний было предпринято независимо Л. Риделем [19, 20], К. Питцером с сотрудниками [21, 22] и нами [23].

Основной вывод этих работ: *однопараметричность семейства кривых*

$$\pi = \pi(\tau, A) \quad (2.9)$$

для очень широкого класса веществ, которая является следствием

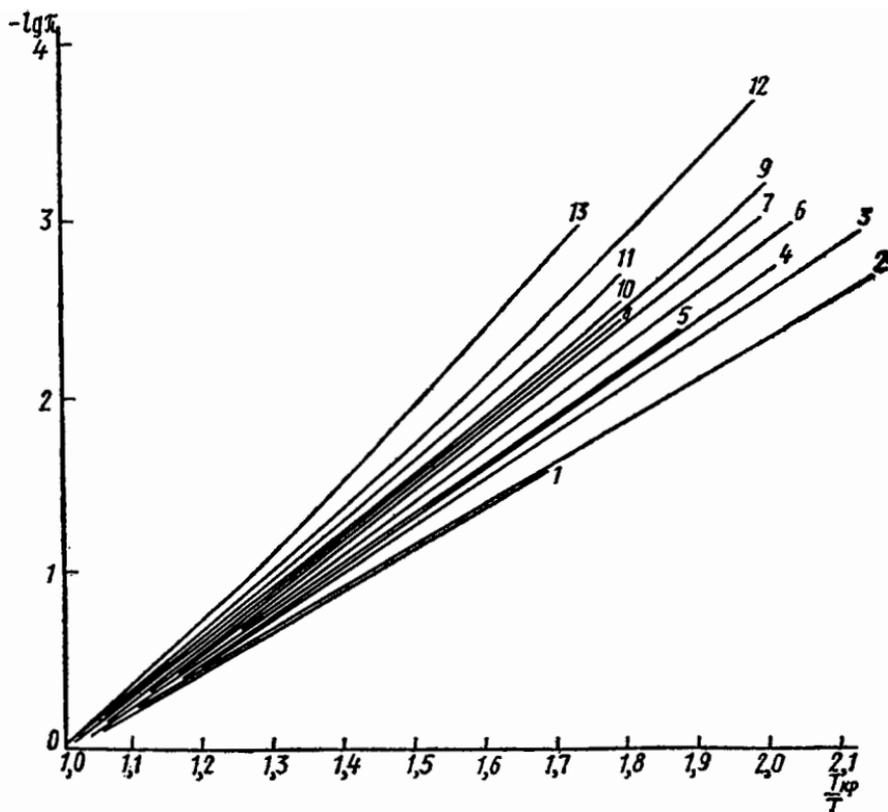


Рис. 2.1. — Безразмерный вид кривых температурной зависимости давления насыщенных паров неассоциированных жидкостей.

1 — аргон, 2 — метан, 3 — этан, 4 — пропилен, 5 — хлороформ, 6 — циклопентан, 7 — толуол, 8 — этилформиат, 9 — гексан, 10 — этилпропиловый эфир, 11 — пропилацетат, 12 — декан, 13 — тридекан

однопараметрического характера приведенного уравнения состояния

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, A) = 0. \quad (2.10)$$

Это однопараметрическое уравнение состояний естественно рассматривать как *обобщенный закон соответственных состояний*.

Для иллюстрации рассматриваемого факта приводим рис. 2.1, где изображены кривые $\lg \pi(\tau^{-1})$ для ряда веществ разной химической природы. Кривые $\pi(\tau)$ образуют пучок непересекающихся линий. Тот же вывод следует и при гораздо более детальном рассмотрении (в масштабе, соответствующем погрешностям определения величин p , и для сотен веществ). Один определяющий критерий оказывается достаточным для описания термических свойств следующих классов веществ: инертных и простых двухатомных газов, ряда окислов, углеводородов: предельных, циклических, ароматических, непредельных (включая все изомеры), галоидопроизводных углеводородов, простых и сложных эфиров, альдегидов и кетонов. Все эти вещества принадлежат к категории неассоциированных веществ; их мы в дальнейшем будем называть *нормальными*.

К числу нормальных веществ, для характеристики свойств которых достаточен один определяющий критерий, принадлежат как неполярные, так и полярные вещества, т. е. вещества, обладающие дипольным моментом. (Вопрос о роли дипольного момента мы рассмотрим еще в § 3, 5 и 12.) Отклонения от закономерности (2.10), хотя и не всегда большие, обнаруживают вещества, обладающие четко выраженной тенденцией к ассоциации за счет водородных связей, такие, как вода, спирты, органические кислоты. (Вопросу об описании свойств ассоциированных веществ посвящен § 10.)

Рассмотрим вопрос о количественном определении параметра A . Естественно, что «пронумеровать» кривые в пучке, подобном тому, что изображен на рис. 2.1, можно по-разному. Один из наиболее простых способов — характеризовать положение линии в семействе $\pi(\tau, A)$ заданием ординаты при фиксированной абсциссе, т. е. величиной $\pi(\tau_0)$. В наших работах было предложено определять параметр A формулой

$$A = 100 \pi_{1,6}, \quad (2.11)$$

$$\text{где } \pi_{1,6} = \pi \text{ для } \tau^{-1} = \frac{T_{\text{кр}}}{T} = 1,6.$$

Величина $\tau^{-1} = 1,6$ выбрана из тех соображений, что для большинства веществ соответствующая температура приходится на область ниже температуры кипения, но где значения давления насыщенных паров еще достаточно велики. Сходное определение предложено в работе Питцера и др. [22]:

$$\alpha_p = -\lg \pi - 1 \text{ для } \tau = 0,7. \quad (2.12)$$

Более сложным является введение определяющего критерия по Риделю:

$$\alpha_R = \frac{d \lg p}{d \lg T} = \frac{d \lg \pi}{d \lg \tau} \text{ при } \tau \rightarrow 1. \quad (2.13)$$

Непосредственное использование формулы (2.13) неудобно, так как требует знания зависимости давления паров в окрестности критической точки и связано с дифференцированием кривой $p(T)$. Можно, однако, найти связь между α_R и величинами A и α_P , если использовать какую-либо приведенную форму кривой давления пара. Для этой цели можно взять формулу, предложенную тем же Риделем [19]:

$$\begin{aligned} \lg \frac{1}{\pi} &= \Phi(\tau) + (\alpha_R - 7) \Psi(\tau), \\ \Phi(\tau) &= 0,1183 \varphi(\tau) - 7 \lg \tau, \\ \Psi(\tau) &= 0,0364 \varphi(\tau) - \lg \tau, \\ \varphi(\tau) &= \frac{36}{\tau} + 42 \ln \tau - 35 - \tau^6 \end{aligned} \quad (2.14)$$

(функции $\Phi(\tau)$ и $\Psi(\tau)$ табулированы в [19]). С помощью (2.14) получается

$$\alpha_P = 0,203 \alpha_R - 1,18, \quad (2.15)$$

$$\alpha_R = 4,919 \alpha_P + 5,811. \quad (2.16)$$

Обратное сравнение зависимости $\pi(\tau)$ по Питцеру [22] с определением α_R по Риделю дает

$$\alpha_R = 4,93 \alpha_P + 5,808. \quad (2.16')$$

Для связи A и α_R из (2.14) получаем

$$\lg A = 2,382 - 0,306 \alpha_R, \quad (2.17)$$

$$\alpha_R = 7,78 - 3,27 \lg A \quad (2.18)$$

и, наконец,

$$\lg A = 0,604 - 1,505 \alpha_P, \quad (2.19)$$

$$\alpha_P = 0,401 - 0,664 \lg A. \quad (2.20)$$

Формулы (2.15)–(2.20) определяют взаимно-однозначное соответствие между любой парой шкал определяющих критериев.

Введение определяющего критерия с помощью любого из рассмотренных соотношений в (2.10) и нахождение конкретного вида функций $\Phi(\pi, \varphi, \tau, A)$ или их частных форм (например, изотерм, изобар, кривых зависимости плотности фаз на линии насыщения) позволяет затем использовать найденные соотношения для определения величин A (или α_R или α_P) из совокупности других экспериментальных данных. Так, в § 6 мы опишем способы нахождения определяющих критериев из данных по ортобарической плотности, в § 7 — из данных о сжимаемости.

Важным следствием обобщенного уравнения состояния (2.10) является вывод об универсальности функции

$$z_{кр} = z_{кр}(A). \quad (2.21)$$

На основании этого уравнения (2.4) можно рассматривать уже не как малоудобную практическую формулу, а как принципиально важное соотношение. Можно сделать четкий вывод о том, что для нормальных веществ задание координат критической точки, т. е. критических параметров $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$, в принципе полностью и однозначно определяет все термические свойства вещества.

Значения параметра A для сотни веществ приведены в табл. 4.1 (см. следующий параграф).

Диапазон значений A довольно велик. Давления насыщенных паров при $\tau^{-1} = 1,6$ могут отличаться в 20 раз!

Максимальное значение A равно 4. (Мы не рассматриваем здесь гелий и водород, у которых это значение еще больше, что объясняется, однако, специфическими квантовыми эффектами; об этом см. § 3.) Эта максимальная величина характерна для одноатомных инертных газов и для симметричной компактной молекулы метана. Приближаются к этой величине простые молекулы с симметричной структурой. Уменьшение степени симметрии и «компактности» молекул всегда приводит к уменьшению A . В качестве иллюстрации этого положения приводим табл. 2.1, содержащую значение A для изомеров пентана.

Таблица 2.1

| Вещество | Структурная формула | A |
|-----------|---|-------------------|
| Пентан | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | 1,69 ₅ |
| Изопентан | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1,89 |
| Неопентан | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2,4 |

В соответствии со сказанным относительно влияния симметрии молекул находится и факт монотонного уменьшения критерия A для членов гомологических рядов соединений от низших к высшим (например, от 4 для метана до 0,2 до эйкозана). Вообще на величину A оказывает, как будто, большее влияние структура соединения, чем его состав. Так, например, все галоидопроизводные бензола имеют одинаковые значения $A = 1,70$, одинаковы значения A диэтилового эфира и диэтилсульфида, близкие значения A имеют галоидопроизводные метана. При этом, однако, как бензол, так

и метан обладают отличными, большими значениями A . К обсуждению вопроса о связи A со свойствами молекул мы вернемся в следующем параграфе.

Из рассмотрения табл. 4.1 следует довольно важный вывод, что члены гомологических рядов не образуют группы термодинамически подобных веществ. В группы термодинамически подобных веществ (веществ с одинаковыми значениями определяющего критерия A) попадают вещества разной природы. Так, например, в группу веществ с $A = 1,555 \pm 0,005$ попадают этилформиат, этиловый эфир, 2-метилпентан, этилсульфид.

Вообще же, чем большие требования предъявлять к точности данных, тем меньше число веществ будет попадать в одну и ту же группу и в пределе, строго говоря, каждая группа должна состоять из одного-единственного вещества. Само понятие «группа подобных веществ» является достаточно условным, а вот описание индивидуальности веществ заданием единого определенного критерия и изучение функций типа (2.10) сохраняет свой смысл и для дискретного набора параметров A .

Установление однопараметрического характера приведенного уравнения состояния для большого класса веществ имеет важное практическое значение для описания свойств газов и жидкостей. С многими выводами и следствиями из этого положения мы познакомимся в гл. II и III. Следует подчеркнуть и принципиальное значение рассматриваемого факта: принципиальную важность существования довольно общей закономерности, свойственной большому многообразию веществ.

§ 3. Термодинамическое подобие с точки зрения молекулярно-кинетической теории

При обсуждении вопроса об определении термодинамического подобия и вопроса об обобщенном уравнении состояния мы находились в рамках чисто феноменологического, макроскопического рассмотрения, анализировали связи характеристик вещества как таковые, без попыток расшифровки их с позиций молекулярно-кинетической теории. В принципе всегда можно ограничиться именно таким феноменологическим подходом. Теория термодинамического подобия будет здесь достаточно эффективным орудием упорядочения эмпирических данных, способом обобщения и расширения имеющихся сведений, методом, приходящим на помощь в отсутствие прямых экспериментальных данных для ряда конкретных веществ. Однако уже во введении мы обращали внимание на то, что познавательная роль использования теории термодинамического подобия в ряде случаев значительно возрастает при использовании микроскопического подхода к изучаемым свойствам, при анализе вопроса с позиций молекулярно-кинетической теории.

Последовательное применение молекулярно-кинетической концепции подразумевает возможность объяснения макроскопических свойств веществ исходя из сведений о свойствах молекул. В связи с этим возникает вопрос: какими должны быть свойства молекул, чтобы свойства веществ подчинялись условиям термодинамического подобия, т. е. как выглядят предпосылки термодинамического подобия в микромире? Впервые этот вопрос четко поставил и фактически решил Камерлинг-Оннес в 1881 г. [24].

Ответом Камерлинг-Оннеса на поставленный вопрос является утверждение о том, что термодинамическое подобие является следствием *механического подобия* для системы молекул. Механическое подобие обеспечивается при условии подобия сил взаимодействия (пропорциональности сил на сходственных расстояниях). Для механически подобной системы можно ввести характеристические единицы длины и времени. Единица времени при этом определяется промежутком времени, за которое молекулы, помещенные на единичном расстоянии, удалятся на выбранное расстояние. Выбранные микроскопические масштабы расстояний, времени и массы молекулы дают возможность построить единицы объема, температуры и давления. Уравнение состояния, приведенное к этим единицам, должно быть тождественным.

Точка зрения Камерлинг-Оннеса едва ли требует пространных комментариев. Действительно, если макроскопические свойства веществ определяются свойствами молекул, то подобие макросвойств должно быть непосредственным отражением подобия свойств молекул, т. е. подобия механической системы, которую представляют собой молекулы — центры сил. Основным и фактически единственным свойством, которым мы наделяем молекулы в этой схеме, является задание сил взаимодействия между ними. Подобие сил взаимодействия, таким образом, является необходимым (и достаточным, во всяком случае для большой совокупности молекул в объеме) условием подобия. Последующие, намного более поздние работы Де-Бура и Михельса [25], Питцера [26], Гуггенхейма [27], Тер-Хара [28], посвященные вопросу о микроскопических условиях подобия, прибавили к идее Камерлинг-Оннеса не так уж много нового и были посвящены в основном разъяснению и конкретизации понятия подобия сил взаимодействия.

При рассмотрении молекул как центров сил безразмерная форма потенциала взаимодействия может быть записана в общей форме

$$\frac{u}{\varepsilon} = f\left(\frac{r}{\sigma}\right). \quad (3.1)$$

В этой зависимости по меньшей мере две размерные постоянные: характеристическая энергия ε и характеристическое расстояние σ . Механическое подобие по Камерлинг-Оннесу означает одинаковый вид функции (3.1) для молекул. Одинаковость (3.1) обеспечивает термодинамическое подобие.

Существование двух размерных постоянных в (3.1) позволяет образовать с их помощью параметры с размерностью объема, давления и температуры:

$$V^* = N \sigma^3, \quad (3.2)$$

$$P^* = \frac{\varepsilon}{\sigma^3}, \quad (3.3)$$

$$T^* = \frac{\varepsilon}{k}, \quad (3.4)$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана. С их помощью может быть получено приведенное уравнение состояния

$$\Phi \left(\frac{v}{V^*}, \frac{p}{P^*}, \frac{T}{T^*} \right) = 0. \quad (3.5)$$

При этом для термодинамически подобных веществ в соответствии с общими положениями § 1 должно быть:

$$\frac{V^*}{V_{кр}} = \text{const}, \quad (3.6)$$

$$\frac{P^*}{P_{кр}} = \text{const}, \quad (3.7)$$

$$\frac{T^*}{T_{кр}} = \text{const}, \quad (3.8)$$

причем $\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = \text{const}$ (критические точки должны быть соответственными состояниями).

Итак, двухпараметрическая форма кривой потенциала молекулярного взаимодействия обеспечивает выполнение термодинамического подобия. Верно и обратное: существование термодинамического подобия означает тождественность приведенного потенциала межмолекулярного взаимодействия (3.1), т. е. двухпараметрический характер потенциала. (Точнее так: существование термодинамического подобия свидетельствует о том, что для описания термодинамических свойств в рассматриваемой области состояния с данной точностью является достаточным использование двухпараметрического потенциала межмолекулярного взаимодействия.)

Один частный вывод из вышеизложенного: как бы ни была совершенна теория, описывающая связь микросвойств с макросвойствами, использование двухпараметрического потенциала ограничивает возможность соответствующей работы описанием лишь одной определенной группы термодинамически подобных веществ. Для описания широкого многообразия веществ двухпараметрический потенциал недостаточен.

В общем случае функция (3.1) содержит наряду с размерными ε и σ еще и безразмерные параметры или безразмерные комбинации иных (и этих) размерных параметров

$$\frac{u}{\varepsilon} = f\left(\frac{r}{\sigma}, \alpha, \beta, \dots\right). \quad (3.9)$$

Параметры α, β, \dots при этом играют роль определяющих критериев A, B, \dots в обобщении закона соответственных состояний. Индивидуальность вещества в отношении безразмерного описания межмолекулярных сил характеризуется заданием конкретной совокупности чисел α, β, \dots . Каждому набору α, β, \dots соответствует группа механически подобных систем и соответственно группа термодинамически подобных веществ. Таким образом, появление определяющих критериев A, B, \dots в (2.2) является следствием существования определяющих критериев в безразмерной форме функции потенциала межмолекулярного взаимодействия. Обобщенный закон соответственных состояний при этом является следствием трехпараметричности потенциала взаимодействия молекул неассоциированных веществ.

Рассмотрим конкретные примеры. Потенциал Ми, комбинация степенных функций

$$u = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}, \quad (3.10)$$

содержит 4 параметра: два размерных a и b и два безразмерных m и n . Потенциал такого рода будет удовлетворять условию механического подобия только при фиксированных значениях показателей степени. Частным случаем такого потенциала является так называемый потенциал Леннард-Джонса [6, 12], один из самых «популярных» потенциалов:

$$u = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}. \quad (3.11)$$

В безразмерной форме он имеет вид

$$u = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (3.12)$$

Величина ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, при котором $u = 0$. Вещества, взаимодействие молекул которых описывается потенциалом Леннард-Джонса, должны принадлежать к группе термодинамически подобных. Поэтому нельзя рассчитывать получить описание широкой группы веществ при использовании этого потенциала. Потенциал Ми в общей форме (3.10) позволяет в принципе сделать это. Более того, число параметров в нем является даже избыточным, если учесть однопараметричность обобщенного закона соответственных состояний.

Другой часто используемый в теоретических работах потенциал, так называемый модифицированный потенциал Букингема ($6 - \exp$), в безразмерной форме имеет вид

$$u = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right] - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.13)$$

для $r \geq r_{\max}$ и $u = \infty$ для $r \leq r_{\max}$.

Величина r_{\max} при этом однозначно определяется параметрами σ и α с помощью трансцендентного уравнения

$$\left(\frac{r_{\max}}{\sigma}\right)^7 \exp\left[\alpha\left(1 - \frac{r_{\max}}{\sigma}\right)\right] = 1. \quad (3.14)$$

Этот потенциал является трехпараметрическим (σ , α , ε) и может в принципе описывать однопараметрическое множество групп термодинамически подобных веществ.

Надо, однако, подчеркнуть, что трехпараметричность потенциала является необходимым, но не достаточным условием для выполнения обобщенного закона соответственных состояний. Иными словами, не всякий трехпараметрический потенциал может претендовать на роль того единственного эффективного потенциала, который приводит к появлению именно этой зависимости (2.10), которая отвечает обобщенному закону соответственных состояний.

Довольно важный момент, получивший освещение в работах Питцера [26] и Гуггенхейма [27], касается распространения выводов о соответствии микро- и макроподобия на случай молекул, обладающих внутренними степенями свободы. Предпосылкой подобия для веществ с такими молекулами является условие независимости частот внутренних движений от удельного объема системы. При этом условии часть статистической суммы¹, соответствующая внутренним движениям, будет являться функцией только температуры и соответствующий член в выражении для свободной энергии не будет зависеть от объема. Давление как производная от свободной энергии по объему при постоянной температуре не будет тем самым зависеть от внутренних движений. Существование внутренних степеней свободы в этих условиях не будет изменять термического уравнения состояния. Выводы относительно закона соответственных состояний останутся теми же.

Следует сразу же отметить, что калорическое уравнение состояний не может не зависеть от внутренних степеней свободы. Формулировка закона соответственных состояний и понятия термодинамического подобия должна быть в этом пункте уточнена. К вопросу о роли внутренних степеней свободы мы обратимся в § 9.

Вернемся к вопросу о молекулярно-кинетической интерпретации обобщенного закона соответственных состояний. Сформулируем вопрос так: каким конкретным особенностям функций межмолекулярного потенциала соответствует существование определяющего критерия A , какова молекулярно-кинетическая интерпретация этого параметра? Говорить о том, что параметр A соответствует безразмерному параметру α в функции $u(r)$, как это сделано выше, означает отвечать на вопрос в известной мере фор-

¹ Мы предполагаем, что основы аппарата статистической физики читателям известны.

мально. Желательно иметь, по возможности, детальное разъяснение смысла и причины появления α , выяснить априорную связь α с конкретными особенностями структуры молекул.

В наиболее четкой форме этот вопрос был поставлен и проанализирован в работе Питцера [21]. Эмпирическому введению своего параметра α_p в [22] Питцер предпослал рассуждения о различиях характера межмолекулярного взаимодействия для молекул разной конфигурации. Питцер исходил из того, что закон соответственных состояний достаточно хорошо выполняется для инертных газов (Ar, Kr, Xe), имеющих простейшие одноатомные молекулы. Для этих веществ больше всего подходит модель молекул — центров сил. По мнению Питцера, функция $u(r)$ для таких веществ (он называет их простыми — simple fluids) описывается потенциалом Леннарда — Джонса. (Здесь следует заметить, что это предположение отнюдь не обязательно. Достаточным для всех этих рассуждений является утверждение о двухпараметричности потенциала взаимодействия).

Далее Питцер рассматривает вещества с «глобулярными» молекулами, т. е. симметричными компактными молекулами, такие, как неопентан (см. табл. 2.1). Он справедливо отмечает, что вид зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия для таких молекул будет качественно отличаться от того, который справедлив для отдельных атомов и групп, составляющих молекулу. Потенциальная яма для глобулярных молекул будет более узкой. Это неизбежно приведет к отклонениям от закона соответственных состояний в форме, установленной для простых веществ, тем большим, чем большими являются «искажения» потенциала взаимодействия. Рассматривая молекулы более сложной формы, Питцер замечает далее, что в первом приближении роль пространственного размещения атомов в молекуле будет сводиться к тому же фактору — эффективному сужению потенциальной ямы. Наконец, качественно тот же эффект вызывается и дипольным моментом у молекул слабополярных веществ. На основании этих соображений Питцер назвал впоследствии введенный им определяющий критерий α_p «ацентрическим фактором». Эти более или менее общие рассуждения Питцер подкрепляет анализом теории вопроса о втором вириальном коэффициенте. Он рассматривает формулы для 2-го вириального коэффициента как функции приведенной температуры $\frac{\epsilon}{kT}$ для трех моделей: для сферических и «линейных» молекул с потенциалом Кихары (т. е. молекул — жестких сердечников с потенциалом притяжения) и для молекул — точечных диполей. Эти три модели дают выражения для вириальных коэффициентов, содержащие каждое по одному безразмерному параметру α . Для молекул-сфер $\alpha = \frac{a}{\sigma}$; для «линейных» молекул $\alpha = \frac{l}{\sigma}$ и для дипольных

$$\alpha = \frac{\mu^4}{\varepsilon^2 \sigma^6}, \quad (3.15)$$

μ — дипольный момент.

Анализируя зависимость приведенного вириального коэффициента при одинаковой приведенной температуре $\frac{T}{T_B}$ (T_B — температура Бойля) от соответствующих параметров α , Питцер показывает, что эти зависимости очень близки в определенном интервале изменений приведенных температур и α . Тем самым показывается, что уравнение состояния в приближении 2-го вириального члена является однопараметрическим уравнением состояния для веществ с молекулами разной формы¹, в том числе и для полярных. (В последующей работе [29] этот результат был распространен и на случай молекул, имеющих квадрупольный электрический момент.)

Соображения Питцера, безусловно, представляют интерес как одна из наиболее реальных попыток молекулярной интерпретации смысла определяющего критерия в обобщенном законе соответственных состояний. Это не означает, конечно, что тем самым полностью раскрывается его происхождение, доказываемое отсутствие других определяющих критериев, в области более плотных газов и для жидкостей. Было бы наивным требовать сейчас от молекулярно-кинетической теории такого доказательства. Теория жидкости в настоящее время не позволяет получить удовлетворительных количественных результатов для сколько-нибудь общего случая.

Из более поздних работ, посвященных молекулярно-кинетической интерпретации смысла определяющего параметра, упомянем работы Альтенбурга [32, 33]. В первой из них он сопоставляет значения определяющего параметра по Риделю со сведениями относительно потенциала межмолекулярного взаимодействия, полученными им при интерпретации исследований скорости ультразвука, и приходит к выводу о том, что параметр α_R определяется крутизной потенциала сил отталкивания. На пути этого анализа им найдена корреляция между значением α_R и числом внешних электронов молекул.

Вторая работа Альтенбурга посвящена вопросу о роли формы молекул. Полученный здесь результат представляет несомненный интерес. Анализируя данные для α_R 37 насыщенных углеводородов $C_2—C_8$, Альтенбург нашел соотношение

¹ Стоит заметить, что в общей форме результат для несферических молекул был получен Роулинсоном [30] (для произвольного вида зависимости от углов добавки к центральным силам притяжения). В последующей работе [31] Роулинсон подчеркнул однопараметричность обобщенного уравнения состояния для малых отклонений от сферически-симметричных сил и заметил, что в некоторых случаях те же соотношения могут использоваться и тогда, когда отклонения от закона соответственных состояний обусловлены искажением формы кривой потенциальной энергии для центральных сил.

$$\alpha_R = 6,10 + 0,85 \frac{\overline{R^2}}{a_1^2}, \quad (3.16)$$

где a_1 — расстояние между соседними атомами углерода, а

$$\overline{R^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2, \quad (3.17)$$

r_i — расстояние отдельных атомов от центра масс (значения $\overline{R^2}$ усреднены по конформациям).

Интересные возможности подхода к молекулярно-кинетической расшифровке смысла определяющего критерия открываются, на наш взгляд, при использовании представления об аддитивном атом-атомном потенциале межмолекулярного взаимодействия, развитого в работах А. И. Китайгородского и его сотрудников. Это простое приближение для потенциала взаимодействия многоатомных молекул успешно используется в последние годы для решения многих задач кристаллохимии, теории адсорбции и т. п. Имеются обнадеживающие попытки применения этого приближения и для описания свойств газов с молекулами и относительно простого вида.

В атом-атомном приближении эффективный, усредненный по взаимным ориентациям, межмолекулярный потенциал выражается через элементарные потенциалы взаимодействия i -того атома первой молекулы и k -того атома второй молекулы следующим образом:

$$u = \overline{\sum_{i, k} u_{ik}} = \sum_{i, k} \overline{u_{ik}}. \quad (3.18)$$

Знак усреднения здесь описывает усреднение по ориентациям. В дальнейшем мы будем рассматривать взаимодействие на относительно больших расстояниях между молекулами, что дает нам возможность считать различные ориентации равновероятными.

Обозначим расстояния i -того и k -того атомов от центров масс соответствующих молекул через l_i и l_k . Тогда

$$\overline{u_{ik}} = \frac{1}{16 \pi^2} \int u_{ik}(R_{ik}) \sin \vartheta_i \sin \vartheta_k d \vartheta_i d \vartheta_k d \varphi_i d \varphi_k, \quad (3.19)$$

$$R_{ik} = \sqrt{(r + l_i \cos \vartheta_i - l_k \cos \vartheta_k)^2 + (l_i \sin \vartheta_i \cos \varphi_i - l_k \sin \vartheta_k \cos \varphi_k)^2 + (l_i \sin \vartheta_i \sin \varphi_i - l_k \sin \vartheta_k \sin \varphi_k)^2}, \quad (3.20)$$

где r — расстояние между центрами масс, ϑ и φ — полярные углы радиусов векторов соответствующих атомов от центра масс каждой молекулы.

Для достаточно больших расстояний, когда

$$\frac{l_i}{r} \ll 1, \quad (3.21)$$

(3.19) можно разложить в ряд по l_j , что после усреднения по углам дает

$$\overline{u_{ik}} = u_{ik}(r) + \frac{1}{6} \left(\frac{d^2 u_{ik}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du_{ik}}{dr} \right) (l_i^2 + l_k^2) + \dots \quad (3.22)$$

В этом приближении эффективный потенциал принимает вид

$$u = \sum_{i,k} u_{ik}(r) + \frac{1}{6} \sum_{i,k} \left(\frac{d^2 u_{ik}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du_{ik}}{dr} \right) (l_i^2 + l_k^2) + \dots \quad (3.23)$$

В дальнейшем положим, что u_{ik} на этих расстояниях представляет собой потенциал дисперсионного взаимодействия:

$$u_{ik} = -\frac{c_{ik}}{r^6}. \quad (3.24)$$

Тогда имеем

$$u = -\frac{C}{r^6} + \frac{5 \sum_{i,k} c_{ik} (l_i^2 + l_k^2)}{r^8} + \dots, \quad (3.25)$$

$$C = \sum_{k,i} c_{ik}. \quad (3.26)$$

Эту формулу можно представить в безразмерном виде следующим образом:

$$\frac{u}{\varepsilon} = -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \left[1 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^2 \alpha \right], \quad (3.27)$$

где σ — характерный размер эффективного потенциала взаимодействия,

$$\varepsilon = C/\sigma^6, \quad \alpha = 5 \sum_{i,k} \frac{c_{ik} (l_i^2 + l_k^2)}{C \sigma^2}. \quad (3.28)$$

(величина σ данными рассуждениями не раскрывается, поскольку рассмотрение проводится для больших расстояний, где силы отталкивания не играют роли). Формула (3.28) описывает аппроксимацию эффективного трехпараметрического потенциала межмолекулярного взаимодействия, и безразмерный параметр α является тем искомым параметром, который определяет появление критерия A :

$$A = A(\alpha). \quad (3.29)$$

Полученная формула дает расшифровку параметра α через сведения структурного характера. К ее обсуждению мы обратимся ниже, а пока рассмотрим первый член соотношения (3.25), обратив внимание на следующее важное обстоятельство: на возможность определения параметра C суммированием вкладов отдельных атом-атомных взаимодействий c_{ik} согласно (3.26). Это

положение допускает непосредственную опытную проверку. Из общих соображений подобия вытекает следующая связь между параметрами трехпараметрического потенциала и критическими характеристиками:

$$\frac{T_{кр}^{3/2}}{P_{кр} \sqrt{C}} = f(A). \quad (3.30)$$

В этом соотношении функция f должна быть одной и той же для всех нормальных веществ. Входящие в эту формулу параметры $T_{кр}$, $P_{кр}$ и A могут быть взяты из таблиц (см. табл. 4.1), а для c_{ik}

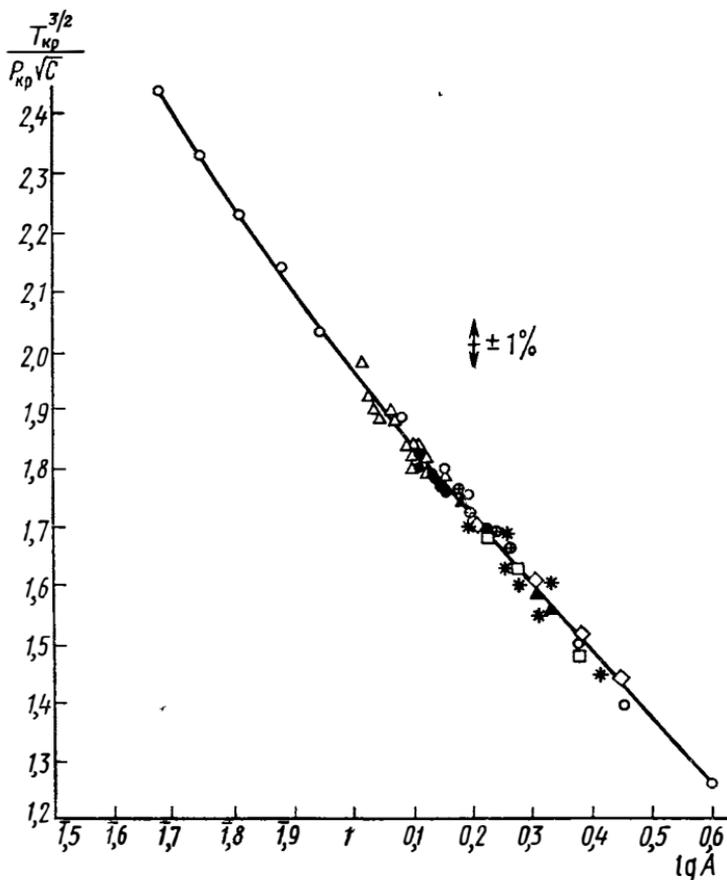


Рис. 3.1. Зависимость комплекса $\frac{T_{кр}^{3/2}}{P_{кр} \sqrt{C}}$ от логарифма определяющего критерия термодинамического подобия для углеводородов.

▲ — изомеры бутана, □ — изомеры пентана, ⊕ — изомеры гексана, ● — изомеры гептана, △ — изомеры октана, ○ — прочие алканы, ◇ — алкены, * — циклические углеводороды

можно использовать один из известных наборов потенциальных параметров.

На рис. 3.1 мы демонстрируем зависимость (3.30) для углеводородов, в которой для c_{ik} взяты значения из [293]. Как видно, единой зависимостью здесь охвачены насыщенные углеводороды, включая все изомеры, алкены, циклические углеводороды. На график не нанесены данные для ароматических углеводородов; они лежат систематически на 3—4% выше приведенной совокупности точек, что свидетельствует о некотором отличии параметров потенциалов для углерода ароматического кольца. В целом же мы получаем убедительное свидетельство хорошей применимости схемы атом-атомного приближения. Закономерность, выраженная формулой (3.30), согласуется с экспериментальными данными с разбросом $\sim 1\%$, что целиком может быть отнесено на счет экспериментальных данных.

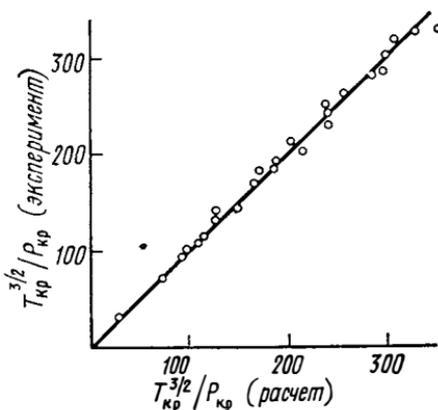


Рис. 3.2. Результаты расчетов отношения $\frac{T_{кр}^{3/2}}{P_{кр}}$ для галоидопроизводных углеводородов в сравнении с экспериментальными данными. Каждой точке на графике соответствует одно вещество

На следующем рисунке мы демонстрируем использование зависимости (3.30) для расчетов комбинации критических параметров

$\frac{T_{кр}^{3/2}}{P_{кр}}$ для галоидопроизводных углеводородов на основе найденной на рис. 3.1 функции $f(A)$. Для оптимизации данных расчетов нами был проведен подбор семи инкрементов c_{ik} для галогенов путем минимизации суммарного квадратичного отклонения результатов расчетов от экспериментальных данных для 25 веществ с известными критическими параметрами. При этом найдены следующие значения $c_{C-Cl}=720$, $c_{Cl-Cl}=1660$, $c_{H-Cl}=400$,

$c_{F-F}=130$, $c_{C-F}=120$, $c_{F-Cl}=260$, $c_{H-F}=300$ ккал/моль·Å⁶. Заметим, что полученные величины опираются на значения c_{ik} для взаимодействий C—C, C—H и H—H из [293] и определяются фактически с точностью до множителя. Стоит отметить, что в ряде случаев имеются весьма серьезные отличия от результатов использования известного комбинационного правила, согласно которому $c_{ik} = \sqrt{c_{ii} c_{kk}}$. Отличие расчетов от эксперимента на рис. 3.2 составляет около 3%, что в значительной мере связано с неточностью экспериментальных данных для этой группы веществ. Соотношение (3.30), как видно, может быть использовано для практических расчетов, в частности как один из элементов схемы прогнозирования свойств веществ.

Далее о расшифровке параметра α . Структура формулы (3.28) позволяет дать непосредственное объяснение совокупности закономерностей, свойственных определяющему критерию термодинамического подобия, о которых шла речь в предыдущем параграфе. Ясно видно, почему компактные молекулы имеют значения A , близкие к таковым для инертных газов; чем объясняется закономерное изменение A в гомологических рядах; как влияет замещение атомов. Получает свое объяснение и корреляция Альтенбурга. С точки зрения формулы (3.28) она должна отражать связь A с комплексом

$$x = \frac{l^2}{\sigma^2} = \frac{\sum_i l_i^2 N^2 / s}{n V_{кр}^{2/3}}, \quad (3.31)$$

где N — число Авогадро, n — число атомов углерода (здесь атом-атомное взаимодействие заменяется взаимодействием элементарных углеводородных групп). Зависимость $A(x)$ для углеводородов изображена на рис. 3.3.

Расчеты α по формуле (3.28) на основе найденных c_{ik} и структурных данных для малоатомных молекул и галоидопроизводных углеводородов позволяют конкретизировать вид зависимости $A(\alpha)$ и использовать эту зависимость для априорных расчетов определяющего критерия подобия¹. Эти расчеты вместе с расчетами комбинации критических параметров $T_{кр}^{3/2}/P_{кр}$ и с расчетами еще одного из критических параметров на основе известных в литературе способов дают возможность определить три независимых параметра в обобщенном уравнении состояний (2.10) по сведениям о структуре молекулы и образуют, таким образом, основу для создания методов прогнозирования свойств веществ. Дальнейшее

¹ В последнее время нам удалось выяснить, что роль «ацентрического фактора» более четко передается отношением $l^2/V_{кр}^{2/3}$, где l — расстояние до наиболее удаленного от центра масс атома или эффективное расстояние до периферийной углеводородной группы. При этом имеет место простая и физически ясная связь l с критическим объемом: $2l + \sigma = 1,11 V_{кр}^{1/3}$, где σ — ван-дер-ваальсовский диаметр соответствующего атома (σ и l в Å), см. [327].

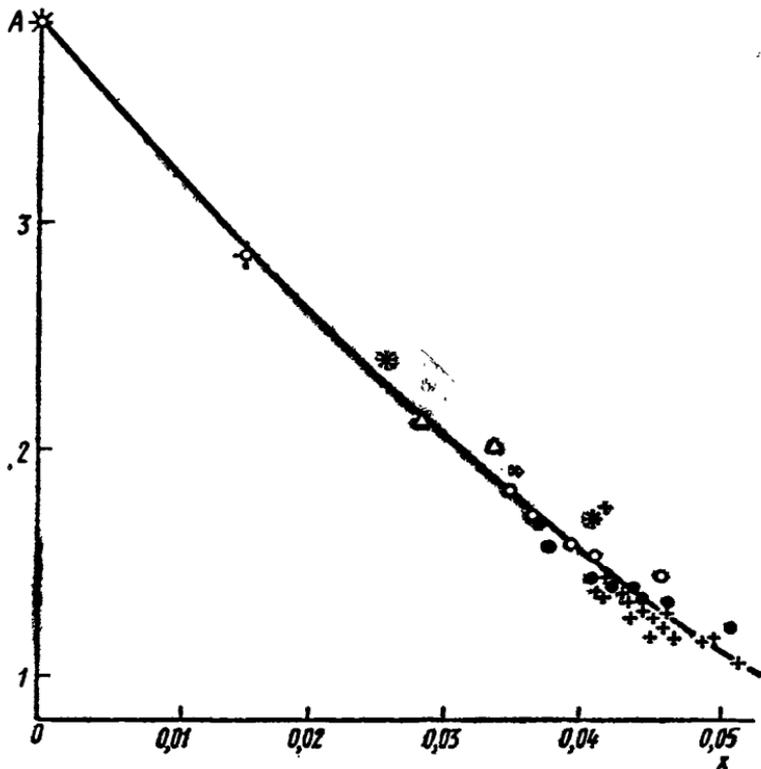


Рис. 3.3. Зависимость $A(x)$ для углеводородов.
 — метан, \square — этан, $*$ — пропан, Δ — бутаны, \times — пентаны, \circ — гексаны, \bullet — гептаны, $+$ — октаны

развитие этого направления может привести к созданию способов машинного подбора веществ, свойства которых были бы максимально близки к заданным.

Подводя итог обсуждению соображений об интерпретации смысла определяющего параметра, следует подчеркнуть, что на этом пути сделаны фактически лишь первые шаги. Необходимо и расширение и углубление вопроса о виде эффективного трехпараметрического потенциала. В области плотных жидкостей, когда молекулы достаточно тесно сближены друг с другом, предпосылки, на которых основываются соображения о ван-дер-ваальсовских силах (метод возмущений в теории дисперсионного взаимодействия, разложение в ряд по обратным степеням сил притяжения), являются в известной мере дискуссионными. В то же время вывод об однопараметрическом характере безразмерного описания свойств подсказывает, что микроскопическое описание со всеми его реальными сложностями все же отличается большой общностью. Соображения теории термодинамического подобия могут сыграть здесь эвристическую роль.

При рассмотрении молекулярно-кинетического подхода к понятию термодинамического подобия мы до сих пор исходили из предположения, что движение системы частиц — молекул подчиняется законам классической механики и что статистический аппарат, используемый для связи микро- и макросвойств также является классическим. Сейчас мы обсудим, какие изменения должны быть внесены при учете квантового характера процессов.

Известно, что особенности квантовых явлений связаны с существованием постоянной Планка h , имеющей размерность действия, т. е. $\frac{[M][L]^2}{[t]}$ ($[t]$ — размерность времени). Учет роли

постоянной Планка должен приводить к появлению нового безразмерного комплекса в тех соотношениях, где сказывается квантовый характер процессов, к появлению нового определяющего параметра. В принципе можно написать бесконечное множество взаимозависимых критериев, так как любой из них, будучи умножен на комплекс $z_{кр}$ в произвольной степени, может также рассматриваться как полноправный определяющий критерий. При выборе квантового определяющего параметра следует руководствоваться соображениями удобства.

Вот один из наиболее простых по форме критериев [34]:

$$\Lambda = \frac{h}{(mk T_{кр})^{1/2} V_{кр}^{1/2}} \quad (3.32)$$

Он имеет и простой физический смысл: это величина, пропорциональная отношению длины волны Де-Бройля h/mv (v — средняя скорость теплового движения) к характеристическому расстоянию $V^{1/2}$ при критической температуре (V — объем в расчете на молекулу). Таким образом, Λ можно рассматривать как приведенную длину волны Де-Бройля. Чем меньше величина Λ , тем меньше должна быть роль квантовых эффектов. Условием справедливости классического описания должно быть неравенство

$$\Lambda \ll 1. \quad (3.33)$$

Условие (3.33) было сформулировано в работах Де-Бура [25], Питцера [26] и Гуггенхейма [27], правда в несколько ином виде, для текущих значений T и v в (3.32), что в принципе более правильно, так как при этом сравниваются характеристические размеры в данном конкретном состоянии, но менее удобно, так как Λ при этом является не определяющим параметром, а текущим критерием.

Другая форма квантового определяющего критерия связана с использованием критериальных единиц (3.2) — (3.4), образованных из параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия. Это дает

$$\Lambda^* = \frac{h}{\sqrt{m \epsilon \cdot \sigma}} \quad (3.34)$$

Физический смысл величины Λ^* остается тем же. Тот же вид имеет и условие справедливости классического приближения

$$\Lambda^* \ll 1. \quad (3.35)$$

Это априорное неравенство является, как показывает опыт, слишком сильным. Реально отклонения от классического поведения определяются не величиной Λ^* , а ее квадратом [35]. Таким образом, вместо (3.35) практически можно использовать условие

$$\Lambda^* < 1. \quad (3.36)$$

Для суждения о величинах Λ^* для ряда веществ приводим табл. 3.3.

Таблица 3.3

| Вещество | He ³ | He ⁴ | H ₂ | Ne | Ar | Kr | Xe | CH ₄ |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| Λ^* | 3,08 | 2,67 | 1,72 | 0,593 | 0,186 | 0,103 | 0,063 | 0,239 |

Можно видеть, что заметных отклонений от классических закономерностей следует ожидать у He³, He⁴ и H₂, слабых — у Ne. С проявлениями квантовых эффектов у остальных веществ можно не считаться. Этот вывод подкрепляется результатами анализа $p-v-T$ -соотношений для перечисленных веществ [25, 35, 36]. Так, для Ne значения $A=100 \mu_{1,6}$ согласно табл. 4.1 практически совпадает со значениями этого параметра для других инертных газов. Для водорода получается уже аномально большое значение $A=8,70$. Еще бóльшую величину A имеет He⁴ ($A=15,2$).

В отличие от газов и жидкостей роль квантового критерия может быть существенной для твердых тел при низких температурах. Этот вопрос будет разобран отдельно в § 11.

Сделанные выводы требуют некоторых уточнений. Речь пока шла о квантовании поступательного движения. Мы не касались вращательного движения молекул и внутренних степеней свободы. Разъяснения на этот счет имеются в работе Гуггенхейма [27]. Проявления внутренних и вращательных степеней свободы независимо от того, являются они классическими или квантовыми, сказываются не на термическом, а на калорическом уравнении состояния. Как уже отмечалось выше, это утверждение справедливо при условии, что непоступательные моды движения не зависят от удельного объема системы.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о молекулярно-кинетическом аспекте теории термодинамического подобия в применении к металлам. Эффективный потенциал сил молекулярного взаимодействия в металлах коренным образом отличается от такового у неметаллических веществ. Вместо привычного потенциала с одной «ямой» здесь мы имеем дело с более сложным, осциллиру-

ющим потенциалом, вид которого в принципе зависит от состояния (плотности и температуры) вещества. Перспектива пролить свет на не до конца ясные закономерности, присущие межчастичному взаимодействию в металлах, на основе анализа поведения макроскопических свойств металлов представляется, конечно, весьма соблазнительной. Некоторые соображения по этому поводу можно найти в § 5, 6, 13 и в [327].

§ 4. Методы теории термодинамического подобия

Рассмотрим сначала термическое уравнение состояния. В § 2 мы писали обобщенный закон соответственных состояний в форме связи приведенных величин π , φ и τ :

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, A) = 0, \quad (4.1)$$

где безразмерные давления, объем и температура являются симплексами:

$$\pi = \frac{p}{P_{кр}}, \quad (4.2)$$

$$\varphi = \frac{v}{V_{кр}}, \quad (4.3)$$

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (4.4)$$

Практическое использование соотношений такого рода требует знания критических параметров $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$. Измерения этих величин связаны с довольно значительными трудностями, погрешности экспериментальных данных оказываются значительно большими, чем для p , v , T -величин в других областях состояния. Точность $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ является одним из основных факторов, ограничивающих применимость приведенных уравнений состояния в форме (4.1).

В настоящее время критические параметры известны для многих, но далеко не для всех практически важных веществ. В табл. 4.1 мы даем сводку критических параметров, составленную по обзорам [37—41, 320] и работам [42—47, 282, 283, 300, 310—313, 315—319].

В эту сводку мы включили только экспериментальные данные или результаты их усреднения. Существующие методы расчета критических параметров будут изложены отдельно, в § 5 и 6.

Недостаточность и неточность сведений о критических параметрах делает необходимым рассматривать иные формы безразмерного описания. Рассмотрим сначала в общем виде вопрос об исключении критических параметров из термического уравнения состояний.

Таблица 4.1

| Формула | Вещество | $T_{кр}, K$ | $P_{кр}, атм$ | $V_{кр}, см^3/моль$ | $\rho_{кр}, г/см^3$ | A |
|--|--------------------------|-------------|---------------|---------------------|---------------------|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4He | гелий-4 | 5,3 | 2,26 | 57,8 | 0,0693 | |
| 3He | гелий-3 | 3,28 | 1,15 | 72,7 | 0,0413 | |
| Ne | неон | 44,45 | 26,9 | 41,8 | 0,483 | 3,8 |
| Ar | аргон | 150,7 | 48,0 | 75,2 | 0,531 | 4,00 |
| Kr | криптон | 209,4 | 54,3 | 92,2 | 0,909 | 4,0 |
| Xe | ксенон | 289,75 | 57,64 | 114 | 1,115 | 4,1 |
| F ₂ | фтор | 144 | 53 | 71 | 0,535 | 3,17 |
| Cl ₂ | хлор | 417 | 76,1 | 124 | 0,573 | 3,1 |
| Br ₂ | бром | 584 | 102 | 135 | 1,18 | 2,58 |
| I ₂ | иод | 826 | 116 | | | 2,75 |
| H ₂ | водород | 33,3 | 12,80 | 65 | 0,0310 | |
| | нормальный | | | | | |
| H ₂ | водород | 33,0 | 12,8 | 61,8 | 0,0326 | |
| | равновесный | | | | | |
| HD | дейтероводород | 36,0 | 14,6 | 144 | 0,0209 | |
| D ₂ | дейтерий | 38,3 | 16,3 | 265 | 0,0151 | |
| | равновесный | | | | | |
| D ₂ | дейтерий | 38,4 | 16,4 | | | |
| | нормальный | | | | | |
| N ₂ | азот | 126,2 | 33,5 | 89,3 | 0,313 | 3,50 |
| O ₂ | кислород | 154,7 | 50,1 | 74 | 0,43 | 3,68 |
| O ₃ | озон | 261 | 54,6 | 89,4 | 0,537 | 2,22 |
| S | сера | 1313 | 116 | | | |
| Hg | ртуть | 1763 ± 15 | 1510 ± 30 | | | |
| K | калий | 2200 ± 30 | 155 ± 15 | | | |
| Cs | цезий | 2020 ± 30 | 110 ± 10 | | | |
| F ₂ O | моноокись фтора | 215,2 | 48,9 | 97,6 | 0,553 | |
| CO ₂ | углекислый газ | 304,20 | 72,9 | 94,0 | 0,468 | 1,9 (6) |
| CO | окись углерода | 132,9 | 34,5 | 93,1 | 0,301 | 3,4 |
| N ₂ O | закись азота | 309,7 | 71,7 | 96,3 | 0,457 | 2,6 |
| NO | окись азота | 180 | 64 | 58 | 0,52 | |
| N ₂ O ₄ | двуокись азота | 431,4 | 100 | 165 | 0,56 | |
| N ₂ O ₅ | пятиокись азота | 431 | 100 | 193 | 0,56 | |
| SO ₂ | сернистый газ | 430,7 | 77,8 | 122 | 0,524 | 1,65 |
| SO ₃ | серный ангидрид | 491,4 | 81 | 126 | 0,633 | |
| H ₂ O | вода | 647,3 | 218,3 | 57,2 | 0,315 | |
| D ₂ O | тяжелая вода | 644 | 216 | 59,1 | 0,338 | |
| NF ₂ H | дифторамина | 403 | 93 | | | |
| NF ₃ | трифтористый азот | 233,8 | 44,7 | | | |
| NH ₃ | аммиак | 405,5 | 111,7 | 72,1 | 0,235 | |
| ND ₃ | дейтероаммиак | 405,5 | | | | |
| CN | циан | 400 | 59 | | | |
| N ₂ F ₂ H ₂ | дифторгидразин- цис | 272 | 70 | | | |
| N ₂ F ₂ H ₂ | дифторгидразин- транс | 260 | 55 | | | |
| N ₂ F ₄ | тетрафторгидра- зин | 309 | 77 | | | |
| N ₂ H ₄ | гидразин | 653 | 145 | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--------------------------------|-----------|-----------|------|------------|---------|
| HF | фтористый водород | 461 | 64,1 | 69 | 0,29 | |
| HCl | хлористый водород | 324,6 | 81,5 | 87 | 0,42 | 2,6 (6) |
| HBr | бромистый водород | 363,2 | 84,0 | | | 3,0 (0) |
| DBr | бромистый дейтерий | 362 | | | | |
| HI | йодистый водород | 423 | 81 | | | 3,4 |
| DI | йодистый дейтерий | 421 | | | | |
| NH ₄ Cl | хлористый аммоний | 1155 ± 15 | 1635 ± 20 | | 0,48 ± 0,4 | |
| H ₂ S | сероводород | 373,6 | 88,9 | 97,7 | 0,349 | 2,87 |
| D ₂ S | дейтерид серы | 372,3 | | | | |
| H ₂ Se | селеноводород | 411 | 88 | | | |
| D ₂ Se | селенодейтерий | 412,4 | | | | |
| BF ₃ | трехфтористый бор | 260,9 | 49,2 | | | 2,10 |
| BCl ₃ | треххлористый бор | 452,0 | 38,2 | | | 2,13 |
| BBr ₃ | трехбромистый бор | 573 | | 278 | 0,90 | 2,03 |
| B ₂ H ₆ | диборан | 290 | 39,8 | 172 | 0,16 | 2,05 |
| BH ₃ C ₃ O ₃ | триметилбораг | 502 | 35 | | | |
| COCl ₂ | фосген | 455 | 56 | 190 | 0,52 | 1,16 |
| C ₂ OCI ₄ | трихлорацетилхлорид | 606 | 41,2 | 331 | 0,55 | |
| ClFO ₃ | фтористый перхлорил | 369 | 53,0 | 161 | 0,637 | |
| PH ₃ | фосфин | 324,5 | 64,5 | | | |
| PD ₃ | дейтерофосфин | 323,6 | | | | |
| PF ₃ | трехфтористый фосфор | 271,1 | 42,7 | | | |
| PCl ₃ | треххлористый фосфор | 563 | | 264 | 0,52 | |
| PBr ₃ | трехбромистый фосфор | 714 | | | | |
| PClH ₄ | хлористый фосфоний | 322,3 | 72,7 | | | |
| PSF ₃ | трифтортиофосфорная кислота | 346 | 37,7 | | | |
| PSF ₂ Cl | хлордифтортиофосфорная кислота | 439,2 | 40,9 | | | |
| AsH ₃ | водородистый мышьяк | 373,1 | | | | |
| AsD ₃ | дейтеромышьяк | 372,1 | | | | |
| AsCl ₃ | хлористый мышьяк | 654,5 | | 252 | 0,72 | |
| SbCl ₃ | хлористая сурьма | 794,1 | | 271 | 0,842 | |
| SbBr ₃ | бромистая сурьма | 904,7 | | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|------|-----|-------|------|
| SbI ₃ | иодистая сурьма | 1101 | | | | |
| GeCl ₄ | четырёххлористый германий | 550,1 | 38 | | | 1,73 |
| SiH ₄ | силан | 269,7 | 47,8 | | | |
| SiF ₄ | четырёхфтористый кремний | 259,1 | 36,7 | | | |
| SiClF ₃ | трифторхлористый кремний | 307,7 | 34,2 | | | 1,58 |
| SiCl ₂ F ₂ | двухфтордвуххлористый кремний | 368,9 | 34,5 | | | 1,75 |
| SiCl ₃ F | трихлорфтористый кремний | 438,5 | 35,3 | | | 1,83 |
| SiCl ₄ | четырёххлористый кремний | 506,7 | 37,1 | | | 1,71 |
| SiBr ₄ | четырёхбромистый кремний | 656 | | | | |
| Si ₂ OCl ₆ | гексахлордисилоксан | 578 | 23,2 | 560 | 0,51 | |
| SnCl ₄ | четырёххлористое олово | 591,9 | 37,0 | 351 | 0,742 | 1,67 |
| SF ₄ | четырёхфтористая сера | 364,1 | | | | |
| SF ₆ | шестифтористая сера | 318,7 | 37,1 | 199 | 0,732 | |
| SF ₅ Cl | монохлорпентафторсульфид | 390,9 | | | | |
| AlCl ₃ | хлористый алюминий | 626,7 | 26,1 | 262 | 0,51 | |
| AlI ₃ | иодистый алюминий | 1006,5 | | | | |
| TiCl ₄ | хлористый титан | 631 | 45,7 | 336 | 0,57 | |
| ZrCl ₄ | хлористый цирконий | 776,7 | 57,4 | 307 | 0,76 | |
| ZrBr ₄ | бромистый цирконий | 805 | 42,9 | 424 | 0,97 | |
| ZrI ₄ | иодистый цирконий | 959 | 40,7 | 530 | 1,13 | |
| HfCl ₄ | хлористый гафний | 725,7 | 54,0 | 302 | 1,06 | |
| HfBr ₄ | бромистый гафний | 746 | 40,5 | 415 | 1,20 | |
| HfI ₄ | иодистый гафний | 916 | 39,0 | 528 | 1,30 | |
| NbCl ₅ | хлористый ниобий | 807 | 46,0 | 397 | 0,68 | |
| NbBr ₅ | бромистый ниобий | 1009 | | 470 | 1,05 | |
| TaCl ₅ | хлористый тантал | 767 | 43 | 403 | 0,89 | |
| TaBr ₅ | бромистый тантал | 973 | | 460 | 1,26 | |
| MoF ₆ | фтористый молибден | 485 | 49,7 | 228 | 0,92 | 2,26 |
| MoCl ₆ | хлористый молибден | 850 | 51,8 | 418 | 0,74 | |
| WF ₆ | фтористый вольфрам | 452,7 | 45,7 | 233 | 1,28 | 1,62 |
| WCl ₆ | хлористый вольфрам | 923 | 49,1 | 422 | 0,94 | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|------------------------------------|-------|-------|-----|-------|---------|
| UF ₆ | фтористый уран | 504,5 | 45,9 | 255 | 1,38 | |
| NiBr ₅ | бромистый никель | 1009 | | | | |
| HgCl ₂ | хлористая ртуть | 972 | 113,7 | 175 | 1,55 | |
| HgBr ₂ | бромистая ртуть | 1011 | | | | |
| HgI ₂ | иодистая ртуть | 1070 | | | | |
| CFCl ₃ | монофтортрихлорметан (фреон-11) | 471,2 | 43,5 | 248 | 0,554 | 2,10 |
| CF ₂ Br ₂ | дифтордибромметан (фреон-12B2) | 471 | 41,7 | | | |
| CF ₂ Cl ₂ | дифтордихлорметан (фреон-12) | 385,0 | 40,7 | 217 | 0,558 | 2,19 |
| CF ₂ ClBr | дифторхлорбромметан (фреон-12B1) | 427 | 42 | 232 | 0,713 | |
| CF ₃ Br | монобромтрифторметан | 340,7 | 41,3 | | | |
| CF ₃ Cl | монохлортрифторметан (фреон-13) | 302,0 | 38,7 | 180 | 0,580 | 2,2 |
| CF ₃ B ₂ | монобромтрифторметан (фреон-13B1) | 340,2 | 39,2 | 200 | 0,76 | 2,32 |
| CF ₄ | четырефтористый углерод (фреон-14) | 227,6 | 36,9 | 140 | 0,630 | 2,19 |
| CCl ₄ | четырехлористый углерод | 556,4 | 45,0 | 276 | 0,558 | 2,06 |
| CHCl ₃ | хлороформ | 536,6 | 54 | 239 | 0,50 | 1,9 (8) |
| CHF ₃ | трифторметан (фреон-23) | 299,0 | 47,7 | 133 | 0,525 | 1,77 |
| CHFCl ₂ | монофтордихлорметан (фреон-21) | 451,6 | 53 | 194 | 0,530 | 1,97 |
| CHF ₂ Cl | диформонохлорметан (фреон-22) | 369,2 | 49,1 | 167 | 0,518 | 1,91 |
| CH ₂ Br ₂ | бромистый метилен | 583 | 71 | | | |
| CH ₂ F ₂ | фтористый метилен | 351,6 | 57,5 | 121 | 0,430 | |
| CH ₂ Cl ₂ | хлористый метилен | 510 | 60 | 180 | 0,47 | 2,01 |
| CH ₃ F | фтористый метил | 317,8 | 58,0 | 113 | 0,300 | 2,1 |
| CH ₃ Cl | хлористый метил | 416,3 | 65,9 | 139 | 0,363 | 2,36 |
| CH ₃ Br | бромистый метил | 464 | 51,5 | | | 2,5 |
| CH ₃ I | иодистый метил | 528 | | 171 | 0,83 | |
| CH ₃ NO ₂ | нитрометан | 588 | 62,3 | 173 | 0,352 | |
| CH ₄ | метан | 190,6 | 45,4 | 99 | 0,162 | 3,95 |
| CH ₄ O | метиловый спирт | 512,6 | 79,9 | 118 | 0,272 | |
| CH ₄ S | метилмеркаптан | 470,0 | 71,4 | 145 | 0,332 | |
| CH ₅ N | метиламин | 430,0 | 73,6 | | | |
| CH ₆ N ₂ | метилгидразин | 667 | 79,3 | 271 | 0,170 | |
| C ₂ F ₂ Cl ₄ | 1,1,2,2-тетрахлор | 551 | | | | |
| C ₂ F ₃ | 1,2-дифторэтан | | | | | |
| ClBr ₂ | 1,1,2-трифтор | 563 | 40,1 | | | |
| C ₂ F ₃ Cl ₃ | 1,2-дибромхлорэтан | | | | | |
| C ₂ F ₃ Cl ₃ | трихлортрифторэтан (фреон-113) | 487,2 | 33,7 | 325 | 0,576 | 1,67 |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------|---|-------|------|-----|-------|--------|
| C_2F_3N | трифторацетонитрил | 311,1 | 35,6 | 202 | 0,47 | |
| C_2F_4 | тетрафторэтилен | 306,4 | 38,9 | 172 | 0,58 | 2,05 |
| $C_2F_4Br_2$ | дибромтетрафторэтан (фреон-114B2) | 487,9 | 34,5 | 328 | 0,793 | |
| $C_2F_4Cl_2$ | 1,1-дихлоро-1,2,3,2-тетрафторэтан | 418,6 | 32,6 | 294 | 0,582 | |
| $C_2F_4Cl_2$ | дихлортetraфторэтан (1,2-дихлоро-1,1,2,2-тетрафторэтан) (фреон-114) | 418,8 | 32,2 | 294 | 0,582 | 1,69 |
| C_2F_5Cl | хлорпентафторэтан | 353,2 | 31,2 | 252 | 0,613 | 1,75 |
| C_2F_6 | гексафторэтан (фреон-116) | 292,8 | 29,4 | 223 | 0,620 | 1,70 |
| C_2HClF_2 | 2-хлоро-1,1-дифторэтилен | 400,6 | 44,0 | 197 | 0,499 | 1,89 |
| $C_2HF_3O_2$ | трифторуксусная кислота | 491,3 | 32,1 | 204 | 0,559 | |
| C_2H_2 | ацетилен (этин) | 308,3 | 60,6 | 113 | 0,231 | 2,1(5) |
| $C_2H_3F_2Cl$ | диформоноклорэтан (фреон-142) | 410,2 | 40,7 | 231 | 0,435 | 1,79 |
| $C_2H_3F_3$ | 1,1,1-трифторэтан | 346,2 | 37,1 | 193 | 0,434 | 1,70 |
| C_2H_3Cl | монохлорэтилен (хлористый винил) | 347,8 | 51,7 | 195 | 0,320 | |
| C_2H_3F | монофторэтилен (фтористый винил) | 327,8 | 51,7 | 144 | 0,320 | |
| C_2H_3N | ацетонитрил | 548 | 47,7 | 173 | 0,237 | |
| C_2H_4 | этилен | 282,3 | 48,6 | 131 | 0,215 | 2,82 |
| $C_2H_4F_2$ | 1,1-дифторэтан | 386,6 | 44,4 | 181 | 0,365 | 1,66 |
| $C_2H_4Cl_2$ | 1,1-дихлорэтан | 523 | 50 | 240 | 0,42 | 1,76 |
| $C_2H_4Cl_2$ | 1,2-дихлорэтан | 561 | 53 | 220 | 0,44 | 1,8 |
| $C_2H_4Br_2$ | 1,2-дибромэтан | 583 | 70,5 | 242 | 0,776 | |
| C_2H_4O | уксусный альдегид | 461 | | | | |
| C_2H_4O | окись этилена | 469 | 71,0 | 140 | 0,314 | |
| $C_2H_4O_3$ | уксусная кислота | 594,5 | 57,1 | 171 | 0,351 | |
| $C_2H_4O_2$ | метилформиат | 487,2 | 59,2 | 172 | 0,349 | 1,64 |
| C_2H_5F | фтористый этил | 375,3 | 46,6 | | | |
| C_2H_5Cl | хлористый этил | 460,4 | 52 | 195 | 0,331 | |
| C_2H_5Br | бромистый этил | 503,8 | 61,5 | 215 | 0,507 | 2,2 |
| C_2H_6 | этан | 305,4 | 48,2 | 148 | 0,203 | 2,89 |
| C_2H_6S | этилмеркаптан | 499 | 54,2 | 207 | 0,300 | 2,14 |
| C_2H_6S | диметилсульфид | 503,0 | 54,6 | 201 | 0,309 | |
| C_2H_6O | диметиловый эфир | 400,0 | 53 | 190 | 0,242 | 2,01 |
| C_2H_6O | этиловый спирт | 516,2 | 63,0 | 167 | 0,276 | |
| C_2H_7N | диметиламин | 437,6 | 52,4 | | | |
| C_2H_7N | этиламин | 456 | 55,5 | | | |
| $C_3F_5Cl_3$ | пентафтортрихлорпропан (фреон-215) | 505 | 30,4 | 391 | 0,608 | |
| C_3F_5ClO | пентафторхлорацистон | 410,6 | 28,0 | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------|--|-------|------|-----|-------|----------|
| $C_3F_6Cl_2$ | 1,1,1,2,3,3-гексафтор 2,3-дихлорпропан (фреон-216) | 449 | 28,9 | 365 | 0,605 | 1,16 |
| C_3F_6O | перфторацетон | 367,2 | 28,0 | | | |
| C_3F_7Cl | гептафторхлорпропан (фреон-217) | 395 | 27,4 | 340 | 0,601 | 1,22 |
| C_3F_8 | перфторпропан (фреон-218) | 345,0 | 26,4 | 299 | 0,628 | 1,43 |
| $C_3H_3F_5$ | 1,1,2-пентафторпропан | 380,1 | 31,0 | 273 | 0,491 | |
| C_3H_4 | пропалдиен (аллен) | 393 | | | | |
| C_3H_4 | метилацетилен (аллилен) | 402,4 | 53,5 | 164 | 0,245 | |
| C_3H_5Cl | хлористый пропилен | 514 | | | | |
| C_3H_5N | пропионитрил | 564,4 | 41,3 | 230 | 0,240 | |
| C_3H_6 | циклопропан | 397,8 | 54,2 | | | 2,65 |
| C_3H_6 | пропилен | 365,0 | 45,6 | 181 | 0,233 | 2,44 |
| C_3H_6O | ацетон | 508,2 | 46,4 | 209 | 0,278 | 1,39 |
| C_3H_6O | окись пропилена | 482,2 | 48,6 | 186 | 0,312 | |
| $C_3H_6O_2$ | пропионовая кислота | 612 | 53 | 230 | 0,32 | |
| $C_3H_6O_2$ | метилацетат | 506,8 | 46,3 | 228 | 0,325 | 1,32 (1) |
| $C_3H_6O_2$ | этилформиат | 508,4 | 46,8 | 229 | 0,323 | 1,56 |
| C_3H_7Cl | хлористый пропилен | 503 | 45,2 | | | 1,83 |
| C_3H_8 | пропан | 369,8 | 41,9 | 203 | 0,217 | 2,39 (3) |
| C_3H_8O | метил-этиловый эфир | 437,8 | 43,4 | 221 | 0,272 | 2,02 |
| C_3H_8O | пропиловый спирт | 536,7 | 51,0 | 218 | 0,275 | |
| C_3H_8O | изопропиловый спирт | 508,3 | 47,0 | 220 | 0,273 | |
| C_3H_8S | метил-этилсульфид (2-тиабутан) | 553 | 42 | | | |
| $C_3H_9O_2$ | метилаль | 497 | | | | |
| C_3H_9N | триметиламин | 433,2 | 40,2 | 254 | 0,233 | |
| C_3H_9N | пропиламин | 497,0 | 46,8 | | | |
| C_3H_9N | изопропиламин | 476 | | | | |
| C_4F_8 | перфторциклобутан (фреон-С318) | 388,4 | 27,4 | 325 | 0,616 | 1,21 |
| $C_4F_8Br_2$ | α , ω -дибромоктафторбутан | 532,6 | 23,9 | | | 1,14 |
| C_4F_{10} | перфторбутан | 386,4 | 22,9 | 378 | 0,629 | 1,15 |
| C_4H_4S | тиофен | 579,4 | 56,2 | 219 | 0,385 | |
| C_4H_4O | фуран | 490,2 | 54,3 | 218 | 0,312 | |
| C_4H_5N | пиррол | 639,8 | | | | |
| C_4H_6 | этилацетилен (1-бутин) | 463,6 | | | | |
| C_4H_6 | диметилацетилен (2-бутин) | 488,6 | | | | |
| C_4H_6 | дивинил (1,3-бутадиен) | 425 | 42,7 | 221 | 0,245 | |
| $C_4H_6O_3$ | уксусный ангидрид | 569,1 | 46,2 | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|---|-------|------|-----|-------|----------|
| C_4H_7N | бутиронитрил | 582,2 | 37,4 | | | |
| C_4H_8 | 1-бутен | 419,6 | 39,7 | 240 | 0,234 | 2,09 |
| C_4H_8 | <i>цис</i> -2-бутен | 435,5 | 41,5 | 240 | 0,234 | |
| C_4H_8 | <i>транс</i> -2-бутен | 428,6 | 40,5 | 236 | 0,236 | |
| C_4H_8 | изобутилен (2-метилпропен) | 417,9 | 39,5 | 239 | 0,235 | 2,03 |
| C_4H_6O | тетрагидрофуран | 540,2 | 51,2 | 224 | 0,322 | |
| C_4H_8O | винилэтиловый эфир | 475 | 40,2 | | | |
| C_4H_8O | метилэтилкетон | 535,6 | 41,0 | 267 | 0,270 | |
| C_4H_8S | тетрагидротиофен | 632,0 | | | | |
| $C_4H_8O_2$ | диоксан | 587 | 51,4 | 238 | 0,370 | 1,52 |
| $C_4H_8O_2$ | масляная кислота | 628 | 52 | 290 | 0,304 | |
| $C_4H_8O_2$ | изомаляная кис- лота | 609 | 40 | 292 | 0,302 | |
| $C_4H_8O_2$ | этилацетат | 523,2 | 37,8 | 286 | 0,308 | 1,14 |
| $C_4H_8O_2$ | пропилформиат | 538,0 | 40,1 | 285 | 0,309 | 1,33 |
| $C_4H_8O_2$ | метилпропионат | 530,6 | 39,5 | 282 | 0,312 | 1,21 |
| C_4H_9N | пирролидин | 568,6 | 55,4 | 249 | 0,286 | |
| C_4H_{10} | бутан | 425,2 | 37,5 | 255 | 0,228 | 2,03 (7) |
| C_4H_{10} | изобутан | 408,1 | 36,0 | 263 | 0,221 | 2,16 |
| $C_4H_{10}O$ | диэтиловый эфир | 466,7 | 35,9 | 280 | 0,265 | 1,56 |
| $C_4H_{10}O$ | бутиловый спирт | 562,9 | 43,6 | 274 | 0,270 | |
| $C_4H_{10}O$ | вторичный бути- ловый спирт | 536,0 | 41,4 | 268 | 0,276 | |
| $C_4H_{10}O$ | 2-метил-1-пропа- нол (изобутиловый спирт) | 547,7 | 42,4 | 273 | 0,272 | |
| $C_4H_{10}O$ | третичный бути- ловый спирт | 506,2 | 39,2 | 275 | 0,270 | |
| $C_4H_{10}S$ | диэтилсульфид (3-тиопентан) | 557 | 39,1 | 318 | 0,284 | 1,55 |
| $C_4H_{10}O_2$ | 1,2-диметоксиэтан | 536 | 38,2 | 271 | 0,333 | |
| $C_4H_{11}N$ | диэтиламин | 496,6 | 36,6 | 301 | 0,243 | |
| $C_4H_{11}N$ | бутиламин | 524 | 41 | | | |
| $C_4H_{14}S_2$ | этилдисульфид (3,4-дитиогексан) | 642 | | | | |
| C_5F_{12} | перфторпентан | 422 | 20,1 | | | 1,14 |
| C_5HF_{11} | ундекафторпентан | 444,0 | | | | |
| C_5H_5N | пиридин | 620,0 | 55,6 | 254 | 0,312 | |
| C_5H_6O | 2-метилфуран | 527 | 46,6 | 247 | 0,333 | |
| C_5H_8 | пропилацетилен (1-пентин) | 493,4 | | | | |
| C_5H_8 | циклопентен | 506,0 | | | | |
| C_5H_{10} | циклопентан | 511,6 | 44,5 | 260 | 0,27 | 2,06 (1) |
| C_5H_{10} | 1-пентен | 464,7 | 40 | | | 1,53 |
| C_5H_{10} | <i>цис</i> -2-пентен | 476 | 36 | | | 1,56 |
| C_5H_{10} | <i>транс</i> -2-пентен | 475 | 36 | | | |
| C_5H_{10} | изоамилен | 464,8 | 33,9 | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|------------------------------------|-------|------|-----|-------|----------|
| C_8H_{10} | 2-метил-2-бутен | 470 | 34 | | | 1,59 |
| $C_8H_{10}O$ | метилпропилкетон | 564,0 | 38,4 | 301 | 0,286 | |
| $C_8H_{10}O$ | диэтилкетон | 561,0 | 36,9 | 336 | 0,256 | |
| $C_8H_{10}O$ | метилизопропил-кетон | 553,4 | 38,0 | 310 | 0,278 | |
| $C_8H_{10}O$ | 2-метилтетрагидрофуран | 537 | 37,1 | 267 | 0,322 | |
| $C_8H_{10}O_2$ | метилбутират | 554,4 | 34,3 | 340 | 0,300 | 1,08 |
| $C_8H_{10}O_2$ | метил-2-метилпропионат | 540,8 | 33,9 | 339 | 0,301 | |
| $C_8H_{10}O_2$ | этилпропионат | 546,0 | 33,2 | 345 | 0,296 | 0,97 |
| $C_8H_{10}O_2$ | пропилацетат | 549,4 | 32,9 | 345 | 0,296 | 1,02 |
| $C_8H_{10}O_2$ | изобутилформиат | 551,4 | 38,3 | 350 | 0,29 | 1,07 |
| $C_8H_{10}O_2$ | валериановая кислота | 651 | | | | |
| $C_8H_{10}O_2$ | изовалериановая кислота | 634 | | | | |
| $C_8H_{11}N$ | пиперидин | 594,0 | | | | |
| C_8H_{12} | пентан | 469,6 | 33,2 | 304 | 0,237 | 1,69 (5) |
| C_8H_{12} | изопентан | 460,4 | 33,4 | 306 | 0,236 | 1,89 |
| C_8H_{12} | неопентан | 433,7 | 31,6 | 303 | 0,238 | 2,4 |
| $C_8H_{12}O$ | амиловый спирт | 586 | | 326 | 0,270 | |
| $C_8H_{12}O$ | 2-метил-1-бутанол | 579,4 | | | | |
| $C_8H_{12}O$ | 3-метил-1-бутанол | 545 | | | | |
| C_8F_5Br | бромпентафторбензол | 570 | 44,6 | | | |
| C_8F_5Cl | хлорпентафторбензол | 571 | 31,8 | | | 1,03 |
| C_8F_6 | перфторбензол | 516,7 | 32,6 | | | 1,12 |
| C_8F_{12} | перфторциклогексан | 457,2 | 24 | | | |
| C_8F_{12} | перфтор-1-гексен | 454,4 | | | | |
| C_8F_{14} | перфторгексан | 447,6 | 18,8 | | | 0,98 |
| C_8HF_5 | пентафторбензол | 532,0 | 34,7 | | | 1,12 |
| C_8HF_{11} | ундекафторциклогексан | 477,6 | | | | |
| C_8HF_{13} | тридекафторгексан | 471,8 | | | | |
| $C_8H_4Cl_2$ | дихлорбензол | 729 | | | | |
| C_8H_5F | фторбензол | 560,1 | 44,9 | 269 | 0,357 | 1,70 |
| C_8H_5Cl | хлорбензол | 632,4 | 44,6 | 308 | 0,365 | 1,70 |
| C_8H_5Br | бромбензол | 670,0 | 44,6 | 324 | 0,485 | 1,70 |
| C_8H_5I | иодбензол | 721 | 44,6 | 351 | 0,581 | 1,70 |
| C_8H_6 | бензол | 562,1 | 48,3 | 259 | 0,302 | 1,92 (8) |
| C_8H_6O | фенол | 694,2 | 60,5 | | | |
| C_8H_7N | анилин | 699 | 52,4 | 274 | 0,340 | |
| C_8H_7N | α -пиколин (2-метилпиридин) | 621 | | | | |
| C_8H_7N | β -пиколин (3-метилпиридин) | 645 | | | | |
| C_8H_7N | γ -пиколин (4-метилпиридин) | 646 | | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|---------------------------------|-------|------|-----|-------|----------|
| C_6H_{10} | 2-гексадиен (диаллил) | 507,6 | | | | |
| C_6H_{10} | циклогексен | 560,4 | | | | |
| $C_6H_{10}O$ | циклогексанон | 629 | 38 | | | |
| $C_6H_{11}N$ | капронитрил | 622,0 | 32,1 | | | |
| C_6H_{12} | 1-гексен | 504,0 | | | | |
| C_6H_{12} | циклогексан | 553,4 | 40,2 | 308 | 0,273 | 1,90 (8) |
| C_6H_{12} | метилциклопентан | 532,7 | 37,4 | 319 | 0,264 | 1,82 |
| $C_6H_{12}O$ | циклогексанол | 625 | 37 | | | |
| $C_6H_{12}O$ | 4-метил-2-пента- нон | 571 | 32,3 | | | |
| $C_6H_{12}O_2$ | метилвалерианат | 567 | | | | |
| $C_6H_{12}O_2$ | бутилацетат | 579 | | | | |
| $C_6H_{12}O_2$ | изобутилацетат | 561 | 31 | | | 0,8 (5) |
| $C_6H_{12}O_2$ | этилизобутират | 553 | 30 | 421 | 0,276 | 0,9 (1) |
| $C_6H_{12}O_2$ | этилбутират | 566 | 30 | | | 0,85 |
| $C_6H_{12}O_2$ | пропилпропаноат | 578 | | | | |
| $C_6H_{12}O_2$ | изоамилформиат | 576 | 34 | | | 0,89 |
| $C_6H_{12}O_2$ | паральдегид | 563 | | | | |
| C_6H_{14} | гексан | 508,0 | 29,9 | 368 | 0,234 | 1,42 (8) |
| C_6H_{14} | 2-метилпентан | 497,5 | 29,7 | 367 | 0,235 | 1,55 (4) |
| C_6H_{14} | 3-метилпентан | 504,4 | 30,8 | 367 | 0,235 | 1,57 (8) |
| C_6H_{14} | 2,2-диметилбутан (неогексан) | 488,7 | 30,4 | 359 | 0,240 | 1,82 (2) |
| C_6H_{14} | 2,3-диметилбутан | 499,9 | 30,8 | 358 | 0,241 | 1,74 (6) |
| $C_6H_{14}O$ | гексилловый спирт | 610 | | 381 | 0,268 | |
| $C_6H_{14}O$ | диизопропиловый эфир | 500,0 | 44,4 | 386 | 0,265 | 1,50 |
| $C_6H_{14}O_2$ | ацеталь (диаце- таль) | 527 | | | | |
| $C_6H_{15}N$ | триэтиламин | 535 | 30 | 390 | 0,26 | |
| $C_6H_{15}N$ | диизопропиламин | 522 | | | | |
| $C_6H_{15}N$ | дипропиламин | 550 | 31 | | | |
| C_7F_8 | октафтортолуол | 534,4 | 26,8 | | | 0,90 |
| C_7F_{14} | перформетилцик- логексан | 486,8 | 23 | | | |
| C_7F_{14} | перфтор-1-гептен | 478,2 | | | | |
| C_7F_{16} | перфторгептан | 474,8 | 16,0 | 664 | 0,584 | 0,91 |
| C_7HF_{15} | пентадекафтор- гептан | 495,8 | | | | |
| C_7H_5N | бензонитрил | 699,4 | 41,6 | | | |
| C_7H_8 | толуол | 591,7 | 40,6 | 316 | 0,292 | 1,64 (8) |
| C_7H_8O | бензальдегид | 625 | 21,5 | | | |
| C_7H_8O | m-крезол | 705,8 | 45,0 | 310 | 0,35 | |
| C_7H_8O | o-крезол | 697,6 | 49,4 | | | |
| C_7H_8O | p-крезол | 704,6 | 50,8 | | | |
| C_7H_8O | анизол | 641 | 41,2 | | | |
| C_7H_9N | 2-метиланилин (o-толуидин) | 694 | 37 | | | |
| C_7H_9N | 3-метиланилин (m-толуидин) | 709 | 41 | | | |
| C_7H_9N | 4-метиланилин (p-толуидин) | 667 | 23,5 | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----------------------|-------|------|-----|-------|----------|
| C_4H_9N | <i>n</i> -метиланилин | 701 | 51,3 | | | |
| C_7H_9N | 2,3-лутидин | 655,4 | | | | |
| | (2,3-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_9N | 2,4-лутидин | 647 | | | | |
| | (2,4-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_9N | 2,5-лутидин | 644,2 | | | | |
| | (2,5-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_9N | 2,6-лутидин | 623,8 | | | | |
| | (2,6-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_9N | 3,4-лутидин | 683,8 | | | | |
| | (3,4-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_9N | 3,5- лутидин | 667,2 | | | | |
| | (3,5-диметилпиридин) | | | | | |
| C_7H_{14} | 1-гептен | 537,2 | | | | |
| C_7H_{14} | этилциклопентан | 569,5 | 33,5 | 375 | 0,262 | 1,59 (3) |
| C_7H_{14} | метилциклогексан | 572,1 | 34,3 | 368 | 0,267 | 1,79 (2) |
| $C_7H_{14}O_2$ | изоамилацетат | 599 | | | | |
| $C_7H_{14}O_2$ | этилизовалерианат | 588 | | | | |
| $C_7H_{14}O_2$ | этилвалерианат | 570 | | | | |
| $C_7H_{14}O_2$ | пропилизобутират | 589 | | | | |
| $C_7H_{14}O_2$ | пропилбутират | 600 | | | | |
| $C_7H_{14}O_2$ | изобутилпропионат | 502 | | | | |
| C_7H_{16} | гептан | 540,2 | 27,0 | 432 | 0,232 | 1,20 (5) |
| C_7H_{16} | 2-метилгексан | 530,3 | 27,0 | 421 | 0,238 | 1,29 |
| C_7H_{16} | 3-метилгексан | 535,2 | 27,8 | 404 | 0,248 | 1,29 |
| C_7H_{16} | 3-этилпентан | 540,8 | 28,6 | 416 | 0,241 | 1,38 |
| C_7H_{16} | 2,2-диметилпентан | 520,4 | 27,4 | 416 | 0,241 | 1,43 |
| C_7H_{16} | 2,3-диметилпентан | 537,3 | 28,7 | 393 | 0,255 | 1,44 |
| C_7H_{16} | 2,4-диметилпентан | 519,7 | 27,0 | 397 | 0,240 | 1,40 |
| C_7H_{16} | 3,3-диметилпентан | 536,3 | 29,1 | 414 | 0,242 | 1,52 |
| C_7H_{16} | 2,2,3-триметилбутан | 531,1 | 29,2 | 398 | 0,252 | 1,67 |
| $C_7H_{16}O$ | гептиловый спирт | 633 | | 435 | 0,267 | |
| C_8F_{18} | перфтороктан | 502 | 16,4 | | | |
| C_8H_{10} | этилбензол | 617,1 | 35,6 | 374 | 0,284 | 1,39 (2) |
| C_8H_{10} | <i>c</i> -ксилол | 630,2 | 36,8 | 369 | 0,288 | 1,41 |
| C_8H_{10} | <i>m</i> -ксилол | 617,0 | 35,0 | 376 | 0,282 | 1,34 |
| C_8H_{10} | <i>p</i> -ксилол | 616,2 | 34,7 | 379 | 0,280 | 1,37 |
| $C_8H_{10}O$ | <i>o</i> -этилфенол | 703,0 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | <i>m</i> -этилфенол | 716,4 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | <i>p</i> -этилфенол | 716,4 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 2,3-ксиленол | 722,8 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 2,4-ксиленол | 707,6 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 2,5-ксиленол | 723,0 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 2,6-ксиленол | 701,0 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 3,4-ксиленол | 729,8 | | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|------------------------------------|-------|------|-----|-------|---------|
| $C_8H_{10}O$ | 3,3-ксиленол | 715,6 | | | | |
| $C_8H_{10}O$ | фенетол | 647 | 33,8 | | | |
| $C_8H_{11}N$ | димегиланилин | 687 | 35,8 | | | |
| C_8H_{16} | 1-октен | 566,6 | | | | |
| C_8H_{16} | 2,4,4-триметилпентен-2 | 543,1 | | | | |
| $C_8H_{16}O_2$ | изобутилбутират | 611 | | | | |
| $C_8H_{16}O_2$ | изобутилизобутират | 602 | | | | |
| $C_8H_{16}O_2$ | пропилизовалерианат | 609 | | | | |
| $C_8H_{16}O_2$ | изоамилпропионат | 611 | | | | |
| C_8H_{18} | октан | 568,8 | 24,5 | 492 | 0,232 | 1,03(9) |
| C_8H_{18} | 2-метилгептан | 595,6 | 24,5 | 488 | 0,234 | 1,06 |
| C_8H_{18} | 3-метилгептан | 563,6 | 25,1 | 464 | 0,246 | 1,10 |
| C_8H_{18} | 4-метилгептан | 561,7 | 25,1 | 476 | 0,240 | 1,11 |
| C_8H_{18} | 3-этилгексан | 565,4 | 25,7 | 455 | 0,251 | 1,15 |
| C_8H_{18} | 2,2-диметилгексан | 549,8 | 25,0 | 478 | 0,239 | 1,27 |
| C_8H_{18} | 2,3-диметилгексан | 563,4 | 25,9 | 468 | 0,244 | 1,25 |
| C_8H_{18} | 2,4-диметилгексан | 553,5 | 25,2 | 472 | 0,242 | 1,23 |
| C_8H_{18} | 2,5-диметилгексан | 550,0 | 24,5 | 482 | 0,237 | 1,18(2) |
| C_8H_{18} | 3,3-диметилгексан | 562,0 | 26,2 | 443 | 0,258 | 1,33 |
| C_8H_{18} | 3,4-диметилгексан | 568,8 | 26,6 | 466 | 0,245 | 1,26 |
| C_8H_{18} | 3-этил-2-метилгептан | 567,0 | 26,7 | 443 | 0,258 | 1,26 |
| C_8H_{18} | 3-этил-3-метилгептан | 576,5 | 27,7 | 466 | 0,251 | 1,38 |
| C_8H_{18} | 2,2,3-три-метилпентан | 563,4 | 28,9 | 436 | 0,262 | 1,76 |
| C_8H_{18} | 2,2,4-триметилпентан (изооктан) | 543,9 | 25,3 | 468 | 0,244 | 1,42(6) |
| C_8H_{18} | 2,3,3-триметилпентан | 573,5 | 27,8 | 455 | 0,261 | |
| C_8H_{18} | 2,3,4-триметилпентан | 566,3 | 26,9 | 461 | 0,248 | 1,36 |
| C_8H_{18} | 2,2,3,3-тетраметилбутан | 567,8 | 28,3 | 461 | 0,248 | |
| $C_8H_{18}O$ | октиловый спирт | 658 | | 490 | 0,266 | |
| $C_8H_{19}N$ | дибутиламин | 598 | | | | |
| C_9F_{20} | перфторнонан | 524 | 15,4 | | | 0,73 |
| C_9H_7N | хинолин | 782 | | | | |
| C_9H_7N | изохинолин | 803 | | | | |
| C_9H_{12} | пропилбензол | 638,3 | 31,6 | 440 | 0,273 | 1,21 |
| C_9H_{12} | изопропилбензол (кумол) | 631,0 | 31,7 | 430 | 0,28 | 1,39 |
| C_9H_{12} | 1,2,3-триметилбензол | 664,5 | 34,1 | 430 | 0,28 | |
| C_9H_{12} | 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол) | 649,1 | 31,9 | 430 | 0,28 | 1,15 |
| C_9H_{12} | 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) | 637,3 | 30,9 | 430 | 0,28 | 1,04 |
| C_9H_{12} | 2-этил-1-метилбензол | 653 | 31 | 430 | 0,28 | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|---|-------|------|-----|------|----------|
| C_9H_{12} | 3-этил-1-метил-бензол | 636 | 31 | 430 | 0,28 | |
| C_9H_{12} | 4-этил-1-метил-бензол | 636 | 31 | 430 | 0,28 | |
| $C_9H_{13}N$ | <i>n-n</i> -диметил- <i>o</i> -толуидин | 668 | 30,8 | | | |
| $C_9H_{18}O_2$ | изоамилбутират | 619 | | | | |
| $C_9H_{18}O_2$ | изобутилизовалерианат | 621 | | | | |
| C_9H_{20} | нонан | 594,6 | 22,8 | | | 0,87 (9) |
| C_9H_{20} | 2,2,3,3-тетраметилпентан | 590 | 22,0 | | | |
| C_9H_{20} | 2,2,3,4-тетраметилпентан | 575 | 21,1 | | | |
| C_9H_{20} | 2,2,4,4-тетраметилпентан | 556 | 19,5 | | | |
| C_9H_{20} | 2,3,3,4-тетраметилпентан | 590 | 21,8 | | | |
| C_9H_{20} | 2,2,3-триметилгексан | 574 | 21,1 | | | |
| C_9H_{20} | 2,2,4-триметилгексан | 562 | | | | |
| C_9H_{20} | 2,2,5-триметилгексан | 568 | 20 | | | |
| C_9H_{20} | 2,2-диметилгептан | 568 | 20,6 | | | |
| C_9H_{20} | 2,3-диметилгептан | 583 | 21,9 | | | |
| C_9H_{20} | 2,4-диметилгептан | 571 | 21,3 | | | |
| C_9H_{20} | 2,5-диметилгептан | 574 | 21,2 | | | |
| C_9H_{20} | 2,6-диметилгептан | 578 | 20,8 | | | |
| C_9H_{20} | 3,3-диметилгептан | 578 | 21,1 | | | |
| C_9H_{20} | 3,4-диметилгептан | 584 | 22,3 | | | |
| C_9H_{20} | 3,5-диметилгептан | 575 | 21,5 | | | |
| C_9H_{20} | 4,4-диметилгептан | 575 | 21,0 | | | |
| C_9H_{20} | 4-этилгептан | 584 | 22,4 | | | |
| C_9H_{20} | 2,3-диметил-3-этилпентан | 591,1 | | | | |
| C_9H_{20} | 4-метилоктан | 586 | 22,1 | | | |
| C_9H_{20} | 3-этилгептан | 586 | 22,0 | | | |
| C_9H_{20} | 2-метилоктан | 585 | 21,8 | | | |
| C_9H_{20} | 3-метилоктан | 588 | 22,2 | | | |
| C_9H_{20} | 3-этил-2-метилгексан | 580 | 21,8 | | | |
| C_9H_{20} | 4-этил-2-метилгексан | 573 | 21,2 | | | |
| C_9H_{20} | 3-этил-3-метилгексан | 586 | 21,6 | | | |
| C_9H_{20} | 4-этил-3-метилгексан | 585 | 22,4 | | | |
| $C_{10}F_8$ | перфторнафталин | 673,0 | | | | |
| $C_{10}F_{12}$ | перфтордекан | 542 | 14,3 | 410 | 0,31 | 0,65 |
| $C_{10}H_8$ | нафталин | 748,4 | 40,0 | | | 1,51 |
| $C_{10}H_{14}$ | вторичнобутилбензол | 648 | | | | |

Таблица 4.1 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|---|-------|------|-----|-------|----------|
| C ₁₀ H ₁₄ | <i>n</i> -бутилбензол | 660,4 | 28,5 | 497 | 0,270 | |
| C ₁₀ H ₁₄ | изобутилбензол | 650 | 31 | | | 1,08 |
| C ₁₀ H ₁₄ | 1,2,4,5-тетраметил- бензол (дурол) | 675,6 | 28,6 | | | 0,94 |
| C ₁₀ H ₁₄ | 1,2,3,5-тетраметил- бензол (изодурол) | 662,1 | | | | |
| C ₁₀ H ₁₄ | <i>o</i> -цимол | 658 | 28,6 | | | |
| C ₁₀ H ₁₄ | <i>n</i> -цимол | 658 | 28,6 | | | |
| C ₁₀ H ₁₈ | <i>цис</i> -декагидронаф- талин (декалин) | 702,2 | | | | |
| C ₁₀ H ₁₈ | <i>транс</i> -декагидра- нафталин (декалин) | 690,0 | | | | |
| C ₁₀ H ₁₉ N | каприлонитрил | 622,0 | 32,1 | | | |
| C ₁₀ H ₂₀ | 2,6,6-триметил- гептен-2 | 614,6 | | | | |
| C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | этилоктаноат | 659 | | | | |
| C ₁₀ H ₂₂ | декан | 617,4 | 20,7 | | | 0,75 (7) |
| C ₁₀ H ₂₂ S | 2,8-диметил-5-тио- нонан (изопентил- сульфид) | 664 | | | | |
| C ₁₁ H ₁₀ | 1-метилнафталин | 772 | | | | |
| C ₁₁ H ₁₀ | 2-метилнафталин | 761 | | | | |
| C ₁₁ H ₁₆ | 1-фенилпентан (амилбензол) | 682 | | | | |
| C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | этилнонаноат | 674 | | | | |
| C ₁₁ H ₂₄ | ундекан | 638,7 | 19,1 | | | 0,65 (5) |
| C ₁₂ H ₁₀ | дифенил | 789 | 38 | 502 | 0,307 | |
| C ₁₂ H ₁₈ | 2-фенилгексан | 691 | | | | |
| C ₁₂ H ₁₈ | 1-фенилгексан | 701 | | | | |
| C ₁₂ H ₁₈ | гексаметилбензол | 707 | | | | |
| C ₁₂ H ₂₆ | додекан | 658,2 | 17,5 | | | 0,56 (4) |
| C ₁₃ H ₂₀ | 2-фенилгептан | 701 | | | | |
| C ₁₃ H ₂₀ | 1-фенилгептан (гептилбензол) | 717 | | | | |
| C ₁₃ H ₂₈ | тридекан | 675,4 | 16,1 | | | 0,48 (1) |
| C ₁₄ H ₂₂ | 2-фенилоктан | 715 | | | | |
| C ₁₄ H ₂₂ | 1-фенилоктан (октилбензол) | 731 | | | | |
| C ₁₄ H ₃₀ | тетрадекан | 691,1 | 14,7 | | | 0,43 (5) |
| C ₁₆ H ₂₄ | 2-фенилнонан | 729 | | | | |
| C ₁₆ H ₂₄ | 1-фенилнонан (нонилбензол) | 748 | | | | |
| C ₁₆ H ₃₂ | пентадекан | 705,6 | 13,5 | | | 0,38 |
| C ₁₆ H ₃₄ | гексадекан | 718,9 | 12,4 | | | 0,34 |
| C ₁₇ H ₃₆ | гептадекан | 731,3 | 11,4 | | | 0,30 |
| C ₁₈ H ₁₈ | <i>o</i> -терфенил | 891,0 | 38,5 | 769 | 0,306 | |
| C ₁₈ H ₁₈ | <i>m</i> -терфенил | 924,8 | 34,6 | 784 | 0,300 | |
| C ₁₈ H ₁₈ | <i>p</i> -терфенил | 926,0 | 32,8 | 779 | 0,302 | |
| C ₁₈ H ₃₈ | октадекан | 742,7 | 10,5 | | | 0,26 |
| C ₁₉ H ₄₀ | нонадекан | 753,3 | 9,6 | | | 0,23 |
| C ₂₀ H ₄₂ | эйкозан | 763,2 | 8,8 | | | 0,20 |

Обобщенный закон соответственных состояний запишем в виде

$$\Phi \left(\frac{P}{P_{кр}}, \frac{V}{V_{кр}}, \frac{T}{T_{кр}}, A \right) = 0. \quad (4.5)$$

Это уравнение содержит 4 индивидуальных параметра $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$, A . Число независимых параметров, однако, на единицу меньше. В самом деле, из (2.21) следует необходимая взаимосвязь:

$$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = f(A). \quad (4.6)$$

Число индивидуальных характеристик для неассоциированных веществ равно трем.

Напишем (4.5) для трех точек:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \left(\frac{\dot{p}_1}{P_{кр}}, \frac{v_1}{V_{кр}}, \frac{T_1}{T_{кр}}, A \right) &= 0, \\ \Phi \left(\frac{p_2}{P_{кр}}, \frac{v_2}{V_{кр}}, \frac{T_2}{T_{кр}}, A \right) &= 0, \\ \Phi \left(\frac{p_3}{P_{кр}}, \frac{v_3}{V_{кр}}, \frac{T_3}{T_{кр}}, A \right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

Формулы (4.6) и (4.7) образуют систему четырех уравнений относительно четырех неизвестных. Эта система уравнений при разумном выборе соответствующих точек может быть в принципе разрешена и определенные из нее параметры использованы для описания $p-v-T$ -соотношений в форме (4.5) во всей области состояний. Термическое уравнение состояния таким образом может быть полностью определено по трем опорным точкам на поверхности $p-v-T$.

Количество исходной информации может быть сокращено, если одну из исходных точек расположить на известной линии $p-v-T$ -поверхности, например на бинадали. На линии насыщения должны выполняться соотношения

$$\frac{p}{P_{кр}} = F_p \left(\frac{T}{T_{кр}}, A \right), \quad (4.8)$$

$$\frac{v_{ж}}{V_{кр}} = F_v \left(\frac{T}{T_{кр}}, A \right) \quad (4.9)$$

($v_{ж}$ — удельный объем жидкой среды).

Задание одной точки (p , v , T) на линии насыщения дает уже два уравнения. Все четыре параметра могут быть в принципе найдены из данных для двух точек, если одна из них относится к кривой сосуществования. Наконец, информация о двух точках на линии насыщения будет уже избыточной. В этом случае достаточно задать одну точку полностью (давление и объем), а для второй точки использовать только давление или только объем. Еще более удобной исходной информацией является задание следующей тройки данных на линии насыщения: p_1 при t_1 , $t_{кип}$ (температура кипения), v_2 при t_2 . С этой исходной тройкой может конкурировать

следующая: v_1 при t_1 , v_2 при t_2 , $t_{\text{кип}}$. В соответствии с изложенным заданием каждого набора исходных сведений достаточно для определения $p-v-T$ -соотношений во всей области состояния жидкогазового вещества.

Далее пойдет речь о путях практической реализации этой, намеченной пока только в принципе, программы. Методы и приемы теории термодинамического подобия, излагаемые ниже, имеют значение не только для описания термических свойств, но и для изучения поведения широкой совокупности термодинамических и кинетических характеристик всех фаз.

Один из наиболее простых способов уменьшения числа критических параметров, фигурирующих в (4.5), был рассмотрен в § 2. Он заключается в использовании вместо критического объема параметрической единицы

$$V' = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}} \quad (4.10)$$

для образования безразмерной плотности

$$\varphi' = \frac{v}{V'} = \frac{v P_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}}. \quad (4.11)$$

В рамках обобщенного закона соответственных состояний отношение V' к критическому объему должно быть однозначной функцией параметра A :

$$\frac{V'}{V_{\text{кр}}} = f(A). \quad (4.12)$$

Вместо безразмерной переменной φ' можно использовать ее комбинацию с другими симплексами, а именно

$$z = \frac{vp}{RT} = \frac{\varphi' \pi}{\tau} = \frac{\varphi \pi}{\tau f(A)}. \quad (4.13)$$

Тогда (4.1) можно рассматривать в форме связи:

$$\Phi(z, \pi, \tau, A) = 0. \quad (4.14)$$

Чаще всего это уравнение применяют в виде, разрешенном относительно z :

$$z = z(\pi, \tau, A). \quad (4.15)$$

Соотношения такого рода удобны не только тем, что содержат два, а не три критических параметра, как (4.1), но и тем, что зависимая переменная в этой функции является коэффициентом сжимаемости, величиной непосредственным образом характеризующей отклонения поведения веществ от закона идеальных газов.

Использование комплексов, подобных z , т. е. комплексов, не содержащих параметров, — один из важнейших приемов аппарата теории подобия [48].

Приведем примеры иных апараметрических комплексов:

1) при исследовании поверхностного натяжения (σ) жидкостей можно использовать комплекс

$$\Pi = \frac{\sigma \cdot v^{2/3}}{T}; \quad (4.16)$$

2) при изучении теплоты испарения жидкостей (u) целесообразно рассматривать отношение

$$U = \frac{u}{RT}; \quad (4.17)$$

3) для анализа поведения вязкости жидкостей (η) на линии насыщения очень удобно использовать комплекс

$$L = \frac{\eta M^{1/6}}{\rho^{2/3} (RT)^{1/2}}. \quad (4.18)$$

Форма представления комплексов, подобных Π , U , L , может быть очень разнообразной. Каждый из них, умноженный на z в любой степени, образует новый безразмерный апараметрический комплекс.

Особенно большие выгоды приносит использование апараметрических комплексов при описании свойств жидкостей на линии насыщения, где можно изучать безразмерные зависимости, вообще не содержащие размерных параметров. Вот их примеры:

$$\Pi = \Pi(z), \quad (4.19)$$

$$U = U(z), \quad (4.20)$$

$$L = L(z). \quad (4.21)$$

Частным видом последней зависимости является, например, формула

$$\frac{\eta M^{0,6} p^{0,43}}{\rho^{1,1} T^{0,93}} = \text{const} \quad (4.22)$$

(здесь p — давление насыщенных паров), не содержащая индивидуальных параметров. (Эта формула предложена нами [23] для области относительно высоких температур — см. также § 15.)

Разновидностью апараметрических комплексов, применяемых для безразмерного описания свойств, можно считать симплексы, составленные из значений рассматриваемого свойства сосуществующих фаз, например, жидкости и пара на линии насыщения

$$\frac{x_{\text{ж}}}{x_{\text{п}}}$$

Представляют практический интерес, в частности, соотношения: для плотности

$$\frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{п}}} = f(\tau), \quad (4.23)$$

$$\frac{\rho_{ж}}{\rho_{п}} = f(z); \quad (4.24)$$

для вязкости

$$\frac{\eta_{ж}}{\eta_{п}} = f(\tau), \quad (4.25)$$

$$\frac{\eta_{ж}}{\eta_{п}} = f(z). \quad (4.26)$$

Другой важный прием практики использования теории подобия — применение вместо $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ иных характеристических параметров приведения. В принципе в качестве характеристических единиц (масштабов) P^* , V^* , T^* могут быть выбраны значения ρ , v , T в любом соответственном состоянии.

Так, при исследовании термического уравнения состояния в качестве характеристической температуры может быть использована T_b — температура Бойля, определяемая из условия равенства нулю второго вириального коэффициента; соответственными состояниями являются точки на кривой Бойля для $z = \text{const}$ [49, 50]. Есть рекомендации по использованию в качестве опорной точки пересечения кривой идеального газа и кривой линии инверсии эффекта Джоуля — Томсона [51]. Последние работы на эту тему [52, 53, 306, 307, 309].

При исследовании соотношений на линии насыщения в форме зависимости приведенного свойства $x/x_{кр}$ от приведенной температуры $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ распространен прием исключения $x_{кр}$ путем введения иной характеристической величины x^* , равной значению x при фиксированном $\tau = \tau_0$. Соотношения типа

$$\frac{x}{x_{\tau_0}} = f(\tau) \quad (4.27)$$

требуют знания лишь одного критического параметра — $T_{кр}$. Примерами использования соотношений (4.22) могут служить зависимости для давления насыщенных паров

$$\frac{p}{p_{\tau_0}} = f(\tau), \quad (4.28)$$

ортобарических плотностей жидкости и насыщенного пара

$$\frac{\rho_{ж}}{\rho_{ж \tau_0}} = f(\tau), \quad (4.29)$$

$$\frac{\rho_{п}}{\rho_{п \tau_0}} = f(\tau). \quad (4.30)$$

В § 6, 12—16 мы познакомимся со многими другими примерами применения этого метода уменьшения числа критических параметров.

Следующий прием, используемый для безразмерного описания функциональных связей без сведений о критических параметрах, мы разъясним применительно к свойствам жидкости или пара на линии насыщения.

Рассмотрим зависимость

$$x = x(T) \quad (4.31)$$

(x — какое-то изучаемое свойство).

Безразмерная форма этой зависимости должна иметь вид

$$\frac{x}{x^*} = f\left(\frac{T}{T^*}\right). \quad (4.32)$$

Напишем систему уравнений:

$$\frac{x_0}{x_*} = f\left(\frac{T_0}{T^*}\right), \quad (4.33)$$

$$\frac{x_1}{x_*} = f\left(\frac{T_1}{T^*}\right), \quad (4.34)$$

где индексы 0 и 1 относятся к двум конкретным состояниям вещества; (4.33) и (4.34) будем рассматривать как систему двух уравнений относительно двух неизвестных. Ее решение можно записать в виде

$$x^* = x_0 f_x\left(\frac{x_0}{x_1}, \frac{T_0}{T_1}\right), \quad (4.35)$$

$$T^* = T_0 f_T\left(\frac{x_0}{x_1}, \frac{T_0}{T_1}\right). \quad (4.36)$$

С помощью этих соотношений рассматриваемая безразмерная функция (4.32) может быть записана в виде

$$\frac{x}{x_0} = f\left(\frac{T}{T_0}, \frac{x_0}{x_1}, \frac{T_0}{T_1}\right). \quad (4.37)$$

В этом соотношении полностью отсутствуют критические параметры. Параметрами приведения служат переменные одного из произвольно выбранных состояний того же вещества. «Расплатой» за это удобство является зависимость еще от двух симплексов x_0/x_1 и T_0/T_1 .

Как использовать соотношения такого рода?

Пусть известна типовая зависимость $x(T)$ для какого-то вещества. Фиксируем отношение $T_0/T_1 = \xi$, где, например, $\xi = 2$, т. е. будем в дальнейшем сравнивать свойства при температурах T_0 и T_1 , всегда отличающихся в ξ раз. Задавая T_0 и тем самым x_0 , получаем зависимость

$$\frac{x}{x_0} = f\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (4.38)$$

При изменении T_0 эта зависимость будет меняться, и кривая (4.38)

будет иной. Каждой из таких кривых можно поставить в соответствие значение x_0/x_1 , которое будет характеризовать именно эту кривую, будет являться «номером» этой кривой. Двухпараметрическое семейство

$$\frac{x}{x_0} = f\left(\frac{T}{T_0}, \frac{x_0}{x_1}, \xi\right) \quad (4.39)$$

должно быть тождественным для группы подобных веществ. Пусть, далее, мы располагаем двумя значениями x_0' и x_1' при T_0' и T_1' для другого вещества. Зная $T_0'/T_1' = \xi'$ и x_0'/x_1' , по изученным кривым (4.39) мы можем определить весь вид температурной зависимости $x'(T)$. В этом практическая ценность данного приема. Он, таким образом, позволяет восстановить кривую $x(T)$ по двум ее точкам, если известна аналогичная зависимость для подобного вещества. С подробностями, относящимися к рассматриваемому методу, мы познакомимся в § 5, 6 (см. также [48]).

Четвертый способ безразмерного описания связан с использованием дифференцирования, с изучением зависимости производных. Существует немало производных, представляющих принципиальный и практический интерес. Таковы, например, коэффициент термического расширения, сжимаемость, а из калорических величин — теплоемкость. С их помощью могут быть образованы безразмерные комплексы вида

$$\frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (4.40)$$

$$\frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (4.41)$$

Безразмерной величиной является фактически и теплоемкость, отнесенная к молю вещества. Представляют интерес комплексы, содержащие ортобарические производные

$$\frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right), \quad \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \quad (4.42)$$

(дифференцирование вдоль кривой насыщения).

Примерами использования комплексов с производными могут служить соотношения на линии насыщения:

$$\frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = f(z), \quad (4.43)$$

$$\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = f(z). \quad (4.44)$$

Знания критических параметров для них, как можно видеть, не требуется.

Стоит обратить внимание на возможность использования и производных более высокого порядка.

Несколько в стороне от рассмотренных приемов использования теории подобия находятся способы, которые можно было бы назвать сравнительными. В этих способах вопрос о конкретном виде функциональной связи исследуемых переменных непосредственно не рассматривается. Вместо него предлагается ряд эмпирических приемов, преобразующих результаты, известные для выбранного, «эталонного» вещества в данные для родственного. Признаком «родственности» при этом чаще всего является принадлежность вещества к определенному гомологическому ряду. Сравнительные способы, таким образом, применяются не к группе подобных веществ.

Применение сравнительных методов ограничивается соотношениями на линии равновесия жидкость — пар. Большое количество разнообразных приемов предложено, например, для сопоставления давления насыщенных паров [54]. Вот один из них (метод В. А. Киреева):

$$\lg p = \alpha \lg p_0 + \beta. \quad (4.45)$$

Формула (4.45) представляет собой соотношение между давлением пара изучаемого вещества и давлением пара вещества сравнения p_0 при условии, что эти давления берутся при одинаковых температурах ($t = t_0$); α и β при этом, конечно, меняются от вещества к веществу (величина α может быть найдена по отношению теплот парообразования). С точки зрения теории подобия индивидуальные константы формулы (4.45) «скрывают» в себе 5 размерных параметров: $P_{кр}$, $T_{кр}$, $T_{0 кр}$, $P_{0 кр}$, A . Не удивительно поэтому, что соотношения такого типа являются приближенными, справедливыми для сравнительно узкого диапазона состояний.

Примерами использования методов пересчета данных для «родственных» веществ могут служить работы [55—58].

Перечисленными здесь методами не исчерпывается совокупность приемов теории термодинамического подобия. Некоторые специфические приемы (например, изучение связи параметров одинаковой размерности для разных веществ) изложены в связи с анализом конкретных вопросов в гл. II и III.

§ 5. Давление насыщенных паров

Мы не случайно начинаем эту часть монографии, посвященную конкретным аспектам использования теории подобия, с вопросов, относящихся к свойствам вещества вблизи линии сосуществования системы жидкость — пар. Уже в § 3 мы обращали внимание на то, что наиболее удобным способом нахождения определяющего параметра в обобщенном законе соответственных состояний является использование сведений о давлении насыщенных паров. Далее, из § 4 следовало, что наиболее простой и, с другой стороны, очень разнообразный вид безразмерных соотношений может быть получен при рассмотрении зависимостей величин на линии насыщения. Это дает возможность в наиболее ясном виде проанализировать многие важные стороны практики использования теории подобия. Помимо этого именно изучение безразмерных соотношений на линии насыщения дает, как будет показано ниже, довольно простые и эффективные способы нахождения критических параметров $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$. Это вооружает нас для рассмотрения в дальнейшем более общих и сложных задач, связанных с термическими, калорическими и термокинетическими уравнениями состояния в широкой области изменения переменных.

Обсуждение вопроса о давлении насыщенных паров жидкостей мы начнем с рассмотрения основной формы представления температурной зависимости

$$\pi = \pi(\tau), \quad (5.1)$$

где $\pi = \frac{p}{P_{кр}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}}.$

Рассмотрим сначала таблицу, представляющую (5.1) в виде зависимости $\lg p/P_{кр}$ от $T_{кр}/T$ при различных значениях $\lg A$ (см. [59]).

Эта таблица составлена на основе хорошо изученных значений давления насыщенных паров и критических величин двадцати C_5 — C_8 углеводородов [37]. Мы ограничились здесь интервалом A от 1 до 2, так как именно на него приходится подавляющее большинство веществ. Таблица составлена таким образом, что между столбцами и строками в любом месте ее возможна линейная интерполяция.

| $\frac{T_{кр}/T}{\lg A}$ | 0,000 | 0,050 | 0,100 | 0,150 | 0,200 | 0,250 | 0,300 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 1,050 | 1,832 | 1,836 | 1,839 | 1,842 | 1,845 | 1,848 | 1,851 |
| 1,100 | 1,670 | 1,676 | 1,682 | 1,689 | 1,695 | 1,701 | 1,707 |
| 1,150 | 1,510 | 1,519 | 1,528 | 1,538 | 1,547 | 1,558 | 1,567 |
| 1,200 | 1,349 | 1,362 | 1,375 | 1,389 | 1,402 | 1,417 | 1,431 |
| 1,250 | 1,187 | 1,204 | 1,221 | 1,239 | 1,257 | 1,276 | 1,295 |
| 1,300 | 1,024 | 1,045 | 1,067 | 1,088 | 1,110 | 1,134 | 1,157 |
| 1,350 | 2,860 | 2,885 | 2,911 | 2,936 | 2,962 | 2,990 | 1,017 |
| 1,400 | 2,693 | 2,722 | 2,753 | 2,783 | 2,813 | 2,845 | 2,876 |
| 1,450 | 2,523 | 2,557 | 2,592 | 2,628 | 2,662 | 2,699 | 2,734 |
| 1,500 | 2,351 | 2,390 | 2,430 | 2,471 | 2,509 | 2,551 | 2,591 |
| 1,550 | 2,177 | 2,221 | 2,266 | 2,311 | 2,355 | 2,401 | 2,446 |
| 1,600 | 2,000 | 2,050 | 2,100 | 2,150 | 2,200 | 2,250 | 2,300 |
| 1,650 | 3,820 | 3,875 | 3,931 | 3,987 | 2,042 | 2,097 | 2,152 |
| 1,700 | 3,637 | 3,699 | 3,761 | 3,823 | 3,883 | 3,943 | 3,003 |
| 1,750 | 3,451 | 3,521 | 3,588 | 3,657 | 3,721 | 3,787 | 3,851 |
| 1,800 | 3,264 | 3,340 | 3,413 | 3,488 | 3,558 | 3,629 | 3,698 |
| 1,850 | 3,075 | 3,156 | 3,235 | 3,317 | 3,393 | 3,469 | 3,543 |
| 1,900 | 4,883 | 4,970 | 3,056 | 3,143 | 3,226 | 3,307 | 3,387 |
| 1,950 | 4,689 | 4,782 | 4,876 | 4,968 | 3,058 | 3,144 | 3,230 |
| 2,000 | 4,483 | 4,592 | 4,694 | 4,792 | 4,887 | 4,979 | 3,071 |

При рассмотрении этой таблицы можно увидеть, что почти во всей области изменения переменных имеет место близкая к линейной зависимость $\lg \pi$ от $\lg A$. Этот факт был замечен впервые Риделем, в формуле которого (2.14) фигурирует линейная связь между $\lg \pi$ и α_R (см. (2.18)).

Те же самые соотношения были представлены Питцером и др. [22] в форме

$$\lg \pi = \lg \pi^0 + \alpha_p \frac{\partial \lg \pi}{\partial \alpha_p}, \quad (5.2)$$

где $\lg \pi^0$ — «идеальная» зависимость для одноатомных веществ, к которой близки данные для инертных газов. Табулированные функции $\lg \pi^0$ и $\frac{\partial \lg \pi}{\partial \alpha_p}$ фактически тождественны аналогичным функциям

Риделя. В одной из наших работ [60] была предложена эмпирическая формула, где также выделен член, описывающий поведение одноатомных веществ. Позднее, в работе [61], мы предложили еще одну формулу такого типа:

$$-\lg \pi = \varphi + (0,605 - \lg A) \psi, \quad (5.3)$$

$$\text{где } \varphi = 0,232 x + \frac{0,0138 x}{1 + 0,135 x + 0,12 x^3},$$

$$\psi = 0,173 x \frac{(1 + 0,1 x)(1 + 0,385 x)}{1 + 0,749 x},$$

$$x = 10 (\tau^{-1} - 1).$$

Функция φ этой формулы найдена путем анализа данных [36] и [62] для инертных газов, функция ψ — путем усреднения данных для 25 углеводородов [37].

Существование изученных зависимостей π (τ , A) позволяет использовать их для расчетов давления насыщенных паров по известным значениям критических давления и температуры и параметра A . Последний, в свою очередь, может быть определен по одному известному значению давления насыщенного пара. В качестве такового удобнее всего использовать атмосферное давление, т. е. сведения о температуре кипения. Таким образом, приходим к следующим методам расчета¹.

Определяются: $p=p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A .

Исходные данные: $P_{кр}$, $T_{кр}$, $t_{кип}$.

Метод расчета: формулы Риделя (2.14) (1A)

или соответствующие таблицы в [19] или [22]

Последовательность расчета:

по $t_{кип}$ находится $\tau_{кип}$ и $\pi_{кип} = \frac{1}{P_{кр}}$;

по (2.14) определяется величина α_R , которая может быть пересчитана в A согласно (2.17). По известному значению α_R и формулам (2.14) определяется π для любого τ , из величины π находится p .

Аналогично

Определяется: $p=p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A .

Исходные данные: $P_{кр}$, $T_{кр}$, $t_{кип}$.

Метод расчета: по формуле (5.3).

(1B)

Последовательность расчета:

по $t_{кип}$ находятся $\tau_{кип}$ и $\pi_{кип} = \frac{1}{P_{кр}}$;

по (5.3) определяется величина A .

По известному значению A и формуле (5.3) определяется π для любого τ , из величин π находятся p .

Приведем пример расчетов давления насыщенных паров рассматриваемыми методами.

Нормальный гексан

Исходные данные: $P_{кр}=29,9$ атм, $T_{кр}=508,0^\circ$ (см. табл. 4.1), $t_{кип}=68,7^\circ$ [37].

¹ Мы будем использовать единый трафарет для выделения сведений о расчетных методах.

Таблица 5.2

| t° | Опытные данные [37] | | | Расчет | | | | | | | | | | |
|-----|---------------------|-----------|-----|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----|-----------|
| | Уиллинг-хема | Юнга | Кея | {1A} | {1B} | {1C} | {2A} | {2B} | {2C} | {3} | {3A} | {4} | {7} | {17} |
| -80 | 0,058 мм | | | 0,074 мм | 0,057 мм | 0,054 мм | 0,078 мм | 0,061 мм | 0,051 мм | 0,056 мм | 0,057 мм | 0,051 мм | | 0,052 мм |
| -70 | 0,19 | | | 0,22 | 0,19 | 0,18 (5) | 0,24 | 0,20 | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | | 0,18 |
| -60 | 0,56 | | | 0,61 | 0,54 | 0,55 | 0,64 | 0,56 | 0,52 | 0,54 | 0,54 | 0,52 | | 0,53 |
| -50 | 1,44 | | | 1,50 | 1,38 | 1,42 | 1,57 | 1,44 | 1,37 | 1,38 | 1,36 | 1,37 | | 1,39 |
| -40 | 3,34 | | | 3,39 | 3,21 | 3,32 | 3,52 | 3,32 | 3,22 | 3,24 | 3,23 | 3,22 | | 3,25 |
| -30 | 7,08 | 6,95 мм | | 7,07 | 6,87 | 7,10 | 7,28 | 7,06 | 6,92 | 6,89 | 6,91 | 6,92 | | 6,96 |
| -20 | 14,0 | 14,1 | | 13,8 | 13,6 | 14,1 | 14,2 | 13,9 | 13,8 | 13,6 | 13,6 | 13,8 | | 13,9 |
| -10 | 25,9 | 25,9 | | 25,5 | 25,2 | 26,1 | 26,1 | 25,7 | 25,6 | 25,4 | 25,3 | 25,6 | | 25,8 |
| 0 | 45,3 | 45,5 | | 44,6 | 44,4 | 45,7 | 45,5 | 45,1 | 45,1 | 44,7 | 44,5 | 45,1 | | 45,3 |
| 10 | 75,7 | 75,0 | | 74,6 | 74,3 | 76,6 | 76,0 | 75,3 | 75,3 | 75,0 | 74,7 | 75,3 | | 75,3 |
| 20 | 121 | 120 | | 120 | 120 | 122 | (121) | (121) | (121) | (121) | 120 | (121) | | 122 |
| 30 | 187 | 185 | | 185 | 185 | 188 | 187 | 187 | 187 | 187 | 186 | 187 | | 187 |
| 40 | 279 | 277 | | 277 | 278 | 280 | 280 | 280 | 279 | 281 | 279 | 279 | | 279 |
| 50 | 405 | 401 | | 405 | 404 | 406 | 408 | 405 | 405 | 409 | 406 | 405 | | (405) |
| 60 | 573 мм | 566 мм | | 571 мм | 572 мм | 574 мм | 578 мм | 573 мм | 573 мм | 581 мм | 575 мм | 573 мм | | 572 мм |
| 70 | 1,040 атм | 1,036 атм | | 1,042 атм | 1,040 атм | 1,042 атм | 1,047 | 1,042 атм | 1,043 атм | 1,06 атм | 1,045 атм | 1,043 атм | | 1,040 атм |
| 80 | 1,41 | 1,40 | | 1,41 | 1,42 | 1,41 | 1,42 | 1,41 | 1,41 | 1,43 | 1,41 | 1,41 | | 1,41 |
| 90 | 1,86 | 1,85 | | 1,87 | 1,87 | 1,86 | 1,88 | 1,86 | 1,87 | 1,90 | 1,88 | 1,87 | | 1,88 |

То же, что методом {4}

| t° | Опытные данные [37] | | | Расчет | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------|------|----------|--------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------------------------|------|
| | Уиллинг-хема | Юнга | Кея | {1A} | {1B} | {1C} | {2A} | {2B} | {2C} | {3} | {3A} | {4} | {7} | {17} |
| 100 | 2,43 | 2,42 | 2,43 атм | 2,45 | 2,43 | 2,43 | 2,45 | 2,43 | 2,44 | 2,47 | 2,44 | 2,44 | То же, что методом {4} | 2,44 |
| 110 | 3,11 | 3,10 | | 3,13 | 3,12 | 3,12 | 3,13 | 3,11 | 3,14 | 3,17 | 3,14 | 3,14 | | 3,13 |
| 120 | 3,94 | 3,92 | | 3,97 | 3,94 | 3,95 | 3,97 | 3,92 | 3,98 | 4,01 | 3,92 | 3,98 | | 3,97 |
| 130 | 4,91 | 4,89 | | 4,96 | 4,91 | 4,94 | 4,95 | 4,88 | 4,98 | 5,00 | 4,93 | 4,98 | | 4,96 |
| 140 | 6,05 | 6,06 | | 6,12 | 6,04 | 6,11 | 6,11 | 6,00 | 6,17 | 6,15 | 6,07 | 6,17 | | 6,13 |
| 150 | 7,37 | 7,38 | 7,37 | 7,46 | 7,36 | 7,48 | 7,43 | 7,31 | 7,55 | 7,50 | 7,38 | 7,55 | | 7,49 |
| 160 | | 8,94 | | 9,02 | 8,89 | 9,06 | 8,97 | 8,81 | 9,15 | 9,06 | 8,92 | 9,15 | | 9,11 |
| 170 | | 10,7 | | 10,8 | 10,6 | 10,9 | 10,8 | 10,55 | 10,7 | 10,9 | 10,7 | 10,7 | | 10,9 |
| 180 | | 12,7 | | 12,8 | 12,7 | 12,9 | 12,8 | 12,5 | 13,1 | 12,9 | 12,7 | 13,1 | | 13,0 |
| 190 | | 15,0 | | 15,2 | 15,0 | 15,3 | 15,1 | 14,8 | 15,1 | 15,3 | 15,0 | 15,1 | | 15,1 |
| 200 | | 17,6 | 17,8 | 17,8 | 17,6 | 18,0 | 17,7 | 17,4 | 18,2 | 18,0 | 17,7 | 18,2 | | 18,1 |
| 210 | | 20,5 | | 20,8 | 20,6 | 20,9 | 20,7 | 20,4 | 21,2 | 21,0 | 20,7 | 21,2 | | 21,1 |
| 220 | | 23,8 | | 24,2 | 24,0 | 24,3 | 23,9 | 23,7 | 24,6 | 24,5 | 24,2 | 24,6 | | 24,4 |
| 230 | | 27,6 | 28,0 | 27,9 | 27,9 | 27,9 | 27,7 | 26,9 | 28,4 | 28,4 | 28,0 | 28,4 | | 28,2 |
| - A | 1,43 (табл. 4.1) | | | 1,44 | 1,44 | 1,47 | 1,47 | 1,48 | 1,45 | 1,43 | 1,43 | — | 1,40 | 1,43 |
| P _{кр} , атм | 29,9 (табл. 4.1) | | | — | — | — | 29,6 | 29,4 | 30,3 | 30,5 | 30,0 | — | 29,7 | 30,0 |
| T _{кр} , К | 508,0 (табл. 4.1) | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 507 | 508 |

Результаты расчетов приведены в табл. 5.2. Можно видеть, что оба метода расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако в области малых давлений метод {1В} дает несколько лучшие результаты. Приведем пример расчета.

Этилацетат

Исходные данные: $P_{кр}=37,8$ атм, $T_{кр}=523,3^\circ$ (см. табл. 4.1), $t_{кип}=77,1^\circ$ [62].

Результаты расчета методом {1В} представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

| $t^\circ \text{C}$ | р расчет | р опыт [63] | $t^\circ \text{C}$ | р расчет | р опыт [63] |
|--------------------|-------------|----------------|--------------------|-------------|----------------|
| 20 | 72,4 мм | 72,8 мм | 130 | 4,30 | 4,34 |
| 30 | 118 | 119 | 140 | 5,41 | 5,46 |
| 40 | 185 | 186 | 150 | 6,70 | 6,79 |
| 50 | 282 | 282 | 160 | 8,35 | 8,23 |
| 60 | 413 | 415 | 170 | 10,0 | 10,2 |
| 70 | 592 | 596 мм | 180 | 12,0 | 12,3 |
| 80 | 1,09 атм | 1,09 атм | 190 | 14,4 | 14,7 |
| 90 | 1,49 | 1,49 | 200 | 17,1 | 17,5 |
| 100 | 1,99 | 2,00 | 210 | 20,2 | 20,6 |
| 110 | 2,61 | 2,63 | 220 | 23,8 | 24,1 |
| 120 | 3,38 | 3,40 | 230 | 27,8 | 28,2 |
| | | | 240 | 32,4 | 32,7 |

Приводимый пример является одной из иллюстраций применимости рассматриваемых соотношений (конкретных выводов из однопараметрического закона соответственных состояний) к полярным веществам.

Описанные здесь способы представления функции $\pi(\tau, A)$ и расчета давления паров типа {1} не являются единственными. В литературе имеются еще два сходных метода расчета: Фроста и др. и Миллера. Сопоставление этих методов друг с другом и с методом Риделя {1А}, проведенное в [64], приводит к выводу о том, что сколько-нибудь существенных преимуществ эти методы не имеют; поэтому здесь они не рассматриваются.

Следующий шаг в практике применения соотношений типа $\pi = \pi(\tau, A)$ связан с отказом от использования значения критического давления. Уменьшение числа критических параметров при этом должно быть компенсировано заданием еще одного значения давления насыщенных паров (практически удобно, конечно, использовать результаты измерений при температурах, меньших температуры кипения). Критическое давление при этом может быть исключено путем образования разности

$$\lg p_1 - \lg p_2 = \lg \pi_1 - \lg \pi_2 = f(\tau_1, A) - f(\tau_2, A). \quad (5.4)$$

Определение параметра A из такого соотношения очень облегчается благодаря отмеченному выше факту линейной зависимости

сти $\lg \pi$ от $\lg A$. Из (5.3) получаем, учитывая, что $p_2 = 1$ атм и $\tau_2 = \tau_{\text{кип}}$,

$$0,605 - \lg A = \frac{-\lg p_1 - \varphi(\tau_1) + \varphi(\tau_{\text{кип}})}{\psi(\tau_1) - \psi(\tau_{\text{кип}})}. \quad (5.5)$$

По Риделю аналогично.

$$\alpha_R - 7 = \frac{-\lg p_1 - \varphi(\tau_1) + \varphi(\tau_{\text{кип}})}{\psi(\tau_1) - \psi(\tau_{\text{кип}})}. \quad (5.6)$$

После определения A критическое давление может быть найдено из сведений о p_1 , τ_1 , после чего расчет может быть проведен непосредственно по зависимости $\pi = \pi(A, \tau)$.

Итак, имеем:

Определяются: $p = p(t)$ (давление насыщенных паров), параметр A .

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , $t_{\text{кип}}$, $T_{\text{кр}}$.

Метод расчета: по формулам (5.6) и (2.14).

Последовательность расчета: по формуле (5.6) определяется параметр α_R , который может быть пересчитан в A по (2.18). Для $p = p_1$ при T_1 из (2.14) определяется $P_{\text{кр}}$. По формулам (2.14) или таблицам [19] или [22] определяются значения π для любых τ , из величин π находится p . {2A}

Определяется: $p = p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A , $P_{\text{кр}}$.

Исходные данные: p_1 при t_1 , $t_{\text{кип}}$, $T_{\text{кр}}$.

Метод расчета: по формулам (5.5) и (5.3).

Последовательность расчета: по формуле (5.5) находится A , по формуле (5.3) для p_1 при T_1 определяется $P_{\text{кр}}$ с помощью (5.3) определяются значения π для любых τ и с их помощью — $p(t)$. {2B}

Рассмотрим пример таких расчетов.

Гексан

Исходные данные: $T_{\text{кр}} = 508,0$ К (см. табл. 4.1), $t_{\text{кип}} = 68,7^\circ$ [37], $z = 3$, $p = 121$ мм при $t = 20^\circ$ [37].

Результаты расчетов имеются в табл. 5.2. Можно видеть, что расчет методом {2B}, так же как и в случае метода {1B}, для низких температур дает лучшие результаты.

Далее рассмотрим путь исключения из расчетных соотношений критических параметров, основанный на использовании поливариантных комплексов.

В работе [59] мы рассмотрели зависимость

$$z = \frac{p^0}{RT} = f(\tau, A) \quad (5.7)$$

на линии насыщения, представив ее в форме связи величин

$$\tau^{-1} = f(\lg K, \lg A), \quad (5.8)$$

где

$$K = \frac{T p}{M p} = \frac{1}{z R} \quad (5.9)$$

(ρ — плотность; здесь и в дальнейшем M — молекулярный вес; в комплексе $K\rho$ в г/см³, ρ в мм рт. ст.). Функция (5.8) представлена в табл. 5.4 [64].

Таблица 5.4

| $\lg A \backslash \lg K$ | 0,000 | 0,100 | 0,200 | 0,300 |
|--------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\overline{1},300$ | 1,947 | 2,010 | 2,074 | 2,13 ₉ |
| $\overline{1},100$ | 1,895 | 1,954 | 2,014 | 2,075 |
| $\overline{2},900$ | 1,841 | 1,896 ₅ | 1,953 | 2,010 ₅ |
| $\overline{2},700$ | 1,785 | 1,837 ₅ | 1,890 ₅ | 1,945 |
| $\overline{2},500$ | 1,728 | 1,777 | 1,827 | 1,878 |
| $\overline{2},300$ | 1,670 | 1,717 | 1,763 | 1,810 |
| $\overline{2},100$ | 1,612 | 1,655 ₅ | 1,698 ₅ | 1,741 |
| $\overline{3},900$ | 1,554 | 1,599 ₅ | 1,633 | 1,672 |
| $\overline{3},700$ | 1,495 | 1,531 | 1,568 | 1,603 |
| $\overline{3},500$ | 1,435 | 1,468 | 1,502 | 1,535 |

Таблица допускает линейную интерполяцию по столбцам и строкам. Она охватывает диапазон температур приблизительно до температуры кипения и интервал значений A , соответствующий подавляющему большинству органических жидкостей.

Стоит обратить внимание на то, что согласно этой таблице величина τ^{-1} практически линейно зависит от $\lg A$, т. е.

$$\tau^{-1} = f_1(K) + \lg A \cdot f_2(K). \quad (5.10)$$

В чем практический интерес рассматриваемого соотношения?

Пусть при какой-либо температуре t_1 (практически при температуре ниже температуры нормального кипения) известны значения давления паров p_1 и плотности ρ_1 . Если, далее, известно значение критической температуры, то табл. 5.4 позволяет определить величину A . После этого может быть использовано любое из соотношений (2.14) или (5.3) для определения $P_{кр}$ и $p(t)$. Учитывая сопоставление результатов использования методов {1А} с {1В} и {2А} с {2В}, мы далее ограничиваемся одним вариантом, основанным на формуле (5.3).

Получаем следующий метод расчета.

Определяются: $p = p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A , $P_{кр}$.

Исходные данные: $T_{кр}$, ρ_1 и q_1 при t_1 ($t_1 \leq t_{кип}$), M .

Метод расчета: табл. 5.4, формула (5.3).

Последовательность расчета: по исходным данным находится величина K , с помощью табл. 5.4 определяется параметр A . По величине ρ_1 и A с помощью формулы (5.3) определяется $P_{кр}$. Расчеты $\pi(\tau)$ проводятся по формуле (5.3). Из величины π определяются значения p . {3}

Приводим пример расчета.

Гексан

Исходные данные: $T_{кр} = 508,0$ К (из табл. 4.1); при $t_1 = 20^\circ$, 4
 $\rho_1 = 121$ мм [37], $q_1 = 0,659$ г/см³ [65]; $M = 86,1$.

Результаты приведены в табл. 5.2. Еще один пример расчета методом {3}, для хлорбензола, можно найти в [59].

Видоизмененный метод расчета типа {3} описан в § 6 (см. {3А}). Использование метода определения зависимости плотности от температуры позволяет брать для расчетов значения плотности не обязательно при t_1 , а при любой иной температуре (см. {3А}). Результаты расчетов этим методом также даны в табл. 5.2.

Следующий шаг на пути анализа соотношений для давления насыщенных паров и практического использования этих соотношений — рассмотрение зависимостей, вообще не содержащих критических параметров. Для этой цели может быть использовано соотношение типа (4.37):

$$\frac{p}{p_0} = F \left(\frac{p_1}{p_0}, \frac{T}{T_0}, \frac{T_1}{T_0} \right), \quad (5.11)$$

где p_0 , p_1 и p — давление паров при температурах T_0 , T_1 и T соответственно.

При фиксированном отношении T_1/T_0 искомая переменная величина p/p_0 должна быть функцией независимой переменной T/T_0 и параметра p_1/p_0 . Соотношение (5.11) должно быть одинаковым для термодинамически подобных веществ. Для более широкого круга веществ формула (5.11) должна в принципе содержать еще и параметр A . Практически, однако, оказывается, что зависимость (5.11) от A очень слаба и вообще может не учитываться. Это счастливое обстоятельство позволяет использовать (5.11) для определения вида функции $p(T)$ по двум значениям давления насыщенных паров p_0 и p_1 [48, 60].

На факте независимости (5.11) от A имеет смысл остановиться подробнее, поскольку, как мы увидим, из него вытекает ряд достаточно интересных следствий.

Исключение A вместе с $P_{кр}$ и $T_{кр}$ в (5.11) означает, что в соотношении $F \left(\frac{p}{P_{кр}}, \frac{T}{T_{кр}}, A \right) = 0$ параметр A фигурирует фактически в форме функций, являющихся сомножителями при $P_{кр}$ и $T_{кр}$, т. е.

$$F \left[\frac{p}{P_{кр} \alpha(A)}, \frac{T}{T_{кр} \gamma(A)} \right] = 0. \quad (5.12)$$

Таким образом, безразмерная связь p и T является *двухпараметрической*, если в качестве параметров приведения брать не критические параметры, а «псевдокритические»

$$P^* = P_{кр} \alpha, \quad (5.13)$$

$$T^* = T_{кр} \gamma. \quad (5.14)$$

Расширение закона соответственных состояний посредством введения псевдокритических параметров приведения было осуществлено впервые в работе Ш. Д. Заалишвили [66]. Автор рассматривал сомножители α , γ и сомножитель β , вводимый для плотности ($V^* = V_{кр}\beta$), как индивидуальные характеристики вещества. Из наших рассуждений вытекает, однако, что эти коэффициенты являются взаимозависимыми, однозначно определяются величиной параметра A :

$$\alpha = \alpha(A), \quad (5.15)$$

$$\gamma = \gamma(A). \quad (5.16)$$

Введение псевдокритических параметров P^* и T^* означает, что в зависимости

$$\frac{p}{P^*} = f\left(\frac{T}{T^*}\right) \quad (5.17)$$

критическая точка не является соответственной, значения $P_{кр}/P^*$ и $T_{кр}/T^*$ различны для различных веществ.

Рассмотрим геометрическую интерпретацию изучаемых фактов.

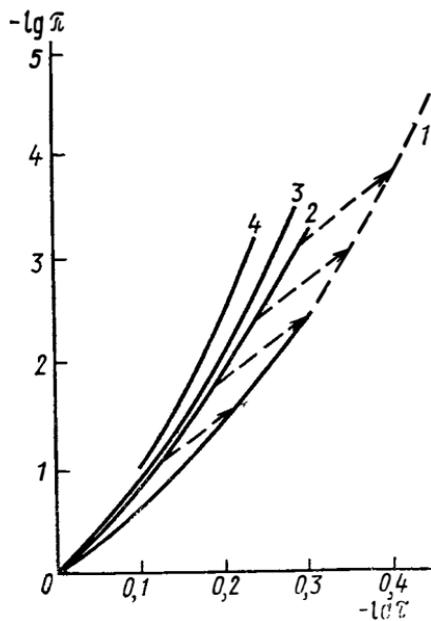


Рис. 5.1. — Зависимость $\pi(\tau)$ в двойном логарифмическом масштабе: 1 — кривая для инертных газов и ее продолжение, 2 — усредненная кривая для $\lg A=0$, 3 — усредненная кривая для $\lg A=0,2$, 4 — кривая для тетрадекана

Характер связи (5.17) означает, что в двойном логарифмическом масштабе зависимости $p(T)$ для разных веществ должны совмещаться при параллельном сдвиге координатных осей. То же должно иметь место и в переменных $\lg \pi$ и $\lg \tau$.

Посмотрим с этой точки зрения на семейство кривых $\pi = \pi(\tau, A)$. На рис. 5.1 изображены в двойном логарифмическом масштабе кривые для $\lg A = 0$ и $\lg A = 0,2$, усредненная кривая для инертных газов (функция ϕ в (5.3)) и кривая $\lg \tau$ ($\lg \tau$) для тетрадекана — вещества с одним из малых значений параметра A . Все эти кривые, так же как и любые другие для нормальных веществ, должны накладываться друг на друга при параллельном перемещении всех точек на одинаковый отрезок (такое перемещение показано на рис. 5.1 для одной из кривых). Все кривые семейства как бы «вкладываются» одна в другую. Практически эту операцию удобно делать путем перемещения кальки с нанесенной на ней кривой вдоль миллиметровой бумаги с другой кривой.

Наиболее пологой кривой на рис. 5.1 является кривая для одноатомных веществ. Поэтому все другие кривые могут быть наложены на нее при смещении начала координат вдоль этой кривой (при обратном совмещении «одноатомной» кривой с другими начало координат пришлось бы помещать не на кривую, а на ее продолжение). Кривая для инертных газов, таким образом, играет здесь роль особой, граничной кривой, и именно с ней следует совмещать остальные кривые. Такое совмещение, выполненное в достаточно крупном масштабе, подтверждает выводы, сделанные выше. Зависимость $\lg p$ от $\lg T$ действительно является двухпараметрической, кривые почти точно накладываются друг на друга.

Процесс совмещения кривых, описанный выше, приводит к «наращиванию» кривой идеальных газов в сторону больших значений — $\lg \tau$, к ее экстраполяции в сторону меньших температур. (Этот участок показан пунктиром на рис. 5.1). С другой стороны, каждая из совмещенных кривых, кроме кривой для идеальных газов, приобретает новый участок слева от бывшего начала координат, т. е. для значений температуры и давлений больших критических. Кривая давления паров тем самым оказывается экстраполированной в закритическую область.

Итак, семейство кривых на рис. 5.1 может быть сведено к одной-единственной кривой. Все кривые семейства являются «кусками» одной и той же кривой, «приставленными» к началу координат.

Сведение семейства кривых к одной кривой оказывается возможным, так как кривые $\lg p$ ($\lg T$) являются «самосопряженными», т. е. их кривизна однозначно определяется их углом наклона. С аналитической точки зрения это обстоятельство эквивалентно существованию однозначной, универсальной для всех кривых, связи второй и первой производных

$$F \left(\frac{T^2}{p} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}, \frac{T}{p} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \right) = 0, \quad (5.18)$$

что непосредственно вытекает из (5.17).

Единую кривую (5.17) удастся описать простой аналитической функцией

$$\lg \frac{P^*}{p} = 3,9726 \lg \frac{T^*}{T} + \left(\frac{T^*}{T} - 1 \right) \left(0,3252 + 0,40529 \frac{T^*}{T} \right). \quad (5.19)$$

Величина T^* может быть определена по двум известным значениям p_1 и p_2 при T_1 и T_2 путем исключения P^* из (5.19).

$$T^* = \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \left[0,098805 + \sqrt{0,0097625 + 2,46737 \frac{T_2 + T_1}{T_2 - T_1} \left(\lg \frac{P_2}{P_1} - 3,9726 \lg \frac{T_2}{T_1} \right)} \right]. \quad (5.20)$$

Величина P^* может быть найдена с помощью (5.19) по известному значению T^* и любой из пар p_1-T_1, p_2-T_2 .

Таким образом, формула (5.19) позволяет находить всю кривую давления насыщенных паров по двум точкам этой кривой. Знания критических параметров при этом не требуется. Следует, однако, заметить, что без знания критической температуры (или давления) неизвестно, где следует оборвать эту кривую.

Знание псевдокритических параметров позволяет определить величину A , если известно значение одной из критических величин $P_{кр}$ или $T_{кр}$. Для этой цели можно использовать вытекающую из (5.19) формулу

$$\lg A = 1,1891 + 0,0481 \frac{T^*}{T_{кр}} - 0,6323 \left(\frac{T^*}{T_{кр}} \right)^2. \quad (5.21)$$

Конкретизируем способы практического использования новых методов расчета.

Рассмотрим сначала метод расчета, аналогичный методу {1}. Положительные качества нового способа здесь реализуются в малой степени, так как предполагается знание критических параметров. Тем не менее имеет смысл сравнить этот способ расчета с методами {1A} и {1B} с целью выяснить, насколько точной является формула (5.19) в сравнении с более сложными зависимостями (2.14) и (5.3).

Итак, имеем:

Определяются: $p=p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A .

Исходные данные: $P_{кр}, T_{кр}, t_{кшп}$.

Метод расчета: по формуле (5.19).

Последовательность расчета: с помощью (5.20) находится T^* , по {1,C} найденному значению T^* и формуле (5.19) для $t_{кшп}$ находится P^* .

По формуле (5.19) определяется $p=p(T)$. Параметр A находится с помощью формулы (5.21).

В качестве примера используем те же данные, что и в 1.

Результаты расчета даны в табл. 5.2. Можно видеть, что качество расчета не уступает методам {1A} и {1B}.

Аналогично для разновидности метода {2}

Определяются: $p = p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A , $P_{кр}$.

Исходные данные: p_1 , при t_1 , $t_{кип}$, $T_{кр}$.

Метод расчета: по формуле (5.19).

Последовательность расчета: с помощью (5.20) по p_1 , T_1 и $p_2=1$, {2 C} $T_{кип}$ находится T^* ; по найденному значению T^* и формуле (5.19) для p_1 и T_1 определяется P^* , по той же формуле для $T=T_{кр}$ находится $P_{кр}$. По (5.19) определяется $p = p(T)$. Параметр A находится с помощью (5.21).

Исходные данные для примера те же, что и в 2.

Результаты расчета см. в табл. 5.2. Как и для метода {1B}, их качество мало уступает методам {2A} и {2B}.

Наконец, самым интересным в применении формулы (5.23) является 4-й метод расчета, который фактически эквивалентен {2A}, но с подчеркнутым отказом от значений критических параметров.

Определяется: $p = p(T)$ (давление насыщенных паров).

Исходные данные: p_1 при t_1 , $t_{кип}$.

Метод расчета: по формуле (5.19).

Последовательность расчета: с помощью (5.20) определяется T^* {4} затем по T^* и p_1 , T_1 из (5.19) находится P^* , $p = p(T)$ вычисляется по формуле (5.19).

Пример расчета.

Нормальный гексан

Исходные данные: $t_{кип}=68,7$; $p=121$ мм при $t=20^\circ$ [37]

5

Результаты расчета приведены в табл. 5.2. Значения при этом, конечно, повторяют результаты расчетов методом {2C}.

Метод {4} является методом далекой экстраполяции, эффективным в области двух-трех порядков в сторону как больших, так и меньших давлений. Далее было бы интересно уделить некоторое внимание вопросу об использовании соотношения (5.19) для описания давления паров расплавленных металлов.

Оценки псевдокритических параметров для ртути дают значения $T^*=1203$ К и $P^*=131$ атм. Та и другая величины существенно отличаются от известных значений критических величин в меньшую сторону. Множители α и γ , таким образом, оказываются меньше единицы. Аналогичные расчеты для жидкого калия привели нас к выводу, что формула (5.19) гораздо хуже описывает температурную зависимость давления насыщенных паров металлов, чем неметаллических жидкостей. Приходится сделать вывод, что металлические расплавы подчиняются своим специфическим закономерностям, требующим отдельного изучения.

Для рассмотрения поведения давления паров жидких металлов большой интерес представляет метод описания, основанный на использовании дифференциального параметра $\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ или пропорциональной ему величины

$$N = T \frac{d \lg p}{dT} \quad (5.22)$$

в сочетании с комплексом К (5.9).

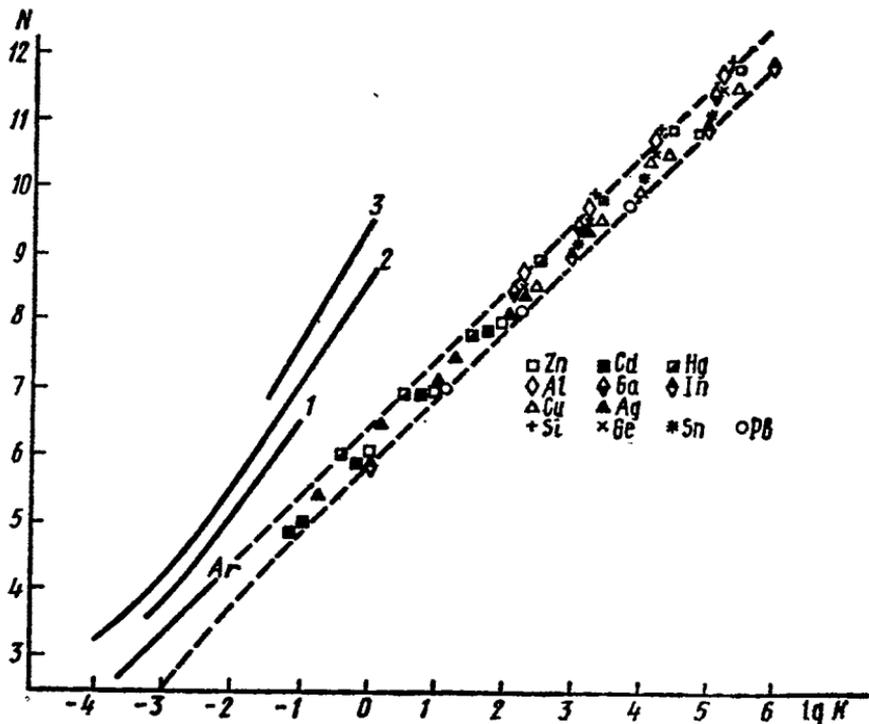


Рис. 5.2. — Зависимость $N(K)$: 1 — бензол, 2 — октан, 3 — тридекан

Связь этих величин должна включать в себя один характеристический параметр A :

$$N = N(K, A). \quad (5.23)$$

Основная особенность этой функциональной связи — отсутствие критических параметров. Зависимость (5.23) для неметаллических жидкостей и жидких металлов была рассмотрена нами в [67 и 61].

Зависимость N от $\lg K$ изображена на рис. 5.2 (использован материал из [68 и 69]).

Можно видеть, что данные для кремния, германия и ртути лежат фактически на продолжении кривой для аргона. Данные для большинства других металлов лежат несколько ниже этой кривой. Ниже всех располагаются результаты для щелочных металлов (пунктирная кривая на рис. 5.2 и подробные данные на рис. 5.3). В целом же кривые $N(K)$ для жидких металлов группируются довольно тесно и как бы дополняют семейство кривых для неметаллических веществ (лежат по другую сторону от кривой для инертных газов). Для жидких металлов, таким образом, характерен другой знак отклонения от «идеальных» (одноатомных) условий,

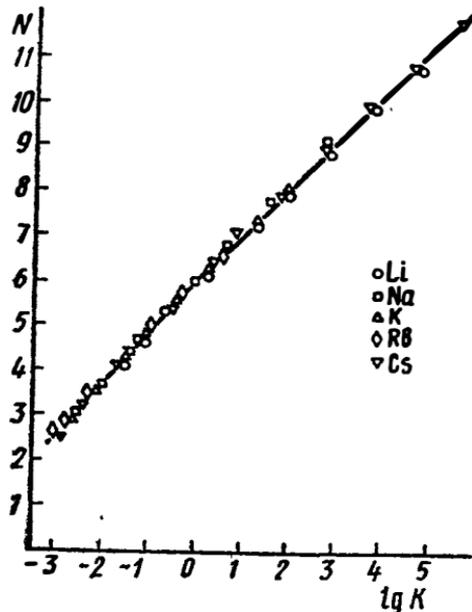


Рис. 5.3. — Зависимость $N(K)$ для щелочных металлов

чем в случае неметаллических жидкостей. Этот факт заслуживает внимания в связи с молекулярно-кинетической интерпретацией условий термодинамического подобия. Он является проявлением существенных отличий в характере сил межчастичного взаимодействия в жидких металлах в сравнении с неметаллами. Напомним, что отличие в поведении жидких металлов было отмечено и выше, при анализе кривых $p(T^*/T)$.

Зависимость N от $\lg K$ согласно рис. 5.3 в диапазоне значений $\lg K$ от 0 до +10 является практически прямолинейной. Для «средней» прямой при этом получается формула

$$N = 1,03_5 \lg K + 6,28_5. \quad (5.24)$$

Результаты для щелочных металлов описываются формулой

$$N = 1,03 \lg K + 6,03. \quad (5.25)$$

Близость коэффициента при $\lg K$ к единице может быть объяснена путем следующих рассуждений. Учтем, что в достаточно хорошем приближении давление паров жидких металлов передается формулой

$$\lg p = A - B/T. \quad (5.26)$$

В этом случае

$$N = B/T, \quad (5.27)$$

а

$$\lg K = \lg T + \lg p - \lg M - A + B/T. \quad (5.28)$$

Члены $\lg r$ и $\lg T$ от температуры зависят намного более слабо, чем $1/T$. Поэтому, чтобы компенсировать температурную зависимость N , коэффициент при (5.27) должен быть близок к единице.

Рассмотрим и иной взгляд на те же соотношения. Из (5.24) и (5.25) вместе с (5.26) следует запись

$$\lg K = \alpha + \frac{T^*}{T}, \quad (5.29)$$

где T^* — некоторая характеристическая температура — индивидуальная размерная характеристика жидких металлов, а величина α должна быть близкой для всех металлов. Для непосредственной проверки соотношения (5.29) построим зависимость $\lg K$ от $1/T$ (см. рис. 5.4). Семейство прямых на этом рисунке является однопараметрическим, прямые сходятся приблизительно в одной точке. Наклон прямых определяет T^* . Практически удобнее определять не T^* , а T^x , величину, пропорциональную T^* , по точке пересечения линий на рассматриваемом рисунке с произвольно выбранной ординатой, например, с $\lg K = 0$. (По обратному значению соответствующей абсциссы.)

В табл. 5.5 мы приводим значения T^x в порядке их возрастания.

Прежде чем переходить к обсуждению практических следствий, вытекающих из отмеченных закономерностей, остановим свое внимание на факте выполнения условий термодинамического подобия у щелочных металлов, проявляющемся в одинаковости кривой

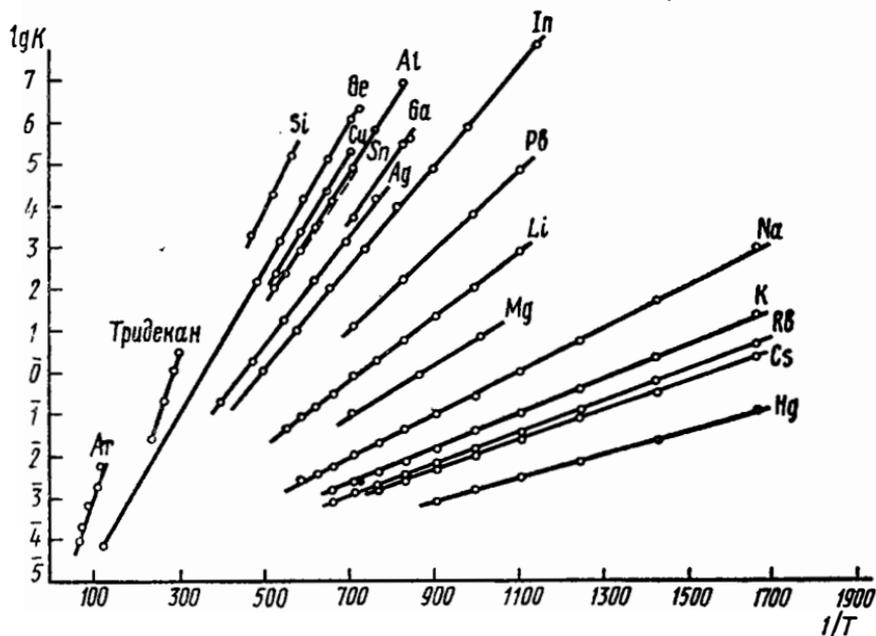


Рис. 5.4. — Зависимость $\lg K$ от $1/T$

| | | | | | | | | |
|----------------|------|------|--------|--------|------|------|------|------|
| Элемент | Hg | Gs | Rb | K | Na | Mg | Li | |
| T ^x | 420 | 625 | 660 | 725 | 880 | 1120 | 1350 | |
| Pb | In | Ag | Ga | Sn | Al | Cu | Ge | Si |
| 1640 | 2000 | 2200 | (2300) | (2500) | 2500 | 2600 | 2700 | 3200 |

$N(K)$ на рис. 5.3. Этот факт представляет интерес по той причине, что кривая давления паров является в принципе чувствительной к составу соответствующего пара, а для паров щелочных металлов существенен процесс димеризации [68]. Поэтому необходимым условием подобия зависимостей $N(K)$ должно быть подобие процесса димеризации, во всяком случае в области относительно больших давлений, где этот процесс существенен, т. е. в левой части кривой $N(K)$ ¹. Этот вывод заставляет обратить внимание на сведения об энергиях димеризации. В условиях подобия значения энергии димеризации должны составить одинаковую долю других характерных значений энергии, в частности должно быть постоянным отношение энергии димеризации D_0^0 к энтальпии испарения при абсолютном нуле ΔH^0 . Значения этих отношений приведены в табл. 5.6 (данные взяты из [70]).

Отклонения значений отношения $D_0^0/\Delta H^0$ от среднего значения 0,63 оказываются значительно меньшими «пессимистической» оценки погрешности величин D_0^0 , равной 10% [68]. Можно, по-видимому, считать, что предсказываемый рассмотрением зависимости $N(K)$ факт подобия процесса димеризации действительно имеет место.

Обратимся далее к использованию формул (5.24) и (5.25). Как отмечено нами в [67], соотношения такого типа позволяют создать

Таблица 5.6

| | D_0^0 | ΔH^0 | $D_0^0/\Delta H^0$ |
|----|-------------------|--------------|--------------------|
| Li | 25,7 | 37,9 | 0,68 |
| Na | 17,0 | 25,8 | 0,66 |
| K | 12,8 | 21,5 | 0,60 |
| Pb | 12,3 ₅ | 19,7 | 0,63 |
| Cs | 10,9 ₅ | 18,7 | 0,59 |

¹ По-видимому, искривление зависимости N от $\lg K$ в левой части этой кривой связано как раз с процессом димеризации.

метод расчета давления паров жидких металлов исходя из сведений об одном значении давления, молекулярном весе и плотности при одной температуре. Действительно, пусть давление паров и плотность известны при близких температурах, так что величина K известна. Тогда по формуле (5.26) может быть определено значение N и согласно (5.27) коэффициент B в аппроксимирующей формуле (5.26). Коэффициент A в этой формуле становится известным по известному значению давления пара. Тем самым определяется вся кривая $p(T)$ в приближении (5.26).

Проанализируем погрешности расчетов такого рода.

Неопределенность величины N при заданном значении K за счет различия в положении кривой $N(K)$ для разных веществ составляет $\pm 0,25$ во всем диапазоне изменения K . Отсюда $\frac{\delta N}{N} = \frac{0,25}{N}$

и таким образом

$$\frac{\delta B}{B} = \frac{0,25}{N}. \quad (5.30)$$

При заданном исходном значении p_0 (для $T=T_0$) неопределенность, вносимая в величину A формулы (5.26), будет составлять

$$\delta A = \frac{\delta B}{T_0}. \quad (5.31)$$

Погрешность определения давления за счет неточности коэффициентов A и B будет равна

$$\delta \lg p - \delta A - \frac{\delta B}{T} = \delta B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\delta B}{B} \lg \frac{p}{p_0} = \frac{0,25}{N} \lg \frac{p}{p_0}. \quad (5.32)$$

Окончательно имеем

$$\frac{\delta p}{p} \approx \frac{0,6}{N} \lg \frac{p}{p_0}. \quad (5.33)$$

На каждый порядок экстраполяции давления ($p/p_0=10$) погрешность составляет, таким образом, $\sim 0,6/N$. Для N от 5 до 10 погрешность будет составлять 6—12%.

Из (5.33) следует, что при расчетах такого рода выгодно использовать меньшие значения давления паров в качестве исходных данных (большие значения N), разумеется, при более или менее одинаковой точности исходных значений p_0 .

Другое замечание, относящееся к экстраполяции давления с помощью формулы (5.24), касается значений плотности, используемых в расчете. Здесь надо отметить, что величина плотности металла играет сравнительно малую роль в зависимости $N(K)$. Действительно, из (5.24) следует, что относительная неточность знания плотности $\delta\rho/\rho$, соответствующая заданной погрешности $\delta N/N$ определения величины N , дается формулой

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \left(\frac{\delta N}{N} \right) 2,3 N \quad (5.34)$$

или с учетом (5.33)

$$\frac{\delta p}{p} = N \left(\frac{\delta p}{p} \right) \frac{1}{\lg p/p_0}. \quad (5.35)$$

Для 1% погрешности $\delta p/p$ при экстраполяции давления на порядок допустимая неточность знания плотности будет составлять величину 5—10%. В ряде случаев, при отсутствии необходимых данных, таким образом, можно использовать значения плотности при температурах меньших той, при которой берется исходное значение давления паров, при температурах, близких к температуре плавления или даже (для ориентировочных оценок) значения плотности твердой фазы.

Итак, имеем следующий метод расчета:

Определяется: $p=p(T)$ (давление насыщенных паров) жидких металлов.

Исходные данные: p_1 при T_1 ; p вблизи T_1 ; M .

Метод расчета: формула (5.24).

Последовательность расчета: по исходным данным определяется величина K , по формуле (5.24) находится N , по формулам (5.27) и (5.26) определяются коэффициенты в (5.26). Расчет $p(T)$ — по формуле (5.26).

{5}

Рассмотрим пример такого расчета.

Жидкий уран

Исходные данные: $p=10^{-5}$ мм рт. ст. при $T=1835$ К [69]; $M=238$; $\rho \sim 16,6$ г/см³ [71].

Результаты расчета даны в табл. 5.7.

Т а б л и ц а 5.7

| Т, К | Р, мм рт. ст. | |
|------|----------------------|---------------------|
| | расчет | эксперимент [69] |
| 1975 | $0,93 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| 2150 | $0,98 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| 2350 | $0,98 \cdot 10^{-2}$ | $(1 \cdot 10^{-2})$ |

Другой круг вопросов, связанных с рассмотренной зависимостью $N(K)$, имеет отношение к анализу теплоты испарения l (на моль).

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса в области, где плотность паров невелика, принимает, как известно, вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{l}{RT^2}. \quad (5.36)$$

Отсюда

$$\frac{l}{T} = 2,3026 NR. \quad (5.37)$$

Зависимость $N(K)$ в этих условиях эквивалентна зависимости

$$\frac{l}{T} = f(K). \quad (5.38)$$

В общем случае

$$\frac{l}{T} = f(K, A) \quad (5.39)$$

Для симплекса l/T должно быть справедливо также общее соотношение

$$\frac{l}{T} = f\left(\frac{T}{T_{кр}}, A\right) \quad (5.40)$$

(зависимость l/T от A при фиксированных значениях r изучена нами в [23]).

Из (5.39) и (5.40) вытекает целый ряд практически полезных приемов расчета теплоты испарения или, наоборот, использования величины l для оценки критических параметров и определяющего критерия A . Мы здесь на них останавливаться не будем, рассмотрим лишь вопрос о применении (5.39) к определению теплоты испарения жидких металлов на основе простой формулы (5.24).

Из (5.37) и (5.24) получаем

$$\frac{l}{T} = 4,75 \lg K + 28,8 \left(\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right). \quad (5.41)$$

Приходим, таким образом, к следующему методу расчета теплоты испарения:

Определяется: l — теплота испарения жидких металлов.

Исходные данные: ρ_1 при T_1 ; ρ вблизи T_1 , M .

Метод расчета: формула (5.41).

Последовательность расчета: по исходным данным определяется K , по формуле (5.41) находится l . Для условий, когда справедлива формула (5.26), l практически не зависит от температуры. {6}

Погрешность расчета l определяется такими же соображениями, которые были приведены при оценке погрешности расчетов методом {4}:

$$\frac{\delta l}{l} < \frac{0,25}{N}. \quad (5.42)$$

Погрешность расчета l для N в диапазоне от 5 до 15 должна лежать в пределах от 1,5 до 4 %.

Рассмотрим пример.

Жидкое золото

Исходные данные: $\rho = 10^{-4}$ мм рт. ст. при $T = 1425$ К [69]; $M = 197$; $\rho = 17,3$ г/см³ [71].

Следуя схеме расчета {6}, получаем $l = 82,3$ ккал/моль. Литературные данные [69] дают l как разность теплоты сублимации 88,0

и теплоты плавления 3,0 ккал/моль, $l=85,0$ ккал/моль. Согласно с расчетом, таким образом, в пределах 3%.

Заканчивая обсуждение вопроса об описании давления паров металлических жидкостей, упомянем одну из новых работ в этой области [72]. В этой работе зависимость $p(t)$ рассматривается в функции безразмерных переменных

$$p^x = \sigma^3 p/E' \text{ и } T^* = kT/E', \quad (5.43)$$

где σ — атомный радиус при $T=0$, E' — теплота сублимации на атом при $T=0$. Как показано автором [72], зависимости $p^x(T^x)$ являются близкими для различных групп металлов.

Выводы этой работы могут быть поставлены в связь с закономерностями, изложенными выше. Учтем, что теплота сублимации мало отличается от теплоты испарения жидкого металла и слабо зависит от температуры. Тогда

$$\frac{1}{T^x} \sim \frac{l}{T}, \quad (5.44)$$

и, с другой стороны, из (5.43) следует

$$\frac{p^x}{T^x} = RK \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (5.45)$$

Зависимость $p^x(T^x)$ поэтому сводится к зависимости вида

$$K = \frac{\rho_0}{\rho} f\left(\frac{l}{T}\right). \quad (5.46)$$

Если учесть, что ρ/ρ_0 слабо зависит от температуры и в первом приближении может также рассматриваться как функция тех же безразмерных переменных, получаем, что $p^x(T^x)$ почти эквивалентно зависимости $K(l/T)$, частным случаем которой является формула (5.41).

При рассмотрении разнообразных следствий зависимости $N(K)$ мы сосредоточили свое внимание пока только на металлических жидкостях. Посмотрим теперь на эту зависимость для неметаллических нормальных жидкостей. На рис. 5.2 можно видеть существование довольно заметного влияния параметра A на ход кривых $N(K)$. Это обстоятельство является практически очень важным, так как открывает возможность определения этой величины, минуя сведения о критических параметрах. Основанный на отмеченном факте метод определения A , критических параметров и давления насыщенных паров был разработан нами в [73]. (Этот метод изложен также в [74]¹.) Здесь мы изложим иной, более удобный вариант того же метода расчета [61].

¹ Мы даем ссылку на оригинальное издание, так как в русском переводе [75] эта часть монографии сокращена.

Из (5.19) следует, что величина N является однозначной функцией симплекса T^*/T . Отсюда и из (5.23) вытекает, что

$$\frac{T^*}{T} = f(K, A), \quad (5.47)$$

и можно определить функцию

$$A = A\left(K, \frac{T^*}{T}\right). \quad (5.48)$$

Величина T^* непосредственно определяется по формуле (5.20), и соотношение (5.48) дает возможность найти определяющий критерий A по сведениям о давлении паров при двух температурах и одному значению плотности.

Функцию (5.48) в форме зависимости

$$A = f\left(K, \frac{T^*}{T}\right) \quad (5.49)$$

мы нашли, используя табл. 5.4 и связь между $T^*/T_{кр}$ и $\lg A$, вытекающую из формулы (5.21):

$$\frac{T^*}{T_{кр}} = 0,03803 + \sqrt{1,8791 - 1,5815 \lg A}. \quad (5.50)$$

Функция (5.49) может быть аппроксимирована формулой

$$A = 23,70 - 7,30 \frac{T^*}{T} - 3,087 \lg(1 + 1,23/K). \quad (5.51)$$

Таким образом, получаем следующий метод расчета.

Определяются: $p(T)$ (давление насыщенных паров), параметр A , $T_{кр}$, $P_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при t_1 ; p_2 при t_2 ; ρ при t ; M .

Метод расчета: по формулам (5.20), (5.19), (5.50), (5.51). {7}

Последовательность расчета: кривая $p(T)$ определяется как в {4} A находится с помощью формулы (5.51), $T_{кр}$ определяется по формуле (5.50), $P_{кр}$ — по формуле (5.19).

Рассмотрим пример.

Нормальный гексан

Исходные данные: $t_{кип} = 68,7^\circ$, $p = 121$ мм при $t = 20^\circ$ [37], $\rho = 8 = 0,6594$ г/см³ при $t = 20^\circ$ [65], $M = 86,1$.

Результаты расчетов помещены в табл. 5.2.

Ниже в § 6, 7 и 8 мы покажем, что метод {7} является составной частью комплексного метода, так как те же исходные данные позволяют определить и совокупность других свойств, а именно температурную зависимость плотности жидкости и пара на линии насыщения, сжимаемость, вид изотерм плотной жидкости, $p-v-T$ -соотношения сжатого газа и жидкости.

§ 6. Плотность жидкости и пара на линии насыщения

Вначале рассмотрим плотность жидкой фазы. Будем следовать той же последовательности изложения, что и в предыдущем параграфе.

Характер зависимости приведенной безразмерной плотности $\omega = \varphi^{-1} = \rho/\rho_{кр}$ от приведенной температуры $\tau = T/T_{кр}$ иллюстрируется кривыми на рис. 6.1. Как и соответствующие кривые давле-

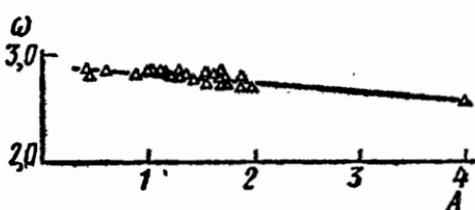
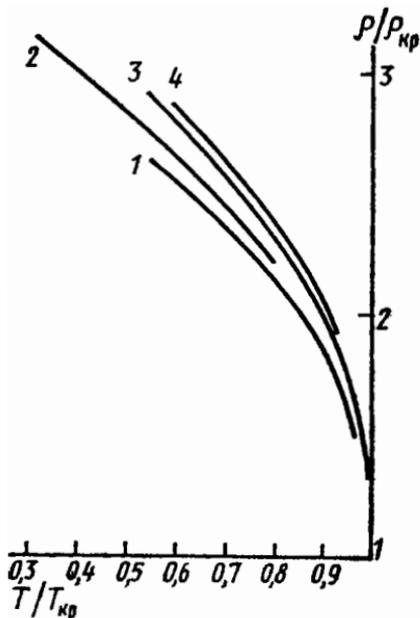


Рис. 6.2. — Зависимость $\omega(A)$ для $\tau=0,6$

Рис. 6.1. — Семейство кривых $\omega(\tau)$:
1 — аргон, 2 — пропилен, 3 — гексан,
толуол, 4 — пропилацетат

ния насыщенных паров, эти кривые образуют однопараметрическое семейство непересекающихся кривых, однозначно зависят от одного определяющего критерия A , который «распределяет» кривые в семействе зависимости $\rho/P_{кр}(\tau)$.

Зависимость $\omega = \omega(A)$ для $\tau=0,6$ иллюстрируется графиком рис. 6.2, взятым из нашей работы [23]. Сразу же обращаем внимание на сравнительно слабый характер зависимости ω от A . Аналитический вид функции $\omega(\tau)$ предложен в [20] Л. Риделем. С учетом определения A (2.18) эта функция может быть записана в виде

$$\omega = 1 + 0,85(1-\tau) + (2,09 - 0,654 \lg A)(1-\tau)^{1/3}. \quad (6.1)$$

На основании анализа литературных данных, главным образом данных Юнга, для плотности 14 углеводородов мы предлагаем здесь уточнение этой формулы:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= 1 + 0,85(1 - \tau) + \psi(1 - \tau)^{1/2} \\ \psi &= \psi_1 + (0,592 - \lg A)\psi_2; \\ \psi_1 &= 2,597 - 4,2069\tau + 6,2865\tau^2 - 2,9514\tau^3; \\ \psi_2 &= -0,555 + 5,444\tau - 8,1345\tau^2 + 3,819\tau^3. \end{aligned} \right\} (6.2)$$

Рассмотрим пути возможного практического использования приведенных формул.

«Лобовой» путь — вычисление плотности жидкостей как функции температуры по значениям $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ и дополнительным величинам $P_{кр}$ и $t_{кип}$, позволяющим определить A . Такой способ расчета не принадлежит к числу лучших, так как требует большого количества труднодоступных исходных данных. Мы рассматриваем его здесь не ради рекомендации к использованию, а для сравнения с другими и для оценки точности соотношений типа (6.1).

Итак имеем:

Определяется: $\rho = \rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, параметр A .

Исходные данные: $\rho_{кр}$, $T_{кр}$, $P_{кр}$, $t_{кип}$.

Метод расчета: по формуле (6.1) в совокупности с методом расчета A по {1} — метод {8} и по формуле (6.2) — метод {8'}

Последовательность расчета: параметр A определяется методом {1}, вычисление ω производится по формуле (6.1) или (6.2), пересчет ω в ρ — умножением на $\rho_{кр}$. (8) и (8')

Примечание: ввиду слабой зависимости ω от A величины $P_{кр}$ и $t_{кип}$ могут быть известны со сравнительно большой погрешностью. По этой же причине различия между методами {1, A, B, C} в расчетах не существенны.

Рассмотрим пример расчета.

Нормальный гексан

Исходные данные: $\rho_{кр} = 0,234$ г/см³, $P_{кр} = 29,9$ атм, $T_{кр} = 508,0$ К 9
(см. табл. 4.1), $t_{кип} = 68,7^\circ$ [37].

Результаты расчета приведены в табл. 6.1 в сравнении с литературными данными. Результаты расчетов методом {8} отличаются от литературных данных на $\sim 1,5\%$. Расчеты методом {8'} более громоздки, но дают погрешность, в среднем меньшую.

Количество исходных критических параметров для расчета плотности можно уменьшить, если воспользоваться существованием однозначной зависимости критического коэффициента сжимаемости от параметра A . График зависимости

$$\frac{1}{z_{кр}} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}V_{кр}} = f(A) \quad (6.3)$$

из нашей работы [23] приведен на рис. 6.3.

Аналитический вид (6.3) в соответствии с работой Л. Риделя [77] таков:

$$\frac{1}{z_{кр}} = 3,92 - 0,85 \lg A. \quad (6.4)$$

ρ, г/см³

| t° | Литературные данные | | расчет | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|--------------------|--------|--------|--------------------|--------|----------|----------|----------|---------|----------|------------|------------|----------|---------|
| | Реком. в [65] | по Юнгу (см. [74]) | { 8 } | { 8' } | { 9 } | { 9' } | { 10 } | { 11 } | { 12 } | { 13 } | { 14 } | { 16 16A } | { 16 16B } | { 17 } | { 19 } |
| -100 | 0,7603 | | 0,749 | 0,771 | 0,747 | 0,768 | | | | | 0,765 | | | | 0,769 |
| -80 | 0,7445 | | 0,733 | 0,750 | 0,732 | 0,748 | | | | | 0,748 | | | | 0,750 |
| -60 | 0,7282 | | 0,717 | 0,734 | 0,716 | 0,732 | | | | | 0,730 | | | | 0,733 |
| -40 | 0,7115 | | 0,701 | 0,716 | 0,699 | 0,715 | | | | | 0,713 | | | | 0,714 |
| -20 | 0,6946 | | 0,684 | 0,698 | 0,683 | 0,696 | | | | | 0,695 | | | | 0,697 |
| 0 | 0,6772 | 0,6769 | 0,669 | 0,680 | 0,666 | 0,678 | 0,6771 | 0,6771 | 0,6772 | 0,677 | 0,6771 | (0,6772) | (0,6769) | (0,6769) | 0,678 |
| 20 | 0,6594 | 0,6595 | 0,649 | 0,662 | 0,648 | 0,661 | (0,6594) | (0,6594) | (0,6594) | (0,659) | (0,6594) | 0,6593 | 0,6592 | 0,6593 | (0,659) |
| 40 | 0,6409 | 0,6412 | 0,631 | 0,643 | 0,629 | 0,642 | 0,6415 | 0,6415 | 0,6412 | 0,640 | 0,6415 | (0,6409) | (0,6412) | (0,6412) | 0,641 |
| 60 | 0,6218 | 0,6221 | 0,612 | 0,624 | 0,610 | 0,623 | 0,6224 | 0,6224 | 0,6218 | 0,622 | 0,6224 | 0,6219 | 0,6225 | 0,6221 | 0,625 |
| 80 | | 0,6022 | 0,586 | 0,604 | 0,585 | 0,603 | 0,6017 | 0,6017 | 0,6012 | 0,605 | 0,6017 | 0,6024 | 0,6029 | 0,6022 | 0,607 |
| 100 | | 0,5814 | 0,570 | 0,583 | 0,569 | 0,583 | 0,5818 | 0,5818 | 0,5813 | 0,586 | 0,5818 | 0,5803 | 0,5821 | 0,5813 | 0,588 |
| 110 | | 0,5703 | 0,559 | 0,572 | 0,558 | 0,571 | 0,5707 | 0,5707 | 0,5703 | 0,578 | 0,5707 | 0,5689 | 0,5710 | 0,5703 | 0,579 |
| 120 | | 0,5588 | 0,547 | 0,560 | 0,546 | 0,559 | 0,5584 | 0,5584 | 0,5587 | | 0,5584 | 0,557 | 0,5595 | 0,5588 | |
| 130 | | 0,5467 | 0,5363 | 0,548 | 0,534 | 0,547 | 0,5474 | 0,5473 | 0,5467 | | 0,5474 | 0,545 | 0,5477 | 0,5471 | |
| 140 | | 0,5343 | 0,523 | 0,535 | 0,522 | 0,534 | 0,5345 | 0,5344 | 0,5341 | | 0,5345 | 0,532 | 0,535 | 0,5344 | |
| 150 | | 0,5207 | 0,510 | 0,522 | 0,509 | 0,521 | 0,5213 | 0,5212 | 0,5207 | | 0,5213 | 0,520 | 0,522 | 0,5211 | |
| 160 | | 0,5063 | 0,496 | 0,508 | 0,495 | 0,507 | 0,5072 | 0,5071 | 0,5061 | | 0,5072 | 0,500 | 0,508 | 0,5069 | |
| 170 | | 0,4913 | 0,480 | 0,491 | 0,479 | 0,490 | 0,4909 | 0,4907 | 0,4914 | | 0,4909 | 0,489 | 0,494 | 0,4906 | |
| 180 | | 0,4751 | 0,465 | 0,472 | 0,464 | 0,471 | 0,4758 | 0,4757 | 0,4749 | | 0,4758 | 0,472 | 0,479 | 0,4756 | |
| 190 | | 0,4570 | 0,448 | 0,457 | 0,447 | 0,456 | 0,4571 | 0,4569 | 0,4560 | | 0,4571 | 0,44 | 0,461 | 0,4570 | |
| 200 | | 0,4365 | 0,428 | 0,437 | 0,427 | 0,436 | 0,4362 | 0,4360 | 0,4348 | | 0,4362 | | 0,442 | 0,4361 | |
| 210 | | 0,4124 | 0,405 | 0,412 | 0,404 | 0,411 | 0,4124 | 0,4122 | 0,4107 | | 0,4124 | | | 0,4123 | |
| 220 | | 0,3810 | 0,391 | 0,398 | 0,391 | 0,397 | 0,379 | 0,379 | | | 0,379 | | | 0,379 | |
| 230 | | 0,3329 | 0,329 | 0,333 | 0,328 | 0,332 | | | | | | | | | |
| A ρ _{кр} , г/см ³ | 0,234 (табл. 4.1) | | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,43 | 1,40 | 0,233 | 1,44 | | | 1,43 | |
| T _{кр} , К | 508 (табл. 4.1) | | | | 0,233 _в | | 0,234 | 0,234 | 0,234 | 0,233 | 0,234 | | | | 508 |

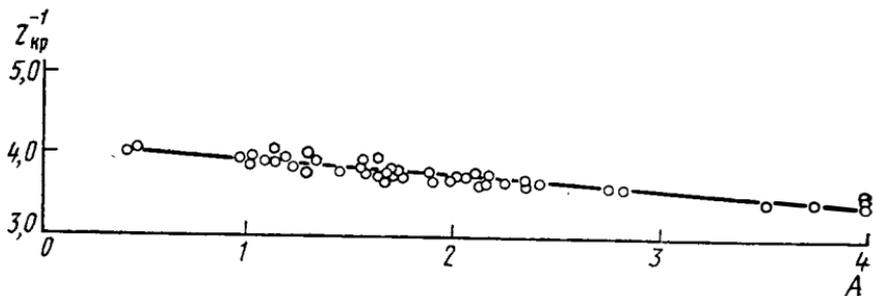


Рис. 6.3. — Зависимость $z_{кр}^{-1}$ от параметра A

Точность этой формулы по Риделю $\sim 2\%$. Соотношение (6.4) может быть использовано двояким образом: 1) для определения $P_{кр}$ при заданных $\rho_{кр}(V_{кр})$ и $T_{кр}$; 2) для определения $\rho_{кр}$ при заданных $P_{кр}$ и $T_{кр}$.

Первый путь уменьшает число исходных критических параметров в расчетах методом {8}; но оставляет в числе необходимых наиболее трудно определяемую величину $\rho_{кр}$. К тому же расчет с помощью (6.4) должен вестись методом последовательных приближений, поскольку A определяется, в свою очередь, из сведений о $P_{кр}$. Второй путь более удобен в отношении расчетов и позволяет обойтись без знания $\rho_{кр}$. Его недостатком должна быть несколько меньшая точность, поскольку в принципе значения $\rho_{кр}$, тщательно определенные в эксперименте, могут быть более точными, чем результаты расчета с помощью формулы (6.4). Тем не менее явные практические преимущества этого метода расчета заставляют нас отдать ему предпочтение.

Имеем:

Определяются: $\rho = \rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, $\rho_{кр}$, параметр A .

Исходные данные: $T_{кр}$, $P_{кр}$, $t_{кип}$, M .

Метод расчета: по формулам (6.1) и (6.4) в совокупности с методом расчета A по {1}. (Аналогичный расчет по формулам (6.2) — метод {9'}.)

Последовательность расчета: параметр A определяется методом {1}, $\rho/\rho_{кр}$ — по формуле (6.1) или (6.2), $\rho_{кр}$ — по формуле (6.4).

Пример:

Нормальный гексан

10

Исходные данные: $T_{кр} = 508,0$ К, $P_{кр} = 29,9$ атм, $t_{кип} = 68,7^\circ$ (из табл. 4.1), $M = 86,1$ [37].

Результаты расчетов, приведенные в табл. 6.1, как видно, не уступают по качеству расчетам с помощью методов {7} и {7'}.

Следующий шаг в создании методов практического расчета плотности жидкостей на линии насыщения связан с использованием

ем иных приведенных значений плотности. В нашей работе, [73] это было сделано путем рассмотрения зависимости

$$\frac{\rho}{\rho_{1,6}} = f(\tau, \lg A), \quad (6.5)$$

где $\rho_{1,6}$ — значение плотности для $T_{кр}/T=1,6$. Таблица функции (6.5) из работы [73] дана ниже (табл. 6.2).

Таблица 6.2

| T / T _{кр} | lgA | | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,000 | 0,100 | 0,200 | 0,300 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0,5000 | 1,0908 | 1,0896 | 1,0885 | 1,0874 |
| 0,5200 | 1,0766 | 1,0756 | 1,0746 | 1,0736 |
| 0,5400 | 1,0623 | 1,0615 | 1,0607 | 1,0598 |
| 0,5600 | 1,0479 | 1,0473 | 1,0467 | 1,0460 |
| 0,5800 | 1,0334 | 1,0330 | 1,0325 | 1,0321 |
| 0,6000 | 1,0187 | 1,0185 | 1,0182 | 1,0180 |
| 0,6200 | 1,0038 | 1,0037 | 1,0036 | 1,0035 |
| 0,6400 | 0,9886 | 0,9887 | 0,9887 | 0,9888 |
| 0,6600 | 0,9730 | 0,9733 | 0,9734 | 0,9736 |
| 0,6800 | 0,9570 | 0,9575 | 0,9577 | 0,9581 |
| 0,7000 | 0,9406 | 0,9413 | 0,9417 | 0,9423 |
| 0,7200 | 0,9238 | 0,9246 | 0,9252 | 0,9259 |
| 0,7400 | 0,9064 | 0,9074 | 0,9082 | 0,9091 |
| 0,7600 | 0,8886 | 0,8897 | 0,8907 | 0,8918 |
| 0,7700 | 0,8792 | 0,8804 | 0,8814 | 0,8825 |
| 0,7800 | 0,8704 | 0,8710 | 0,8720 | 0,8731 |
| 0,7900 | 0,8606 | 0,8614 | 0,8625 | 0,8636 |
| 0,8000 | 0,8506 | 0,8516 | 0,8527 | 0,8540 |
| 0,8100 | 0,8404 | 0,8416 | 0,8428 | 0,8442 |
| 0,8200 | 0,8300 | 0,8313 | 0,8326 | 0,8340 |
| 0,8300 | 0,8193 | 0,8206 | 0,8220 | 0,8234 |
| 0,8400 | 0,8082 | 0,8095 | 0,8110 | 0,8124 |
| 0,8500 | 0,7967 | 0,7981 | 0,7997 | 0,8011 |
| 0,8600 | 0,7848 | 0,7864 | 0,7881 | 0,7895 |
| 0,8700 | 0,7724 | 0,7743 | 0,7761 | 0,7775 |
| 0,8800 | 0,7595 | 0,7617 | 0,7637 | 0,7652 |
| 0,8900 | 0,7460 | 0,7485 | 0,7504 | 0,7524 |
| 0,9000 | 0,7318 | 0,7343 | 0,7362 | 0,7386 |
| 0,9100 | 0,7168 | 0,7191 | 0,7212 | 0,7237 |
| 0,9200 | 0,7007 | 0,7029 | 0,7051 | 0,7076 |
| 0,9300 | 0,6835 | 0,6858 | 0,6882 | 0,6905 |
| 0,9400 | 0,6654 | 0,6677 | 0,6700 | 0,6724 |
| 0,9500 | 0,6458 | 0,6482 | 0,6505 | 0,6529 |
| 0,9550 | 0,635 (5) | 0,638 (0) | 0,640 (5) | 0,642 (5) |
| 0,9600 | 0,624 | 0,626 (5) | 0,629 | 0,631 |
| 0,9650 | 0,610 (5) | 0,613 | 0,615 (5) | 0,617 (5) |
| 0,9700 | 0,594 | 0,596 (5) | 0,598 | 0,601 |
| 1,000 | 0,3575 | 0,3638 | 0,3702 | 0,3766 |

Основной смысл рассмотрения и применения зависимостей типа (6.5) связан с возможностью более точного определения вида безразмерной зависимости плотности от температуры, поскольку погрешность определения $\rho_{кр}$ непосредственным образом на этих соотношениях не сказывается.

При использовании (6.5) для практических расчетов надо знать: $T_{кр}$, одно значение плотности (для определения $\rho_{1,6}$) и параметр A . Если последний определяется, как и раньше, через посредство $P_{кр}$ и $t_{кип}$ получим:

Определяются: $\rho = \rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, параметр A , $\rho_{кр}$.

Исходные данные: $T_{кр}$, $P_{кр}$, $t_{кип}$, ρ при любой t_1 (удобно $t_1 < t_{кип}$).

Метод расчета: по табл. 6.2.

Последовательность расчета: параметр A определяется методом

{1}, по табл. 6.2 находится значение $\rho/\rho_{1,6}$ для $T_1/T_{кр}$ и A , из $\rho/\rho_{1,6}$ определяется $\rho_{1,6}$; дальнейший расчет — с помощью табл. 6.2; $\rho_{кр}$ определяется по табл. 6.2 при $T/T_{кр}=1$.

{10}

Пример расчета:

Нормальный гексан

Исходные данные: $T_{кр}=508,0$ К, $P_{кр}=29,9$ атм (из табл. 4.1), $t_{кип}=68,7^\circ$, {37}, $\rho_1=0,6594$ г/см³ при $t=20^\circ$ [65].

11

Результаты расчетов даны в табл. 6.1. Можно видеть, что расчеты этим методом оказываются более точными, чем в случае методов {8} и {9}. Отклонение от литературных данных при всех температурах, кроме 220° (близкой к критической), не превосходит 0,15%.

Другие примеры использования метода {10} можно найти в [78] (перфторуглероды) и [79] (фреон 113).

Преимущества использования соотношения типа (6.5) особенно хорошо проявляются при сочетании этой методики расчета с определением параметра A методом {3}, что дает возможность сделать еще один шаг вперед и отказаться от использования второй критической величины — $P_{кр}$. Для расчета $\rho(T)$ при этом помимо $T_{кр}$ и M достаточно знать ρ_1 при T_1 .

Получаем следующий метод расчета:

Определяются: $\rho = \rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, параметр A , $\rho_{кр}$.

Исходные данные: $T_{кр}$, ρ_1 и Q_1 при t_1 ($t_1 < t_{кип}$).

Метод расчета: табл. 6.2 и табл. 5.4.

Последовательность расчета: по табл. 5.4 из исходных данных определяется параметр A , с помощью табл. 6.2 по $Q_1 T_1$ и A находится $\rho_{1,6}$ и (по последней строчке) $\rho_{кр}$. Значение $Q_{1,6}$ используется для расчета $\rho(T)$ с помощью табл. 6.2.

{11}

Рассмотрим пример:

Нормальный гексан

Исходные данные: $T_{кр}=508,0$ К (табл. 4.1), $\rho_1=121$ мм при $t_1=20^\circ$ [37], $Q_1=0,6594$ г/см³, $M=86,1$ [65].

12

Результаты расчета (см. табл. 6.1) практически тождественны расчетам с помощью метода {10}.

Наконец, самым интересным и эффективным из методов, основанных на зависимости (6.5), является метод, в котором критические параметры вообще не фигурируют в числе исходных данных.

Такой способ расчета можно получить на основе метода {7}, дающего значения $T_{кр}$ и A . Получаем следующий метод расчета, который в совокупности с методом {7} является методом определения комплекса свойств, не требующим знания критических параметров.

Определяются: $\rho = \rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения и $\rho_{кр}$ в дополнение к $p(T)$ — зависимости давления насыщенных паров от температуры, параметру A , $T_{кр}$ и $p_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , p_2 при температуре t_2 , ρ при температуре t , M . (12)

Метод расчета: по формулам (5.24), (5.19), (5.50), (5.51) и табл. 6.2.

Последовательность расчета: A и $T_{кр}$ определяются как в методе {7} далее по ρ и A из табл. 6.2 находится значение $\rho_{1,6}$ и (по последней строчке) — $\rho_{кр}$. Значение $\rho_{1,6}$ используется для расчета $\rho(T)$ с помощью табл. 6.2.

Метод {12} является частью комплексного метода определения совокупности свойств жидкостей. В качестве примера использования {12} рассмотрим 8. Из табл. 6.1 можно видеть, что качество расчетов этим методом является достаточно высоким. Максимальное отклонение от литературных данных (при 210°) составляет 0,4%¹.

Наряду с рассмотренными методами предвычисления кривой $\rho(T)$ целесообразно рассмотреть и иные, несколько менее точные, но более простые.

Значительного упрощения расчетов можно достигнуть на пути использования соотношений, учитывающих факт очень слабой зависимости приведенной плотности от параметра A .

В нашей работе [81] было рассмотрено поведение плотности органических жидкостей в области температур, где роль параметра A сказывается мало, и предложена формула

$$\omega = 3,95 - 1,95 \tau, \quad (6.6)$$

близкая к легко запоминающейся

$$\omega = 4 - 2 \tau. \quad (6.7)$$

В области $\tau \sim 0,6$ максимальное отклонение от этой формулы за счет роли A составляет 2,8%. Из (6.6) следует, что

$$\frac{\rho_0}{\rho_{кр}} = 3,95. \quad (6.8)$$

¹ Те же исходные данные, что и в {12}, лежат в основе метода определения $\rho(T)$ в работе Риделя [80]. Метод Риделя менее удобен, чем {12}, так как в нем используются расчеты способом последовательных приближений; при этом точность расчетов также несколько уступает методу {12} — см. [73].

Результаты экстраполяции ρ к $T=0$ по реальным эмпирическим формулам для $\rho=\rho(T)$ дают для органических жидкостей значения, близкие к этой величине [81] (см. табл. 6.3).

Таблица 6.3

| Вещество | ρ_0 | $\rho_{кр}$ (табл. 4.1) | $\rho_0/\rho_{кр}$ |
|--------------------------|----------|----------------------------|--------------------|
| Четыреххлористый углерод | 2,175 | 0,558 | 3,90 |
| Метилформиат | 1,376 | 0,349 | 3,94 |
| Этилформиат | 1,279 | 0,323 | 3,96 |
| Метилацетат | 1,280 | 0,325 | 3,94 |
| Метилпропионат | 1,249 | 0,312 | 4,00 |
| Этилацетат | 1,241 | 0,308 | 4,03 |
| Пропилформиат | 1,238 | 0,309 | 4,01 |
| Эгильовый эфир | 1,023 | 0,265 | 3,86 |
| Этилпропионат | 1,209 | 0,296 | 4,08 |
| Метилбутират | 1,202 | 0,300 | 4,00 |
| Метилизобутират | 1,206 | 0,301 | 4,01 |
| Пропилацетат | 1,192 | 0,296 | 4,03 |
| Пентан | 0,898 | 0,237 | 3,79 |
| Изопентан | 0,912 | 0,236 | 3,86 |
| Бромбензол | 1,876 | 0,485 | 3,88 |
| Хлорбензол | 1,412 | 0,365 | 3,88 |
| Иодбензол | 2,264 | 0,581 | 3,90 |
| Фторбензол | 1,380 | 0,357 | 3,87 |
| Бензол | 1,196 | 0,302 | 3,96 |
| Циклогексан | 1,065 | 0,273 | 3,90 |
| Гексан | 0,920 | 0,234 | 3,93 |
| 2,3-Диметилбутан | 0,928 | 0,241 | 3,85 |
| Гептан | 0,918 | 0,232 | 3,96 |

Среднеквадратичный разброс значений $\rho_0/\rho_{кр}$ для 23 жидкостей составляет 1,5%.

Существование простой приближенной формулы (6.6) дает тройной практический выход: 1) для непосредственного использования при расчете $\rho(T)$ по ρ_1 и $T_{кр}$; 2) для видоизменения (усовершенствования) ряда расчетных методов определения кривых $\rho(T)$ и $\rho(T)$, требующих использования сведений о плотности; 3) для оценки $\rho_{кр}$ и $T_{кр}$.

Рассмотрим последовательно все эти возможности. Первая из них дает следующий метод расчета:

Определяются: $\rho=\rho(T)$ — плотность органических жидкостей на линии насыщения (приближенный расчет до $\tau\sim 0,7\pm 0,8$), $\rho_{кр}$.

Исходные данные: $T_{кр}$, ρ_1 при t_1 .

Метод расчета: по формуле (6.6).

{13}

Последовательность расчета: по значениям ρ_1 , T_1 и $T_{кр}$ с помощью (6.6) определяется $\rho_{кр}$, дальнейший расчет $\rho(T)$ производится по формуле (6.6).

Пример расчета:

Исходные данные: $T_{кр}=508,0\text{К}$, $\rho=0,659\text{ г/см}^3$ при $t=20^\circ$ [65].

Результаты расчета, приведенные в табл. 6.3, согласуются с литературными в пределах $\sim 1\%$.

Вторая из отмеченных возможностей использования соотношения (6.6) связана с применением его в методах типа {11} для пересчета значений ρ_1 и $t_{кип}$ с тем, чтобы определить величину K не из $p=(t_1)$, а из $t_{кип}$. Использование (6.6) позволяет тем самым брать в качестве исходных данных более удобную, чем в {11}, совокупность:

Определяются: $\rho=\rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, $\rho_{кр}$, A .

Исходные данные: $T_{кр}$, ρ_1 при t_1 , M , $t_{кип}$.

Метод расчета: формула (6.6), табл. 6.2 и табл. 5.4.

Последовательность расчета: методом {13} по данным ρ_1 и $T_{кр}$ {14} определяется ρ при $t=t_{кип}$, после чего из табл. 5.4 находится A . Расчет $\rho(T)$ производится с помощью табл. 6.2, из которой определяется также уточненное по сравнению с методом {13} значения, $\rho_{кр}$, A .

Пример:

Нормальный гексан

Исходные данные: $T_{кр}=508,0\text{К}$, $\rho=0,6594\text{ г/см}^3$ при $t=20^\circ$ [65], $M=86,1$, $t_{кип}=68,7^\circ$ [37].

Результаты расчета, приведенные в табл. 6.1, практически совпадают с расчетами методом {11} благодаря близости значений A .

Те же соображения в применении к методу расчета давления насыщенного пара {3} дают:

Определяются: $p(T)$ давление насыщенных паров, A , $P_{кр}$.

Исходные данные: $T_{кр}$, ρ_1 при t_1 , M , $t_{кип}$.

Метод расчета: формула (6.6), табл. 5.4, формула (5.3).

Последовательность расчета: методом {13} по данным ρ_1 и $T_{кр}$ {3А} определяются значения ρ при $t=t_{кип}$, после чего расчет $p(T)$ проводится по схеме метода {3}.

В качестве примера расчета используем 15, результаты расчета даны в табл. 6.1. Они хорошо согласуются с расчетами с помощью других методов и с литературными данными.

Последнее из перечисленных применений формулы (6.6) — расчет $\rho_{кр}$ и $T_{кр}$ из данных о двух значениях плотности при двух температурах в области линейной зависимости $\rho(T)$, где применима формула (6.6).

Для расчетов могут быть использованы формулы, непосредственно следующие из (6.6):

$$\rho_{кр} = 0,253 \left[\rho - T \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1 - T_2} \right]; \quad (6.9)$$

$$T_{кр} = 0,493 \left[T - \frac{\rho}{\frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1 - T_2}} \right] \quad (6.10)$$

(в качестве ρ и T в этих формулах может быть любая пара из двух заданных).

Таким образом получаем:

Определяются: критические параметры $T_{кр}$ и $\rho_{кр}$ органических жидкостей (приближенный метод).

Исходные данные: Q_1 при t_1 , Q_2 при t_2 .

(15)

Метод расчета: по формулам (6.9) и (6.10).

Последовательность расчета: непосредственное вычисление по формулам (6.9) и (6.10).

Примеры расчетов даны в табл. 6.4. Взяты произвольно выбранные жидкости (см. [81]).

Таблица 6.4

| Вещество | $\rho_{кр}^*$ расчет | $\rho_{кр}^*$ опыт (табл. 4.1) | $\delta\rho/\rho$, % | $T_{кр}^*$ расчет | $T_{кр}^*$ опыт (табл. 4.1) | $\delta T_{кр}^*/T_{кр}^*$ % |
|-------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Метилацетат | 0,331 | 0,325 | +1,9 | 510 | 507 | 0,6 |
| Изопентан | 0,230 | 0,236 | -2,6 | 456 | 460 | -0,9 |
| Хлорбензол | 0,361 | 0,365 | -1,7 | 649 | 632 | 2,6 |
| Бензол | 0,300 | 0,302 | -0,7 | 547 | 562 | -2,7 |
| Гексан | 0,231 | 0,234 | -1,3 | 518 | 508 | 1,9 |

Дальнейшее рассмотрение температурной зависимости ортобарической плотности связано с изучением соотношений типа (4.39), получающихся исключением критических параметров:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{\rho_1}{\rho_0}, \frac{T}{T_0}, \frac{T_1}{T_0}\right). \quad (6.11)$$

Исследование зависимостей такого типа, проведенное нами в [48], привело к выводу, что в достаточно широкой области состояний роль параметра A в (6.11) является очень малой. Это обстоятельство позволило использовать зависимость (6.11) для экстраполяции кривой $\rho(T)$, основываясь на значениях ρ_0 и ρ_1 . Для этой цели в [48] была табулирована функция

$$\zeta = f\left(\zeta_1, \frac{T}{T_0}, \frac{T_1}{T_0}\right), \quad (6.12)$$

где

$$\zeta = \frac{(\rho_0 - \rho) T_0}{\rho_0 (T - T_0)}; \quad (6.13)$$

$$\zeta_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) T_0}{\rho_0 (T_0 - T_1)}. \quad (6.14)$$

В [48] эта функция была представлена в виде таблицы зависимости

$$\zeta = F\left(\zeta_1, \frac{T}{T_0}\right) \quad (6.15)$$

для фиксированного $T_1/T_0=0,9$, причем роль T_1/T_0 учитывалась отдельной таблицей, дающей возможность пересчитать ζ для заданного T_1/T_0 в ζ_1 для $T_1/T_0=0,9$.

Ниже мы описываем более удобную форму той же зависимости [82].

Функцию (6.12) мы представляем единой табл. 6.5, в которой значения ζ_1 располагаются слева от столбца для $T_1/T_0=1$. Столбец $T_1/T_0=1$ соответствует предельному переходу

$$\lim_{T \rightarrow T_0} \zeta = \lim_{T_1 \rightarrow T_0} \zeta_1 = -\frac{\rho}{T} \cdot \frac{dT}{d\rho}. \quad (6.16)$$

По известному значению ζ для столбца (интерполяции), соответствующего использованному (заданному) значению T_1/T_0 , находится строка (интерполяция), по которой определяются значения ζ при любых T/T_0 . Схематически способ использования табл. 6.5 изображен на рис. 6.4.

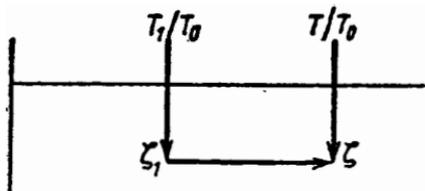


Рис. 6.4. — Схема использования табл. 6.5

Таблица 6.5

| T/T_0 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| ζ | 0,379 | 0,380 | 0,384 | 0,391 | 0,401 | 0,415 | 0,432 | 0,457 | 0,49 |
| | 0,397 | 0,400 | 0,406 | 0,416 | 0,430 | 0,449 | 0,475 | 0,508 | 0,56 |
| | 0,416 | 0,420 | 0,428 | 0,441 | 0,459 | 0,483 | 0,515 | 0,559 | 0,63 |
| | 0,434 | 0,440 | 0,450 | 0,466 | 0,489 | 0,517 | 0,555 | 0,611 | |
| | 0,451 | 0,460 | 0,473 | 0,493 | 0,519 | 0,552 | 0,595 | 0,66 | |
| | 0,468 | 0,480 | 0,496 | 0,519 | 0,549 | 0,579 | 0,630 | | |
| | 0,486 | 0,500 | 0,518 | 0,542 | 0,579 | 0,616 | 0,672 | | |

На этой основе получаем следующий метод расчета:

Определяется: $\rho(T)$ — температурная зависимость плотности органических жидкостей.

Исходные данные: ρ_1 при t_1 , ρ_0 при t_0 .

Метод расчета: по табл. 6.5.

Последовательность расчета: по формуле (6.14) находится величина ζ_1 , по схеме рис. 6.2 и табл. 6.5 находятся значения ζ для требуемых температур, ρ определяется с помощью формулы (6.13).

Рассмотрим два примера, отличающихся лишь источниками использованных данных.

Нормальный гексан

$$\begin{aligned} \rho &= 0,6772 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=0, \\ \rho &= 0,6409 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=40^\circ [65]. \end{aligned}$$

16 А

Нормальный гексан

$$\begin{aligned} \rho &= 0,6769 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=0, \\ \rho &= 0,6412 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=40^\circ [76]. \end{aligned}$$

16 Б

Результаты расчета имеются в табл. 6.1. Можно видеть, что предложенный метод обеспечивает уверенную экстраполяцию данных в области высоких (до $\tau \sim 0,7$) температур. Расчеты в примере 16Б приводят к несколько лучшему согласию с экспериментом, так как в основу расчета положены исходные данные именно этого автора. Два других примера расчета рассмотренным методом можно найти в [48].

Как мы отмечали в § 5, нечувствительность формул типа (6.11) к параметру A свидетельствует о возможности представить зависимость $\rho(T)$ в двухпараметрическом виде:

$$\frac{\rho}{\bar{\rho}} = f\left(\frac{T}{\bar{T}}\right). \quad (6.17)$$

Характеристическая температура \bar{T} в этом приближенном соотношении в принципе отлична от температуры T^* , которая фигурирует в аналогичной формуле (5.19) для давления пара. О различии \bar{T} и T^* свидетельствует, в частности, тот факт, что в первом приближении оказывается справедливой формула (6.6), где нет зависимости от A . Из сопоставления (6.6) и (6.17) следует, что $\bar{\rho}$ и \bar{T} — очень слабые функции A .

Далее следует подчеркнуть, что двухпараметрическая зависимость (6.17) должна иметь меньшую область справедливости, чем аналогичная зависимость для давления паров. Вблизи критической точки формула (6.17) обязательно должна нарушаться, поскольку критическая точка является особой точкой в переменных ρ и T (производная dp/dT стремится к бесконечности); особая же точка обязана быть точкой соответственных состояний. Действительно, при

$$0 = \frac{1}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\text{кр}}} = \frac{1}{\frac{\partial f}{\partial T} \left(\frac{T_{\text{кр}}}{\bar{T}}\right)} \quad (6.18)$$

из (6.18) следует, что между $T_{\text{кр}}$ и \bar{T} должна существовать универсальная связь и введение параметров \bar{T} и $\bar{\rho}$ как независимых от $T_{\text{кр}}$ и $\rho_{\text{кр}}$ величин вблизи критической точки теряет смысл.

Следующий этап рассмотрения безразмерных соотношений, относящихся к поведению ортобарической плотности, связан с изучением зависимости безразмерных величин типа (4.43)

$$-\frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \zeta\left(\frac{T}{T_0} \rightarrow 1\right) = f(K, A), \quad (6.19)$$

где

$$K = \frac{T}{pv} = \frac{T \rho}{M \rho} \quad (6.20)$$

и p — давление насыщенных паров. График зависимости (6.19) для нескольких неметаллических жидкостей изображен на рис. 6.5.

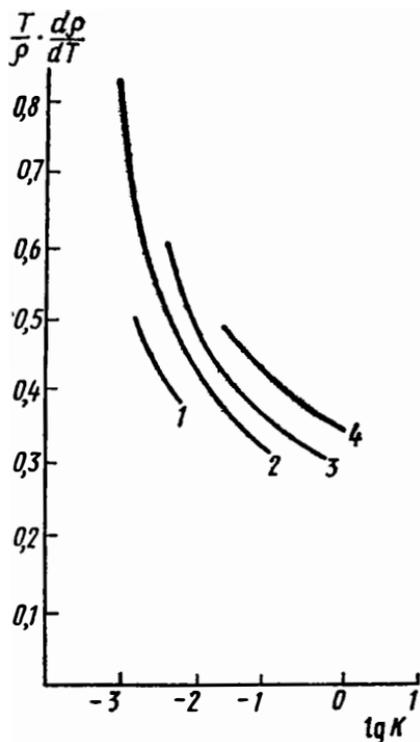


Рис. 6.5. — График зависимости (6.19): 1 — аргон, 2 — пентан, 3 — октан, 4 — тридекан

Можно видеть, что соответствующие кривые образуют семейство, т. е. зависимость (6.19) оказывается достаточно чувствительной к параметру A . Это открывает возможность определения A по известным значениям $\Delta\rho/\Delta T$ и K , минуя критические величины. Один из возможных способов такого расчета был предложен нами в [73], где дана таблица функции

$$\lg A = F \left[\zeta \left(\frac{T}{T_0} = 0,9 \right), \lg K \right]. \quad (6.21)$$

Ниже мы описываем аналогичный, но более удобный способ определения A . В его основе формула

$$\lg A = -3,261 \zeta_1 + \frac{0,2323 \lg K + 3,872}{\lg K + 4,17}, \quad (6.22)$$

где

$$\zeta_1 = -\frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \zeta \left(\frac{T}{T_0} \rightarrow 1 \right), \quad (6.23)$$

аппроксимирующая зависимость (6.21) в диапазоне значений $\lg K$ от -2 до $-2,5$, для ζ_1 от $0,44$ до $0,54$.

Использование формулы (6.22) открывает путь к созданию второго комплексного метода определения свойств, не связанного с использованием критических параметров. В этом методе зависимость $\rho(T)$ может быть получена на пути, тождественном методу {16}, а величина A , находящаяся с помощью (6.22) по одному значению давления паров, дает возможность определить $T_{кр}$ и $P_{кр}$ путем использования соотношений, описанных в [55]. Последние величины позволяют определить $\rho(T)$, а также использовать метод {10} как конкурент метода {16} для определения $\rho(T)$.

Определяются: $q(T)$ — ортобарическая плотность, $\rho(T)$ — давление насыщенных паров, параметр A , $P_{кр}$, $T_{кр}$, $Q_{кр}$.

Исходные данные: M , q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , ρ при t_3 .

Метод расчета: по формуле (6.22), табл. 5.4 и 6.5.

Последовательность расчета: из q_1 и q_2 методом {16} находится Q_3 при t_3 . По значениям q_3 и q_2 (или q_1 , если t_3 близко к t_2) находится ζ для T_2/T_0 (или T_1/T_0), где $T_0 \equiv T_3$. По табл. 6.5 определяется ζ_1 для T_3 . Исходя из ζ_1 и K , найденного по q_3 , ρ и M , с помощью формулы (6.22) находится A . Определение $T_{кр}$ ведется по табл. 5.4, T^* находится по формуле (5.50), P^* — по (5.19). Для расчета $\rho(T)$ используется формула (5.19), из нее при $T=T_{кр}$ определяется $P_{кр}$. Значения $T_{кр}$ и A используются для расчета $q(T)$ по табл. 6.2. Из этой же таблицы определяется $Q_{кр}^1$. [17]

Пример расчета:

Нормальный гексан

$$\begin{aligned} q_1 &= 0,6769 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=0^\circ, \\ q_2 &= 0,6412 \text{ г/см}^3 \text{ при } t=40^\circ [76], \\ \rho &= 405 \text{ мм при } t=50^\circ, M=86,1 [37]. \end{aligned}$$

17

Результаты определения $\rho(T)$ приведены в табл. 6.1, $\rho(T)$ — в табл. 5.2.

Можно убедиться, что расчет давления насыщенных паров дает результаты, качество которых не уступает расчетам с помощью иных методов. Расчеты плотности также дают результаты, которые должны рассматриваться как вполне удовлетворительные. Во всей области температур, где могли быть произведены эти расчеты, отклонение от литературных данных не превышает $0,2\%$.

Недостатком рассматриваемого метода является узость пределов применимости формулы (6.22) и табл. 6.5. Это не позволило, в частности, в рассматриваемом примере 17 использовать значения

¹ При определении $Q_{1,6}$ можно использовать как q_1 , так и q_2 ; для расчета целесообразно брать среднее получающихся двух значений. Близость двух рассчитанных величин $Q_{1,6}$ — средство проверки внутренней согласованности рассматриваемого круга соотношений.

$t_{\text{кип}}$ вместо t_3 , что было бы, конечно, удобнее. В дальнейшем, имеет смысл расширить и уточнить используемые соотношения.

Отдельного рассмотрения заслуживает применение соотношения (6.19) к жидким металлам. При обсуждении этого вопроса мы должны обратить внимание на то, что точность значений $\frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{T}{\rho}$

для жидких металлов недостаточно высока. Рассмотрим для примера данные для жидкого олова. Сводка результатов измерений плотности ряда жидких металлов имеется в [83]. Для олова там приведены данные 22 авторов. Значение температурного коэффициента удельного объема dv/dT , по данным различных работ, лежат в диапазоне от $12 \cdot 10^{-6}$ до $16,2 \cdot 10^{-6}$. Отклонения от среднего значения, таким образом, составляют $\sim 15\%$. Даже, если рассматривать лишь те работы, где изучен большой диапазон температур, отклонения от среднего составляют $\sim 12\%$. Эта величина является более или менее типичной и для других легкоплавких металлов. При обсуждении соответствующих закономерностей необходимо иметь в виду существование такой 10—15-процентной неопределенности в значениях $-\frac{T}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$.

При рассмотрении зависимости (6.19) применительно к жидким металлам можно было бы изучать непосредственно функцию $\zeta_1 - \lg K$, как это сделано выше для неметаллических веществ. Удобнее, однако, поступить иным путем.

Учтем, что в подавляющем большинстве случаев изменение плотности жидких металлов с температурой является линейным или почти линейным, т. е. что

$$\rho \approx \rho_0 - \alpha T; \quad (6.24)$$

соответственно с этим

$$\zeta_1 = -\frac{T}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{\frac{\rho_0}{\alpha T} - 1}, \quad (6.25)$$

откуда может быть получена безразмерная функция, пропорциональная T :

$$\frac{\alpha T}{\rho_0} = \frac{\zeta_1}{1 + \zeta_1}. \quad (6.26)$$

С другой стороны, из § 5 следует существование для жидких металлов другой безразмерной функции, также связанной с производной по температуре

$$N = \frac{T d \lg \rho}{dT}, \quad (6.27)$$

которая также приблизительно пропорциональна обратной абсолютной температуре

$$N \sim B/T. \quad (6.28)$$

Комбинация (6.26) и (6.27) дает новый комплекс, который в первом приближении не должен зависеть от температуры:

$$s = \frac{N \zeta_1}{1 + \zeta_1}. \quad (6.29)$$

Проверка показывает, что, действительно, величина s очень слабо меняется с температурой, даже в тех случаях, когда налицо заметные отклонения от формул (6.24) и (6.28). Для иллюстрации приводим табл. 6.6 — пример расчета значений s для калия (данные из [68]).

Таблица 6.6*

| T, K | N | ζ_1 | s |
|--------|------|-----------|------|
| 600 | 7,33 | 0,184 | 1,14 |
| 700 | 6,30 | 0,222 | 1,14 |
| 800 | 5,50 | 0,265 | 1,15 |
| 900 | 4,88 | 0,310 | 1,15 |
| 1000 | 4,35 | 0,358 | 1,15 |
| 1100 | 3,92 | 0,414 | 1,15 |
| 1200 | 3,56 | 0,475 | 1,15 |
| 1300 | 3,25 | 0,539 | 1,14 |
| 1400 | 2,94 | 0,606 | 1,11 |
| 1500 | 2,76 | 0,686 | 1,12 |

* В аналогичной таблице статьи [82] переставлены обозначения столбцов.

Приближенное постоянство s делает удобным сравнение соответствующих значений для разных металлов. Это сделано на схеме рис. 6.6.

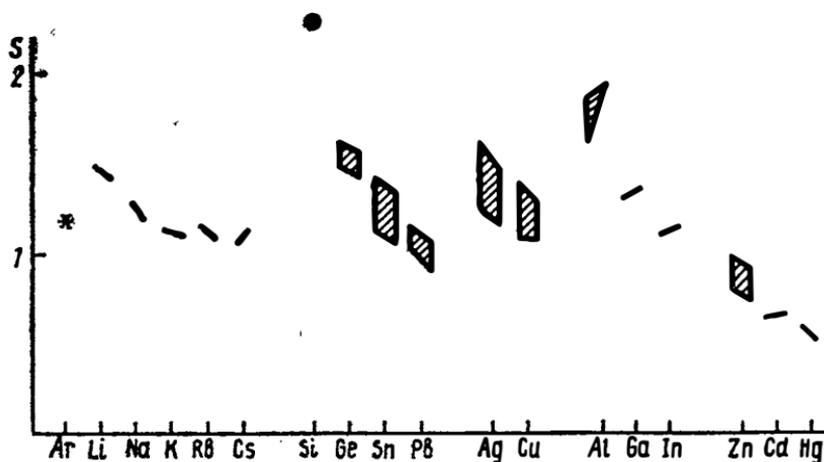


Рис. 6.6. — Значения параметра S для элементов

Для щелочных металлов использованы данные о температурной зависимости плотности, рекомендуемые в [68], для остальных из [83—87]. Значения s слева от символа элемента на схеме соответствуют меньшим значениям температуры, справа — большим. Заштрихованы поля значений s , по данным различных авторов, в тех случаях, когда неизвестны наиболее достоверные значения. Для сравнения на схеме приведено также значение s для аргона. Рассмотрение рис. 6.6 дает возможность увидеть, что величина s изменяется в сравнительно больших пределах от металла к металлу, хотя «в среднем» близка к величине $\sim 1,2$, характерной для аргона и других неметаллических одноатомных веществ. Достаточно заметной закономерностью при этом является убывание величины s в каждой группе периодической системы элементов по мере увеличения номера элемента. Эта закономерность прослеживается для всех четырех изученных групп I, II, III и IV.

* *
*

Переходим теперь к рассмотрению вопроса о плотности насыщенных паров. Зависимость приведенной плотности пара от приведенной температуры

$$\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{кр}}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\right) \quad (6.30)$$

была изучена в работе [88]. Кривые зависимости (6.30) образуют однопараметрическое семейство, управляемое тем же определяющим критерием A :

$$\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{кр}}} = F\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}, A\right). \quad (6.31)$$

В качестве иллюстрации приводим рис. 6.7., из которого видно, что различия в значениях $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{кр}}$ при фиксированной приведенной температуре для группы органических жидкостей являются значительными; для веществ из рис. 6.7 они достигают 50%. Это обстоятельство становится вполне понятным, если учесть, что для паров относительно малой плотности

$$\rho_{\text{п}} \approx \frac{\rho M}{RT} \quad (6.32)$$

и

$$\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{кр}}} \approx \frac{\rho M}{RT \rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{кр}}} = \frac{1}{KR} \cdot \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{кр}}}. \quad (6.33)$$

Что касается зависимости K от A , то, как известно из § 5, она является достаточно сильной.

Наиболее интересные выводы относительно плотности паров получаются при рассмотрении поведения симплекса $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{ж}}$, о котором уже шла речь в § 4. Зависимость

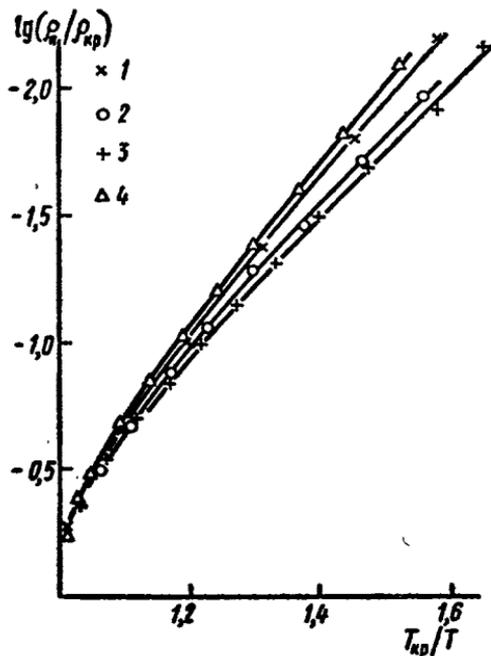


Рис. 6.7. — Температурная зависимость приведенной плотности паров: 1 — гептан, 2 — пентан, 3 — бензол, 4 — пропилацетат

$$\frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}} = f\left(\frac{\rho_{ж}}{\rho_{кр}}\right) \quad (6.34)$$

была изучена в той же работе [88]. При этом было выяснено, что функция (6.34) в достаточно хорошем приближении является единой для органических веществ, т. е. слабо зависит от параметра A . График зависимости

$$\lg \frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}} = F\left(\lg \frac{\rho_{ж}}{\rho_{кр}}\right) \quad (6.35)$$

изображен на рис. 6.8. Для температур, достаточно удаленных от критической, когда пары имеют сравнительно малую плотность, зависимость (6.35) с учетом (6.32) вырождается в связь

$$\lg K = F(\lg \rho/\rho_{кр}). \quad (6.36)$$

Слабая зависимость (6.35) от A в этой области состояний, таким образом, свидетельствует о слабой роли A в функции

$$\rho/\rho_{кр} = f(K, A) \quad (6.37)$$

для жидкой фазы. Действительно, рассмотрение (6.37) на основе

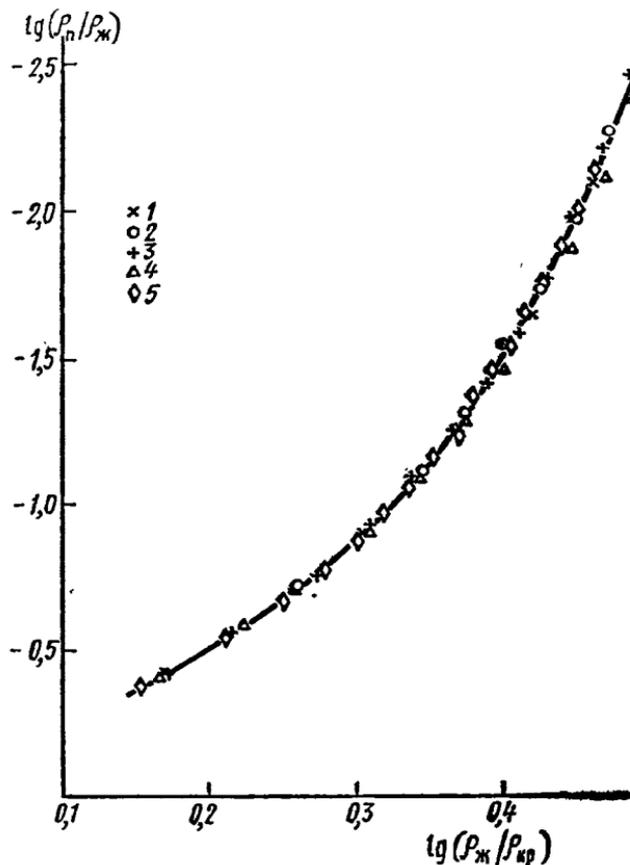


Рис. 6.8. — Кривая зависимости (6.35):
 1 — гептан, 2 — пентан, 3 — бензол, 4 — пропилацетат, 5 — гексан

сопоставления табл. 5.4 и 6.2 приводит к выводу, что влияние A в (6.37) примерно в два раза слабее, чем у функции $\rho/\rho_{кр} = f(T/T_{кр}, A)$.

В диапазоне изменений A от 1 до 2 отклонение (6.37) от средних значений составляет $\pm 1,5\%$.

Вопросу об использовании (6.35) для расчетов плотности насыщенных паров посвящена работа [89]. Для аппроксимации (6.35) в ней предложена формула

$$\lg \frac{\rho_{ж}}{\rho_{н}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi - 0,271} - \lg \varphi, \quad (6.38)$$

где

$$\varphi = \frac{v_{ж}}{V_{кр}} = \frac{\rho_{кр}}{\rho_{ж}}.$$

Эта формула хорошо передает зависимость (6.35) в диапазоне значений $\rho_{ж}/\rho_{п}$ от 1,5 до 2,7 и дает возможность построить ряд достаточно эффективных расчетных методов [89] (их использование см. в [78, 79]).

В то же время следует обратить внимание и на один принципиальный недостаток этой формулы. Она перестает быть верной при $\rho_{ж}/\rho_{кр} \rightarrow 1$, т. е. вблизи критической точки. Действительно, из общих соображений следует, что вблизи критической точки кривая сосуществования должна быть симметричной относительно индексов «п» и «ж», точнее, должна стремиться к симметричной кривой. (Это положение вытекает из предположения об аналитичности кривой $t(\rho)$; тогда первый член разложения $t(\rho)$ в ряд по ρ вблизи $\rho = \rho_{кр}$ будет квадратичным по плотности.) Функция (6.38) этим качеством не обладает. Для нее поэтому $\frac{\partial \rho_{п}}{\partial T} \neq \frac{\partial \rho_{ж}}{\partial T}$ при $\rho_{п} \rightarrow \rho_{кр}$ и $\rho_{ж} \rightarrow \rho_{кр}$. (Критическая точка является особой точкой, в которой происходит разрыв первой производной по температуре; производные «справа» и «слева» неодинаковы.)

Вместо (6.38) может быть предложена иная формула, не имеющая отмеченной особенности в критической точке:

$$\lg \frac{\rho_{ж}}{\rho_{п}} = 2 \lg \omega + (\omega - 1)^2 \left[0,389 + 0,109 \left(\frac{\omega - 1}{4 - \omega} \right)^2 \right]; \quad (6.39)$$

при $\omega = \varphi^{-1} = \frac{\rho_{ж}}{\rho_{кр}} \rightarrow 1$ эта формула имеет следующую асимптоту:

$$\frac{\rho_{ж} + \rho_{п}}{2} = \rho_{кр}. \quad (6.40)$$

Таким образом, (6.39) в принципе может описывать кривую сосуществования вплоть до критической точки.

Интересной особенностью формулы (6.39) является то обстоятельство, что при $\omega \rightarrow 4$ $\rho_{п} \rightarrow 0$.

Значение $\rho_{п} = 0$ естественно отнести к температуре $T = 0$. Значение $\omega = 4$, таким образом, дает значение «нулевой» плотности жидкой фазы

$$\rho_0 = 4 \rho_{кр}. \quad (6.41)$$

Это значение практически равно величине (6.8): $\rho_0 = 3,95 \rho_{кр}$, являющейся средней для многих веществ (см. табл. 6.3).

Формула (6.39) дает возможность определить плотность паров $\rho_{п}(T)$ во всех случаях, когда известны значения плотности жидкой фазы $\rho(T)$, включая критическое значение, непосредственно из эксперимента или любым из методов, описанных в данном параграфе.

Здесь едва ли стоит перечислять и подробно анализировать все методы такого рода. Рассмотрим лишь важнейшие.

Для сравнения с другими методами сначала рассмотрим «ло-

бовой» метод, когда предполагается известной вся кривая для жидкой фазы.

Определяется: $\rho_n(t)$ — плотность насыщенных паров.

Исходные данные: $\rho(t)$ — плотность жидкой фазы как функция температуры, включая значение $\rho_{кр}$ при $T_{кр}$.

Методика расчета: по формуле (6.39).

Последовательность расчета: значения $\rho_{ж}/\rho_n$ находятся непосредственно по формуле (6.39) с помощью $\rho_{ж}$ определяется ρ_n . (18)

Пример:

Нормальный гексан

Исходные данные: $\rho(t)$ по Юнгу [76] (см. табл. 6.1), $\rho_{кр}=0,234$ г/см³ при $T_{кр}=508$ К. **18**

Результаты расчета — в табл. 6.7. Согласие с экспериментом в целом в пределах $\sim 2\%$.

Рассмотренный метод расчета предполагает, что плотность жидкости известна по всей линии насыщения, включая критическую точку. На практике чаще будет иметь место случай, когда в непосредственной близости от критической точки измерений нет и значение $\rho_{кр}$ в точности неизвестно. При такой ситуации функция (6.39) может быть использована для определения критической точки, если известно хотя бы одно значение плотности пара.

Вместо плотности пара может быть задано его давление в той области, где плотность пара невелика и для паров справедливо уравнение состояния идеального газа

$$\rho_n = \frac{M_p}{RT}. \quad (6.42)$$

Таблица 6.7

| t° | Эксперимент [76] | Расчет | | | | |
|-----|------------------|--------|--------|--------|----------|----------|
| | | {18} | {20} | {21} | {20—A} | {21—A} |
| 80 | 0,00446 | 0,0046 | 0,0046 | 0,0046 | 0,00445 | 0,00445 |
| 100 | 0,00754 | 0,0077 | 0,0077 | 0,0077 | 0,00750 | 0,00750 |
| 110 | 0,00956 | 0,0097 | 0,0097 | 0,0097 | 0,00957 | 0,00954 |
| 120 | 0,01202 | 0,0122 | 0,0122 | 0,0122 | 0,001205 | 0,001202 |
| 130 | 0,0150 | 0,0151 | 0,0151 | 0,0151 | 0,0149 | 0,0150 |
| 140 | 0,0187 | 0,0186 | 0,0187 | 0,0186 | 0,0187 | 0,0187 |
| 150 | 0,0229 | 0,0227 | 0,0227 | 0,0228 | 0,0229 | 0,0227 |
| 160 | 0,0283 | 0,0281 | 0,0281 | 0,0278 | 0,0281 | 0,0280 |
| 170 | 0,0347 | 0,0341 | 0,0341 | 0,0340 | 0,0332 | 0,0340 |
| 180 | 0,0423 | 0,0414 | 0,0415 | 0,0412 | 0,0418 | 0,0414 |
| 190 | 0,0515 | 0,0508 | 0,0510 | 0,0506 | 0,0494 | 0,0494 |
| 200 | 0,0633 | 0,0622 | 0,0632 | 0,0625 | 0,0627 | 0,0622 |
| 210 | 0,0790 | 0,0776 | 0,0788 | 0,0777 | 0,0775 | 0,0768 |
| 220 | 0,1011 | 0,0962 | | 0,1018 | | |
| 230 | 0,1405 | 0,1431 | | | | |

Точность определения $\rho_{кр}$ с помощью (6.39) и (6.42) будет в принципе тем выше, чем ниже значение плотности паров, так как кривая (6.39) становится все более крутой по мере увеличения ω .

Для определения критической плотности с помощью (6.39) приходится иметь дело с трансцендентным уравнением. Чтобы избежать этого неудобства в табл. 6.8, мы приводим значения обратной функции

$$\omega = \omega \left(\lg \frac{\rho_{ж}}{\rho_{п}} \right). \quad (6.43)$$

Таблица допускает линейную интерполяцию между значениями соседних строк.

Таблица 6.8

| $\lg \rho_{ж}/\rho_{п}$ | $\rho_{ж}/\rho_{кр}$ | $\lg \rho_{ж}/\rho_{п}$ | $\rho_{ж}/\rho_{кр}$ |
|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 2,000 | 2,532 | 3,050 | 2,820 |
| 2,050 | 2,551 | 3,100 | 2,829 |
| 2,100 | 2,569 | 3,150 | 2,838 |
| 2,150 | 2,586 | 3,200 | 2,847 |
| 2,200 | 2,602 | 3,250 | 2,857 |
| 2,250 | 2,618 | 3,300 | 2,866 |
| 2,300 | 2,634 | 3,350 | 2,875 |
| 2,350 | 2,649 | 3,400 | 2,884 |
| 2,400 | 2,664 | 3,450 | 2,892 |
| 2,450 | 2,678 | 3,500 | 2,900 |
| 2,500 | 2,692 | 3,550 | 2,907 |
| 2,550 | 2,706 | 3,600 | 2,915 |
| 2,600 | 2,719 | 3,650 | 2,922 |
| 2,650 | 2,731 | 3,700 | 2,929 |
| 2,700 | 2,743 | 3,750 | 2,936 |
| 2,750 | 2,755 | 3,800 | 2,944 |
| 2,800 | 2,766 | 3,850 | 2,951 |
| 2,850 | 2,778 | 3,900 | 2,957 |
| 2,900 | 2,789 | 3,950 | 2,963 |
| 2,950 | 2,799 | 4,000 | 2,969 |
| 3,000 | 2,810 | | |

Получаем, таким образом, следующий способ определения критической плотности, критической температуры и ортобарической плотности.

Определяются: $q_{кр}$, $T_{кр}$, $q(t)$ (приближенный метод).

Исходные данные: ρ и $Q_{ж}$ при заданной $t (t < t_{кип})$, M .

Метод расчета: по табл. 6.8, формуле (6.6).

Последовательность расчета: по формуле (6.42) находится $Q_{п}$, по табл. 6.8 определяется $Q_{ж}/Q_{кр}$ и находится $Q_{кр}$. Для определения $T_{кр}$ используется формула (6.6). По ней же определяется плотность как функция температуры. {19}

Исходные данные: $\rho = 121$ мм при $t = 20^\circ$ [37],
 $\rho_{20} = 0,659$ г/см³ [65], $M = 86,1$.

Для $\rho_{кр}$ получаем $0,234$ г/см³, для $T_{кр} = 506$ К в согласии с экспериментальными значениями $\rho_{кр} = 0,234$ и $T_{кр} = 507$ К (см. табл. 4.1).

Результаты расчета кривой $\rho(t)$ даны в табл. 6.1.

В [89] показано, что рассматриваемый метод дает хорошие результаты не только для органических жидкостей, с A от 1 до 3, но и даже для «крайних» представителей гомологических рядов, таких, как метан, этилен.

Метод {19} может быть усовершенствован путем перехода к более удобному исходным данным: к использованию вместо ρ температуры кипения $T_{кип}$. Чтобы показать, что это возможно, запишем формулу (6.6) в виде

$$\rho_{кип}^{ж} = 3,95 \rho_{кр} + \frac{\rho_0^{ж} - 3,95 \rho_{кр}}{T_0/T_{кип}} \quad (6.44)$$

Величину отношения $\rho_{ж}/\rho_{п}$ в точке кипения запишем так:

$$\frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_{кип}^{п}} = \frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_0^{ж}} \cdot \frac{\rho_0^{ж}}{\rho_{кип}^{п}} = \frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_0^{ж}} z, \quad (6.45)$$

где величина

$$z = \frac{\rho_0^{ж}}{\rho_{кип}^{п}} = \frac{\rho_0^{ж} T_{кип} R}{M} \quad (6.46)$$

является известной. Величина $\rho_{кип}^{ж}/\rho_0^{ж}$ может быть записана, в свою очередь, в виде

$$\frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_0^{ж}} = 3,95 \frac{\rho_{кр}}{\rho_0^{ж}} + \frac{1 - 3,95 \frac{\rho_{кр}}{\rho_0^{ж}}}{T_0/T_{кип}} = 3,95 \frac{1}{\psi} + \frac{1 - 3,95 \frac{1}{\psi}}{T_0/T}, \quad (6.47)$$

где $\psi = \frac{\rho_0^{ж}}{\rho_{кр}}$ — искомая величина. Соответственно этому отношение

$\frac{\rho_{ж}}{\rho_{кр}} = \frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_{кр}}$ может быть представлено в виде

$$\frac{\rho_{ж}}{\rho_{кр}} = \frac{\rho_0^{ж}}{\rho_{кр}} \cdot \frac{\rho_{кип}^{ж}}{\rho_0^{ж}} = \psi \left[3,95 \frac{1}{\psi} + \frac{1 - 3,95 \frac{1}{\psi}}{T_0/T_{кип}} \right] \quad (6.48)$$

Таким образом, связь величин (6.43) превращается в зависимость

$$\left[3,95 + \frac{\psi - 3,95}{T_0/T_{кип}} \right] = F \left[z \left(3,95 \frac{1}{\psi} + \frac{1 - 3,95 \frac{1}{\psi}}{T_0/T_{кип}} \right) \right] \quad (6.49)$$

и существует функциональная связь

$$\psi = \psi(z, T_0/T_{\text{кип}}), \quad (6.50)$$

которая может быть положена в основу определения искомой ψ (и, следовательно, $\rho_{\text{кр}}$) по известному комплексу z при заданных T_0 и $T_{\text{кип}}$. Функция (6.50), найденная путем использования табл. 6.8

Таблица 6.9

| | | ψ | | | | |
|----------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{\text{кип}}/T_0$ | | 1,000 | 1,050 | 1,100 | 1,150 | 1,200 |
| $\lg z$ | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 2,000 | 2,532 | 2,595 | 2,653 | 2,706 | 2,754 | |
| 2,050 | 2,551 | 2,614 | 2,671 | 2,723 | 2,771 | |
| 2,100 | 2,569 | 2,631 | 2,688 | 2,740 | 2,787 | |
| 2,150 | 2,586 | 2,647 | 2,703 | 2,754 | 2,801 | |
| 2,200 | 2,602 | 2,663 | 2,719 | 2,769 | 2,815 | |
| 2,250 | 2,618 | 2,678 | 2,733 | 2,783 | 2,829 | |
| 2,300 | 2,634 | 2,693 | 2,747 | 2,797 | 2,843 | |
| 2,350 | 2,649 | 2,707 | 2,761 | 2,811 | 2,857 | |
| 2,400 | 2,664 | 2,720 | 2,773 | 2,824 | 2,871 | |
| 2,450 | 2,678 | 2,735 | 2,788 | 2,837 | 2,883 | |
| 2,500 | 2,692 | 2,749 | 2,801 | 2,849 | 2,893 | |
| 2,550 | 2,706 | 2,762 | 2,814 | 2,861 | 2,904 | |
| 2,600 | 2,719 | 2,755 | 2,826 | 2,873 | 2,936 | |
| 2,650 | 2,731 | 2,786 | 2,837 | 2,884 | 2,927 | |
| 2,700 | 2,743 | 2,798 | 2,849 | 2,895 | 2,937 | |
| 2,750 | 2,755 | 2,809 | 2,859 | 2,905 | 2,947 | |
| 2,800 | 2,766 | 2,820 | 2,870 | 2,916 | 2,957 | |
| 2,850 | 2,778 | 2,831 | 2,880 | 2,926 | 2,967 | |
| 2,900 | 2,789 | 2,842 | 2,891 | 2,936 | 2,977 | |
| 2,950 | 2,799 | 2,852 | 2,901 | 2,945 | 2,986 | |
| 3,000 | 2,810 | 2,862 | 2,911 | 2,955 | 2,995 | |
| 3,050 | 2,820 | 2,872 | 2,920 | 2,964 | 3,004 | |
| 3,100 | 2,829 | 2,880 | 2,928 | 2,972 | 3,011 | |
| 3,150 | 2,838 | 2,889 | 2,936 | 2,980 | 3,019 | |
| 3,200 | 2,847 | 2,897 | 2,944 | 2,987 | 3,026 | |
| 3,250 | 2,857 | 2,907 | 2,953 | 2,996 | 3,034 | |
| 3,300 | 2,866 | 2,917 | 2,962 | 3,004 | 3,042 | |
| 3,350 | 2,875 | 2,924 | 2,969 | 3,011 | 3,050 | |
| 3,400 | 2,884 | 2,933 | 2,977 | 3,019 | 3,058 | |
| 3,450 | 2,892 | 2,941 | 2,985 | 3,027 | 3,065 | |
| 3,500 | 2,900 | 2,949 | 2,993 | 3,033 | 3,071 | |
| 3,550 | 2,907 | 2,956 | 3,000 | 3,040 | 3,078 | |
| 3,600 | 2,915 | 2,963 | 3,007 | 3,047 | 3,084 | |
| 3,650 | 2,922 | 2,969 | 3,013 | 3,053 | 3,089 | |
| 3,700 | 2,929 | 2,976 | 3,020 | 3,060 | 3,096 | |
| 3,750 | 2,936 | 2,983 | 3,026 | 3,066 | 3,102 | |
| 3,800 | 2,944 | 2,991 | 3,034 | 3,073 | 3,108 | |
| 3,850 | 2,951 | 2,997 | 3,040 | 3,079 | 3,114 | |
| 3,900 | 2,957 | 3,003 | 3,045 | 3,084 | 3,119 | |
| 3,950 | 2,963 | 3,009 | 3,051 | 3,090 | 3,125 | |
| 4,000 | 2,969 | 3,014 | 3,056 | 3,095 | 3,129 | |

и формул (6.46) и (6.48), приведена в табл. 6.9. Таблица допускает линейную интерполяцию по строкам и столбцам.

Получаем следующий метод расчета:

Определяются: $Q_{кр}$, $T_{кр}$, $q(t)$ (приближенный метод).

Исходные данные: $t_{кип}$, Q при $t < t_{кип}$, M . {19A}

Метод расчета: по табл. 6.9 и формуле (6.6).

Последовательность расчета: по исходным данным определяется

величина $z = \frac{\rho T_{кип} R}{M}$, по табл. 6.9 находится $\psi = Q/Q_{кр}$ и отсюда —

$Q_{кр}$. Для определения $T_{кр}$ и $q(t)$ используется формула (6.6).

Пример:

Нормальный гексан

Исходные данные: $Q = 0,659$ г/см³ при $t = 20^\circ$ [65], $t_{кип} = 68,7^\circ$ [37], 20
 $M = 86,1$.

Для $\rho_{кр}$ получается 0,234 г/см³, то же, что и в предыдущем примере; все остальные расчеты поэтому тождественны расчетам в примере 19.

Интересно сделать попытку применить методы расчета {19} и {19A} к жидким металлам, посмотреть, какие значения получатся для соответствующей критической плотности. Использование литературного материала для щелочных металлов из [68] дает возможность выяснить, что значения $\rho'_{кр}$, которые при этом получаются (мы сознательно снабжаем это обозначение штрихом, чтобы не отождествлять с действительными значениями критической плотности), оказываются несколько различными при использовании данных для разных температур. Это различие, однако, не очень велико, оно составляет приблизительно 1% на 100°. Значения $\rho'_{кр}$ для температур, которым соответствуют значения $\rho_{ж}/\rho_{п}$ из последней четверти табл. 6.8, мы приводим в следующем параграфе, в табл. 7.3, в сравнении с другими методами оценок $\rho_{кр}$ щелочных металлов.

В качестве следующего метода расчета рассмотрим первую методику комплексного типа, т. е. метод, родственный {7} и {12} и образующий вместе с ними единый метод расчета совокупности свойств, не связанный с необходимостью знания критических параметров. Получаем:

Определяются: $\rho_{п}(T)$ — плотность пара по линии насыщения в дополнение к $\rho(T)$ — зависимости давления паров от температуры, $q(T)$ — зависимости плотности жидкой фазы от температуры и, величинам A , $T_{кр}$ и $P_{кр}$, $Q_{кр}$.

Исходные данные: ρ_1 при температуре t_1 , ρ_2 при температуре t_2 , {20}
 Q при температуре t , M .

Метод расчета: по (6.39), табл. 6.2 и (5.24), (5.19), (5.50), (5.51).

Последовательность расчета: $Q(T)$ и $Q_{кр}$ определяются методом {12}, $\rho_{п}(T)$ находится по формуле (6.39).

Пример:

Нормальный гексан

Исходные данные: как в 8.

Результаты приведены в табл. 6.7.

Наконец, последний из рассматриваемых здесь методов расчета плотности насыщенных паров — второй комплексный метод, т. е. метод, основывающийся на методе {17} расчета плотности.

Определяются: $Q_{\text{п}}(T)$ — плотность пара по линии насыщения в дополнение к $p(T)$ — зависимости давления паров от температуры, $Q(T)$ — зависимости плотности жидкой фазы от температуры и величинам A , $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $Q_{\text{кр}}$.

Исходные данные: Q_1 при t_1 , Q_2 при t_2 , p при t_3 , M . (21)

Метод расчета: на основе метода {17} и формулы (6.39).

Последовательность расчета: $Q(T)$ и $Q_{\text{кр}}$ находятся методом {17}, расчет $Q_{\text{п}}(T)$ проводится по формуле (6.39).

В качестве примера используем 17. Результаты расчета в табл. 6.7. Согласие с экспериментом следует считать хорошим.

Существование закономерности, связывающей симплексы $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{кр}}$, представляет интерес не только в связи с расчетами $\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{кр}}$, но и в связи с вопросом о теплоте испарения.

Согласно формуле Диэтеричи

$$\frac{l}{RT} = c \ln \frac{p_{\text{ж}}}{p_{\text{п}}}, \quad (6.51)$$

причем величина c сравнительно слабо изменяется от вещества к веществу [90], т. е. является слабой функцией A . Комбинация (6.51) с (6.39) дает

$$\frac{l}{RT} = c \left\{ 2 \lg \omega + (\omega - 1)^2 \left[0,389 + 0,109 \left(\frac{\omega - 1}{4 - \omega} \right)^2 \right] \right\}. \quad (6.52)$$

Сравнение (6.52) с экспериментальными данными приводит к выводу, что расчет по этой формуле обеспечивает согласие с экспериментом в пределах $\sim 1\%$ в области $\omega < 2,5$. При больших значениях ω расчетные значения несколько превышают экспериментальные, что связано, вероятно, с неточностью формул (6.51) и (6.52) в этой области.

Рассмотрение зависимости

$$\frac{l}{RT} = F(\omega) \quad (6.53)$$

не обязательно должно быть поставлено в связь с конкретными формулами (6.51) и (6.52), оно может быть проведено и непосредственно. При этом подтверждается, что семейство соответствующих кривых образует пучок близко расположенных линий, крайние из которых отличаются от средних на 10—15%. Это семейство, действительно, может быть аппроксимировано универсальным соотношением

$$\frac{l}{RT} = c(A) \psi(\omega), \quad (6.54)$$

которое удобно использовать для конкретных расчетов теплоты испарения.

Еще один способ описания плотности насыщенных паров осно-

ван на рассмотрении связи трех величин: $\rho_{ж}$, $\rho_{п}$ и $\rho_{п}^0$ — плотности идеального газа при данной температуре

$$\rho_{п}^0 = \frac{pM}{RT}. \quad (6.55)$$

Эти три величины образуют два безразмерных комплекса:

$$z_{п} = \frac{\rho_{п}^0}{\rho_{п}} = \frac{pv_{п}}{RT}, \quad z_{ж} = \frac{\rho_{п}^0}{\rho_{ж}} = \frac{pv_{ж}}{RT}. \quad (6.56)$$

Из однопараметрического закона соответственных состояний следует, что связь величин

$$z_{п} = F(z_{ж}, A) \quad (6.57)$$

должна быть универсальной, единой для класса нормальных веществ. Анализ зависимости (6.57) на основе экспериментальных данных для двадцати пяти хорошо изученных веществ позволил нам выяснить, что связь (6.57) может быть передана простой формулой:

$$\lg(1 - z_{п}) = \alpha + \beta \lg z_{ж} \quad (6.58)$$

для $-\lg z_{ж} > 0,7$.

Коэффициенты α и β этой формулы являются слабыми функциями параметра A :

$$\alpha = 0,254 + 0,094 \lg A, \quad \beta = 0,705 - 0,0668 \lg A. \quad (6.59)$$

Для относительно малых $z_{ж}$ формула (6.58) имеет асимптотой $z_{п} = 1$ и тем самым хорошо описывает плотность паров также и в области малых отклонений от идеальности, где применение (6.39) может привести к относительно большим погрешностям.

Разновидности методов расчета {20} и {21}, основанные на этой формуле, таковы:

Определяется: $Q_{п}(T)$ — плотность пара на линии насыщения в дополнение к $p(T)$ — зависимости давления паров от температуры, $q(T)$ — зависимости плотности жидкой фазы от температуры и величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , p_2 при температуре t_2 , {20 A} Q при температуре t , M .

Метод расчета: по (6.58), (6.59).

Последовательность расчета: $p(T)$, A и $q(T)$ определяются методами {7} и {12}, $z_{п}$ и $v_{п} = 1/Q_{п}$ находятся по формуле (6.58).

В качестве примера используем 8. Результаты расчетов приведены в табл. 6.7.

Определяется: $Q_{п}(T)$ — плотность пара на линии насыщения в дополнение к $p(T)$ — зависимости давления паров от температуры, $q(T)$ — зависимости плотности жидкой фазы от температуры и величинам A , $T_{кр}$, $Q_{кр}$, $P_{кр}$.

Исходные данные: q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: по (6.58), (6.59).

Последовательность расчета: $p(T)$, A и $q(T)$ определяются методом {17}, $z_{п}$ и $v_{п} = 1/Q_{п}$ находятся по формуле (6.58).

{21 A}

В качестве примера используем 17. Результаты расчетов приведены в табл. 6.7. Из таблицы видно, что методы {20 А} и {21 А} обеспечивают большую точность расчетов в области малых плотностей, нежели иные.

§ 7. Сжимаемость жидкостей, $p-v-T$ -соотношения и другие термодинамические свойства плотных жидкостей

Продолжая разговор о $p-v-T$ -соотношениях на линии насыщения, рассмотрим сжимаемость жидкостей. Начнем с обсуждения закономерностей, присущих изотермической сжимаемости:

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (7.1)$$

Величина β_T является функцией температуры и давления. В начале этого параграфа мы будем рассматривать величину β_T для переменных p и T , соответствующих линии насыщения. В этом случае из обобщенного закона соответственных состояний следует

$$P_{кр} \beta_T = f(\tau, A), \quad (7.2)$$

где f должна быть универсальной функцией для нормальных веществ. Семейство функций $P_{кр} \beta_T(\tau)$, построенных по экспериментальным данным, действительно, является однопараметрическим семейством, о чем свидетельствует рис. 7.1 (см. также [91]).

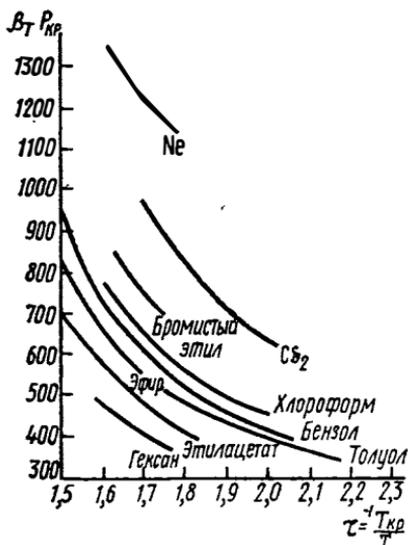


Рис. 7.1. — Семейство кривых зависимости (7.2)

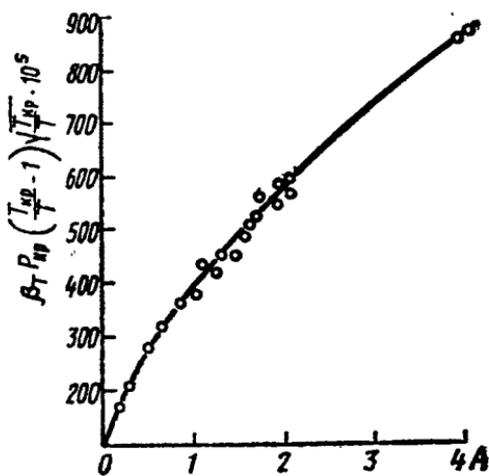


Рис. 7.2. — Зависимость комплекса (7.3) от параметра А

Для дальнейшего анализа поведения величины $P_{кр}/\beta_T$ удобно вместо (7.2) использовать иную функцию $\varphi(\tau, A)$, введенную в работе [92]:

$$\varphi(\tau, A) = P_{кр} \beta_T \frac{(1-\tau)}{\tau^{3/2}}. \quad (7.3)$$

В отличие от f она практически постоянна в диапазоне приведенных температур τ от $\sim 0,4$ до $0,7$.

Зависимость φ от A ($\tau \sim 0,6$) из [92] изображена на рис. 7.2. Каждая точка на рисунке соответствует одному веществу. (Использованы данные из [69—70, 76, 93, 94].) Зависимость является довольно сильной, и для расчетов сжимаемости требуется поэтому достаточно точное знание параметра A .

Существование зависимости

$$\beta_T = \frac{\tau^{3/2}}{1-\tau} \varphi(A) \frac{1}{P_{кр}} \quad (7.4)$$

дало возможность предложить несколько методов предвычисления сжимаемости [92].

Первый из них основан на использовании сведений о критических параметрах $T_{кр}$, $P_{кр}$ и температуре кипения $t_{кип}$. Согласно § 5 эта совокупность обеспечивает знание параметра A .

Определяется: $\beta_T(T)$ — температурная зависимость изотермической сжимаемости на линии насыщения в дополнение к параметру A и кривой $p(T)$.

Исходные данные: $P_{кр}$, $T_{кр}$, $t_{кип}$.

Метод расчета: по формуле (7.4) и рис. 7.2.

Последовательность расчета: параметр A находится как в методе {1}; по графику на рис. 7.2 определяется $\varphi(A)$; β_T рассчитывается по формуле (7.4).

В качестве примера используем 1. Результаты расчета приводим в табл. 7.1.

Таблица 7.1

| t° | $\beta_T \cdot 10^6$ | | $\beta_T \cdot 10^6$, расчет | | | | | | |
|-----------|----------------------|----------------|-------------------------------|------|------|------|-------------------------|------|------|
| | эксп. [95] | [96]* [97]* | {22} | {23} | {24} | {25} | {25A} {27A} {28A} | {27} | {28} |
| 0 | 132 | | 135 | 134 | 131 | 137 | 141 | 132 | 136 |
| 25 | 163 | | 172 | 169 | 166 | 170 | 171 | 166 | 167 |
| 40 | 186 | 199 | 201 | 198 | 192 | 197 | 196 | 192 | 189 |
| 60 | 222 | 246 | 245 | 242 | 238 | 245 | 243 | 234 | 231 |

* Из экспериментальных данных по скорости звука.

Второй метод не требует знания критических параметров вообще. Он основан на использовании первого комплексного метода расчета свойств (см. {7}, {12} и {20}) и может рассматриваться как его дополнение.

Определяются: $\beta_T(T)$ — зависимость изотермической сжимаемости от температуры в дополнение к $p(T)$ — давлению паров, $\rho_{ж}(T)$ и $\rho_{п}(T)$ — плотности жидкости и пара по линии насыщения, параметру A , $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $Q_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , p_2 при температуре t_2 , Q при температуре t , M . (23)

Метод расчета: по формуле (7.4), графику рис. 7.2 и на основе метода {7}.

Последовательность расчета: $P_{кр}$, $T_{кр}$ и A определяются методом {7}, расчеты β_T — как в {22}.

В качестве примера используем 8. Результаты в табл. 7.1.

Следующий из методов расчета β_T также не требует использования критических параметров. В его основе второй комплексный метод (см. {17} и {21}).

Определяются: $\beta_T(T)$ — зависимость изотермической сжимаемости от температуры в дополнение к $p(T)$ — давлению паров, $\rho(T)$ и $\rho_{п}(T)$ — плотности жидкости и пара по линии насыщения, параметру A , $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $Q_{кр}$.

Исходные данные: Q_1 при t_1 , Q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: на основе метода {17}, формулы (7.4) и графика (24) рис. 7.2.

Последовательность расчета: $P_{кр}$, $T_{кр}$ и A находятся методом {17} расчеты β_T — как в {22}.

В качестве примера используем 17. Результаты расчета в табл. 7.1.

Рассматривая табл. 7.1, констатируем, что расчеты всеми тремя методами дают значения, достаточно хорошо согласующиеся друг с другом. Согласие с экспериментальными данными можно также считать вполне удовлетворительным, особенно если учесть, что литературные данные, как правило, отличаются друг от друга на несколько процентов. (Пример расчетов, приведенный в [92], приводит к тем же выводам.)

Далее перейдем к изучению иных способов описания сжимаемости. Прежде всего интересно взять в качестве зависимой переменной величину, не содержащую критических констант. Это можно сделать разными способами. Один из них — использование вместо критического давления переменной величины

$$p^* = \frac{T p R}{M} = \frac{RT}{v}, \quad (7.5)$$

где v — молярный объем. Напомним, что такой прием мы уже применяли в § 5 (см. формулу (5.12)). В этом случае получаем безразмерный комплекс

$$\mathcal{F} = \frac{\beta_T RT p}{M}. \quad (7.6)$$

Вдоль линии насыщения \mathcal{F} должен быть функцией единой переменной. Этой переменной может быть τ , φ , λ , K , N . Самые интересные результаты получаются при рассмотрении функции

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\varphi), \quad (7.7)$$

где $\varphi = v/V_{кр}$.

Важнейшая особенность функции \mathcal{P} — независимость ее от параметра A . Кривые $\mathcal{P}(\varphi)$ для всех нормальных жидкостей оказываются тождественными. Это свойство функции является фундаментальным фактом.

Изложенное положение иллюстрирует рис. 7.3 из нашей публикации [98], где использованы данные для 11 веществ (взяты из [76, 94, 99]). Разброс точек на этом графике не превышает погрешности данных.

Однако этого мало. Второй фундаментальный факт: функция $\mathcal{P}(\varphi)$ передает зависимость сжимаемости от температуры и давления не только на линии насыщения, но и в стороне от нее. Так,

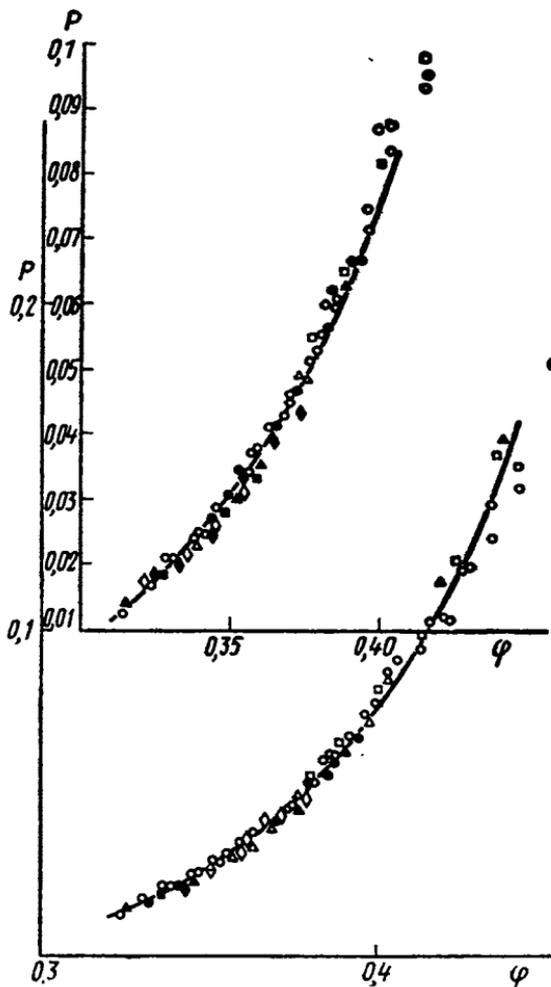


Рис. 7.3. — Зависимость комплекса \mathcal{P} от приведенного объема

для аргона, по данным [99], на ту же кривую ложатся точки, отвечающие давлениям до 700 атм для температур от 96,7 до 149 К (часть этих точек приведена на рис. 7.3.).

Таким образом, связь *четырёх* безразмерных переменных

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}(\tau, \pi, A), \quad (7.8)$$

которая должна иметь место согласно обобщенному закону термодинамического подобия, может быть сведена к связи *двух* величин: \mathcal{P} и φ . Этот вывод, конечно, очень важен практически, но не менее важен и принципиально. Существование простой и общей зависимости, передаваемой функцией (7.7), подтверждает возможность выявления фундаментальных закономерностей, свойственных веществу в жидком состоянии¹.

Рассмотрим более детально функцию $\mathcal{P}(\varphi)$. Некоторую подсказку относительно характера связи \mathcal{P} и φ дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Напишем это уравнение в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (7.9)$$

Продифференцировав по v при постоянной температуре, получим

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}. \quad (7.10)$$

Исключим далее член с постоянной a с помощью (7.9). Тогда можно написать

$$-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{\beta_T} = \frac{RT(2b-v)}{(v-b)^2} + 2p. \quad (7.11)$$

Второй член первой части будет мал, если $2p \ll \frac{1}{\beta_T}$ или

$$2\beta_T p \ll 1. \quad (7.12)$$

В этом случае

$$\mathcal{P} = \frac{(v-b)^2}{(2b-v)v}. \quad (7.13)$$

В предположении (7.12) из уравнения Ван-дер-Ваальса, таким образом, следует, что \mathcal{P} зависит только от удельного объема и не зависит от температуры. Неравенство (7.12) выполняется обычно для давлений в сотни атмосфер.

¹ Помимо нас к выводу о важных особенностях комплекса \mathcal{P} пришли Брельви и О'Коннелл (Brelvi S. W., O'Connell Y. P. «AICHE Yougpaо», 1972, 18, № 6, 1239). В отличие от нас они рассматривают не функцию $\mathcal{P}(\varphi)$, а $\mathcal{P}(v/v^0)$, считая v^0 индивидуальным параметром, отличным от критического. Значения v^0 они подбирают для каждого вещества, определив сначала кривую (v^0/v_0) для веществ с простейшими молекулами при $v^0 = V_{кр}$. Отношения $v^0/V_{кр}$ равны единице у этих авторов для аргона, метана, азота и декана. Для кислорода получилось 0,986, для бензола 0,981.

Формула (7.13) подсказывает вид функции аппроксимирующей реальную зависимость $\mathcal{P}(\varphi)$. Ищем ее в форме, сходной с (7.13), но с тремя эмпирическими коэффициентами:

$$\mathcal{P} = \alpha \frac{(\varphi - \omega)^2}{\varphi(\delta - \varphi)}. \quad (7.14)$$

Из сравнения с экспериментальными данными находим

$$\mathcal{P} = 0,201 \frac{(\varphi - 0,256)^2}{(0,538 - \varphi)\varphi}. \quad (7.15)$$

Обратим внимание на то, что параметр δ в (7.14), как и в (7.13), оказался почти в два раза больше параметра ω . Сам параметр ω , который следует сопоставить с величиной $b/V_{кр}$, с точностью до 1% равен отношению $v_0/V_{кр}$, где v_0 — удельный объем при температуре $T=0$ (см. формулу (6.9)). Что касается параметра α , то его отличие от единицы, по-видимому, дань неточности уравнения Ван-дер-Ваальса. Формула (7.15) хорошо аппроксимирует экспериментальные данные в интервале изменения φ от 0,32 до 0,45, т. е. во всем диапазоне, где мы проводили исследование этой зависимости. Сплошная кривая на рис. 7.3 проведена по этой формуле. Отклонения от (7.15) при больших давлениях практически незаметны до $z = \frac{pv}{RT} < 1 \div 1,5$.

Располагая явной зависимостью $\mathcal{P}(\varphi)$, можно получить и явный вид изотерм, если проинтегрировать соответствующее соотношение. Из (7.15) можно получить

$$\frac{V_{кр} p}{RT} + C(\tau) = \frac{5,48}{\varphi - 0,256} + 40,8 \ln \frac{\varphi - 0,256}{\varphi}. \quad (7.16)$$

Здесь $C(\tau)$ — неизвестная пока функция приведенной температуры. Ее можно исключить, образовав разность двух выражений типа (7.16):

$$\frac{v(p - p_0)}{RT} = 5,48 \varphi \frac{\varphi_0 - \varphi}{(\varphi - 0,256)(\varphi_0 - 0,256)} + 40,8 \varphi \ln \frac{\varphi_0}{\varphi} \frac{\varphi - 0,256}{\varphi_0 - 0,256}, \quad (7.17)$$

где φ_0 и p_0 могут быть значениями приведенного объема и давления на линии насыщения или соответствующими значениями для любой другой точки на изотерме. Так или иначе, задание p_0 и φ_0 определяет выбор данной конкретной изотермы. Для практического использования (7.17) удобно переписать в виде

$$\Delta z = \frac{v_0(p - p_0)}{RT} = 5,48 \frac{\Delta \varphi \cdot \varphi_0}{(\varphi_0 - 0,256 \Delta \varphi)(\varphi_0 - 0,256)} + 40,8 \varphi_0 \ln \frac{\varphi_0}{\varphi_0 - \Delta \varphi} \frac{\varphi_0 - 0,256 - \Delta \varphi}{\varphi_0 - 0,256}, \quad (7.18)$$

где $\Delta \varphi = \varphi_0 - \varphi$. (7.19)

Для определения изотерм нужно знать не функцию

$$\Delta z = \Delta z(\varphi_0, \Delta \varphi), \quad (7.20)$$

а обратную функцию

$$\Delta\varphi = F(\Delta z, \varphi_0) \quad (7.21)$$

или, что еще удобнее, функцию

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{\Delta v}{v_0} = \Phi(\Delta z, \varphi_0). \quad (7.22)$$

В явном виде из (7.18) это сделать нельзя. Подробное графическое представление функции (7.22) дано на рис. 7.4. На графике видно, насколько сильно зависит сжатие жидкости $\frac{\Delta v}{v_0}$ при заданном давлении от состояния жидкости, т. е. от φ_0 . Сравнительно неболь-

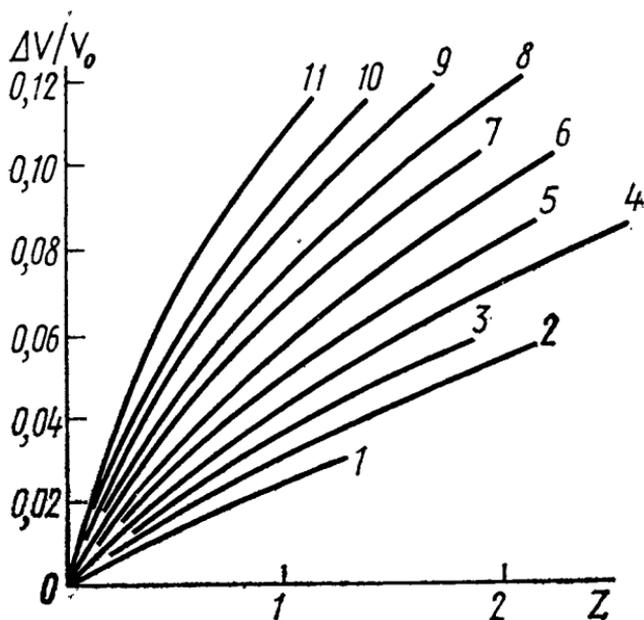


Рис. 7.4. — Семейство функций (7.22)

- 1) $\varphi=0,35$; 2) $\varphi=0,36$; 3) $\varphi=0,37$; 4) $\varphi=0,38$;
5) $\varphi=0,39$; 6) $\varphi=0,40$; 7) $\varphi=0,41$; 8) $\varphi=0,42$;
9) $\varphi=0,43$; 10) $\varphi=0,44$; 11) $\varphi=0,45$

шое увеличение удельного объема, т. е. «разрыхление» жидкости приводит к весьма значительному увеличению сжатия. Достаточно изменить φ_0 на 10%, как величина сжатия может измениться почти в два раза.

Рассмотрим способы практического использования полученных соотношений. Сначала будем считать, что значения $V_{кр}$ заданы.

Если известны значения v (или плотности) на линии насыщения, то формула (7.15) позволяет рассчитать значения сжимаемости на линии насыщения. Использование функции (7.21) при этом дает возможность определить конкретный вид изотерм $v = v(p, T)$. (Знание p_0 — давления паров требуется лишь в случае, если p_0 достаточно велико; практически же обычно для заметных $\Delta p \gg p_0$). Зависимость $v = v(p, T)$ может использоваться для расчетов сжимаемости в стороне от линии насыщения с помощью той же формулы (7.15).

Получаем следующий расчетный метод:

Определяются: термическое уравнение состояния (вид изотерм) и сжимаемость жидкости в области состояний $0,32 \leq \varphi \leq 0,45$ для давлений порядка сотен атмосфер.

Исходные данные: $\rho(T)$ — плотность жидкости на линии насыщения, $\rho_{кр}$, M . (25)

Метод расчета: по формуле (7.15) и графику функции (7.22).

Последовательность расчета: для выбранной температуры T и давления p находится $\Delta z = \frac{v_0 p}{RT}$. По графику рис. 7.4 определяется

$\frac{\Delta v}{V_0}$ и тем самым объем при заданных p и T . Расчет сжимаемости проводится с помощью формулы (7.15).

Рассмотрим пример:

Нормальный гексан

$\rho(T)$ по Юнгу, (см. табл. 6.1), $\rho_{кр} = 0,234$ г/см³ (табл. 4.1), $M = 86,1$.

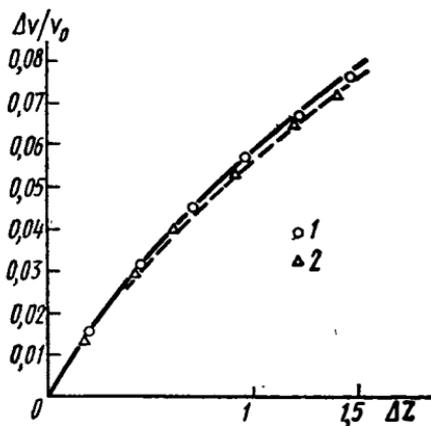


Рис. 7.5. — Изотерма 100° — гексана. Сплошная кривая — расчет методами {25}, {26} и {27}, пунктир — расчет методом {28}, 1 — [100], 2 — [101]

Результаты расчета изотермы 100° в переменных $\frac{\Delta v}{v_0} - \Delta z$ приведены на рис. 7.5 (давления до 300 атм). Мы выбрали именно эту изотерму, так как результаты для нее можно сравнить с двумя работами: Е. А. Кельсо и В. А. Фельзинга [100] и А. М. Маме-

дова [102]. Из рис. 7.5 видно, что отличие экспериментальных данных от расчетной кривой невелико, того же порядка, что и различия между данными двух работ. Максимальное различие в величинах составляет $\sim 4\%$; соответствующее различие в значениях удельных объемов или плотностей равно $0,3\%$.

Результаты расчетов сжимаемости представлены в табл. 7.1. Степень соответствия экспериментальным данным та же, что и для предыдущих методов.

Сильная чувствительность сжатия $\Delta\varphi$ и сжимаемости к величине φ_0 и, следовательно, к величине критической плотности дает возможность использовать функцию (7.22) для решения обратной задачи, для нахождения $V_{кр}$ через посредство φ_0 .

Это можно сделать путем использования того же графика рис. 7.4. Знание критической плотности позволяет затем определить уже всю критическую изотерму.

Получаем:

Определяются: $V_{кр}$ (критический объем), $v(p)$ изотерма сжатия.

Исходные данные: v_0 при p_0, T ; v_1 при p_1, T, M .

Метод расчета: по графику рис. 7.4.

Последовательность расчета: по $\frac{\Delta v}{v_0}$ и $\Delta z = \frac{(p - p_0)v_0}{RTM}$ с помощью {26}

графика рис. 7.4 находится φ_0 . По величине φ_0 определяются $V_{кр}$ и вся изотерма в переменных $\frac{\Delta v}{v_0} - \Delta z$.

Пример:

Нормальный гексан

$T=100^\circ$, $v_0=6,750$ моль/л при $p_0=5,6$ атм, $v=7,068$ моль/л при 23
 $p=154,1$ атм [74], $M=86,1$.

Взятые исходные данные дают для $\rho_{кр}=0,234$ г/см³ в полном соответствии с табличным значением (см. табл. 4.1). Для изотермы получается кривая, практически совпадающая с изображенной на рис. 7.5.

Далее рассмотрим способы предвычисления уравнения состояний, не связанные со знанием критических параметров. В их основе первый и второй комплексные методы. Рассмотрим первый.

Определяются: термическое уравнение состояний $v(p, T)$ и сжимаемость жидкости для $0,32 < \varphi \leq 0,45$ и давлений порядка сотен атмосфер, в дополнение к $p(T)$ — давлению паров, $q(T)$ и $Q_n(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$, $Q_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , p_2 при температуре t_2 , q при температуре t_1 , M . {27}

Метод расчета: по графику рис. 7.4, формуле (7.15).

Последовательность расчета: $Q_{кр}$ определяется методом {12}, далее все, как в методе {25}.

Пример:

Нормальный гексан

Исходные данные, как в 8.

Для $\rho_{кр}$ при этом получается то же значение, $0,234 \text{ г/см}^3$, что и исходное в примере 22. Близость расчетных значений плотности к исходным в 22 (см. табл. 6.1, метод {12}) делает расчеты этим методом практически тождественными тем, что в примере 22. В табл. 7.2 проведено сопоставление абсолютных значений удельных объемов, полученных расчетом, с экспериментальными. Как видно, степень согласия находится на уровне погрешности экспериментальных данных.

Таблица 7.2

| P, атм | v, см ³ /г | | | | |
|--------|-----------------------|-------|--------|-------|-------|
| | эксперимент | | расчет | | |
| | [100] | [101] | {27} | {28} | {27A} |
| 50 | 1,692 | 1,693 | 1,694 | 1,696 | 1,696 |
| 100 | 1,665 | 1,667 | 1,670 | 1,668 | 1,669 |
| 140 | 1,648 | 1,649 | 1,651 | 1,650 | 1,651 |
| 206 | 1,624 | 1,626 | 1,626 | 1,624 | 1,625 |
| 260 | 1,604 | 1,605 | 1,603 | 1,604 | 1,605 |
| 300 | 1,591 | 1,593 | 1,592 | 1,597 | 1,591 |

Второй комплексный метод расчета дает:

Определяются: термическое уравнение состояния $v(p, T)$ и сжимаемость жидкости для $\Phi \leq 0,45$ и давлений порядка сотен атмосфер, в дополнение к $p(T)$ — давлению паров, $q(T)$ и $q_{п}(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$, $Q_{кр}$.

Исходные данные: q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: по графику рис. 7.4, формуле (7.15).

Последовательность расчета: $Q_{кр}$ находится методом {17}, далее расчет — как в методе {25}.

{28}

Пример.

Нормальный гексан

Исходные данные, как в 17.

25

Результаты расчета сжимаемости даны в табл. 7.1. Расчетная изотерма для $t=100^\circ$ изображена пунктиром на рис. 7.5. В целом согласие расчетов с экспериментом того же порядка, как и для предыдущих методов.

Результаты сопоставления расчетов абсолютных значений удельного объема с экспериментом в табл. 7.2 также можно считать вполне удовлетворительными.

Формула (7.15) — не единственная, которую можно предложить для описания зависимости \mathcal{P} (φ). В статье [82] мы упомянули еще более простое выражение, аппроксимирующее эту функцию приблизительно в том же диапазоне значений φ :

$$\mathcal{P} = 72\varphi^{7,5}. \quad (7.23)$$

Зависимость (7.23) изображена на рис. 7.3 пунктиром. Вместо (7.16) при этом получается

$$\frac{pv}{RT} = \frac{1}{612\varphi^{7,5}} + \varphi C(\tau). \quad (7.24)$$

Уравнение изотерм при этом может быть записано в виде

$$\Delta z = \frac{v_0(p - p_0)}{RT} = \frac{1}{612\varphi_0^{7,5}} \left[\left(1 - \frac{\Delta v}{v_0} \right)^{-8,5} - 1 \right]. \quad (7.25)$$

Функция $\Phi(\Delta z, \varphi_0)$ из формулы (7.22) в данной аппроксимации сводится к функции одной переменной:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \Phi(\Delta z, \varphi_0) = \Phi(\Delta z \cdot \varphi_0^{7,5}). \quad (7.26)$$

Вид этой функции изображен на рис. 7.6.

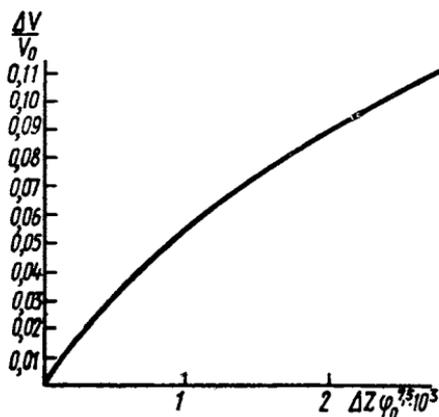


Рис. 7.6. — График функции (7.26)

Заметим, что крутая степенная зависимость Δz от φ в области значительных плотностей подтверждается непосредственным анализом экспериментальных данных для коэффициента сжимаемости z . Так, в работах [102] и [103] в качестве уравнения состояния для ароматических углеводородов использована функция

$$z = 1 + B\rho + H\rho^7. \quad (7.27)$$

Обсуждению члена с ρ^7 специально посвящены работы [104] и [105], где, кстати, особо подчеркивается важность использования

закона соответственных состояний для определения констант общей формулы, предложенной Бачинским¹:

$$\rho + K = L\rho^7. \quad (7.28)$$

На основе формулы (7.23) и (7.25) могут быть предложены иные варианты расчетных методов, описанных выше. Вот вариант метода {25}.

Определяются: термическое уравнение состояния (вид изотерм) и сжимаемость жидкости в области приведенных плотностей $0,32 \leq \varphi \leq 0,45$ для давлений порядка сотен атмосфер.

Исходные данные: $q(T)$ — плотность жидкости по линии насыщения, $Q_{кр}$, M .

Метод расчета: по формуле (7.23) и графику рис. 7.6.

Последовательность расчета: для выбранной температуры T и дав-

ления p находится $\Delta z = \frac{v_0 p}{RT}$ и $\varphi_0 = Q_0/Q_{кр}$. По графику рис. 7.6

находится $\frac{\Delta v}{v}$ и тем самым объем при заданных p и T . Расчет

сжимаемости проводится с помощью формулы (7.23).

В качестве примера используем 22. Расчетная изотерма почти совпадает с найденной методом {25}. Результаты расчета сжимаемости даны в табл. 7.1. Они сравнительно близки к расчетам методом {25}.

Далее рассмотрим метод расчета, аналогичный методу {26}.

Определяются: $V_{кр}$ (критический объем), $v(p)$ (изотерма сжатия).

Исходные данные: v_0 при p_0 , T_0 , v_1 при p_1 , T_0 , M .

Метод расчета: по графику рис. 7.6.

Последовательность расчета: по $\frac{\Delta v}{v_0}$ и из рис. 7.6 находится

$\Delta z \varphi_0^{7,5}$. Определяется $\Delta z = \frac{(p-p_0)v_0}{RTM}$ и находится φ_0 , из кото-

рого определяется $V_{кр}$. По тому же графику определяется вся изотерма $\Delta v(p)$.

В качестве примера берем 23. Для $\rho_{кр}$ получается значение $0,234 \text{ г/см}^3$ в полном соответствии с табличным (см. табл. 4.1). Изотерма очень близка к сплошной линии на рис. 7.5.

Следующий способ расчета — разновидность метода {27}.

Определяются: термическое уравнение состояния $v(p, T)$ и сжимаемость жидкости для $0,32 \leq \varphi \leq 0,45$ и давлений в сотни атмосфер, в дополнение к $p(T)$ — давлению паров, $q(T)$ и $q_n(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$, $Q_{кр}$.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , p_2 при температуре t_2 , q при температуре t , M .

Метод расчета: по графику рис. 7.6, формуле (7.23).

Последовательность расчета: $Q_{кр}$ определяется методом {12}, далее все, как в методе {25A}.

¹ Заметим, однако, что обоснование аналогичной формулы в работе [106] представляется нам неверным, так как рассуждения, приводящие к зависимости среднего значения вириала сил от удельного объема, приведены фактически в предположении, что радиальная функция распределения не зависит от объема.

В качестве примера берем 24 (те же данные, что 8). Результаты получаются практически тождественными методу {25А} благодаря эквивалентности исходных данных.

Разновидность второго комплексного метода:

Определяются: термическое уравнение состояния $v(p, T)$ и сжимаемость жидкости для $0,32 \leq \varphi \leq 0,45$ и давлений порядка сотен атмосфер, в дополнение к $p(t)$ — давлению паров, $q(T)$ и $q_n(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$, $Q_{кр}$. (28А)

Исходные данные: q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: по графику рис. 7.6 и формуле (7.23).

Последовательность расчета: $Q_{кр}$ находится методом [17], далее расчет, как в методе {25А}.

Рассматриваем пример 25. Результаты расчета практически тождественны {25А} и {27А}. Расчетная изотерма проходит между сплошной линией и пунктиром на рис. 7.5. Согласно расчетов с экспериментом для рассмотренных разновидностей методов получается того же порядка, что у предыдущих методов.

В целом методы расчета с помощью формулы (7.23) и рис. 7.6 не только могут конкурировать с другими, но даже более удобны ввиду их большей простоты. Мы могли бы рекомендовать для практики только их. Однако мы сознательно оставили здесь и полученные ранее методы, основанные на формуле (7.15). Мы полагаем, что возможность сравнения двух весьма различных формул (7.15) и (7.23), используемых для аппроксимации одной и той же зависимости, представляет интерес сама по себе. Кроме того, не исключено, что на границах рассматриваемого диапазона приведенных плотностей формула (7.15) может оказаться более точной. Так, в частности, видно, что формула (7.15) имеет ту особенность, что при $\varphi \rightarrow 0,538 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \rightarrow 0$ и выражение

$$\varphi = 0,538 \quad (7.29)$$

следует, по-видимому, рассматривать как уравнение спинодали в приближении (7.15). Аналогичной особенностью обладает и формула, приведенная в работе [296]:

$$\ln[1 + P^{-1}] = -0,42704 (\tilde{\rho} - 1) + 2,089 (\tilde{\rho} - 1)^2 - 0,42367 (\tilde{\rho} - 1)^3, \quad (7.29')$$

где $\tilde{\rho} = v_0/v$. Для этой формулы $P^{-1} \rightarrow 0$ при $v/v_0 = 0,83$.

Формула (7.23) в отличие от (7.15) и (7.29') не чувствует границы метастабильной области.

Для выяснения возможности использования рассматриваемых соотношений в метастабильной области на рис. 7.7 мы провели сравнение расчетов плотности диэтилового эфира при $122,5^\circ$ в зависимости от давления с экспериментальными данными из работы

[107]. Кривая, рассчитанная методом {25}, изображена на рис. 7.7 сплошной линией, методом {25A} — пунктиром. Для данного значения $\varphi_0 = 0,46$, находящегося на краю области справедливости предложенных формул, лучшее согласие с экспериментом (0,2% для значений v) имеет место для формулы (7.15). Метастабильная область ($\frac{\Delta v}{v_1} < 0$) в данном небольшом диапазоне значений Δz в равной мере передается обеими формулами.

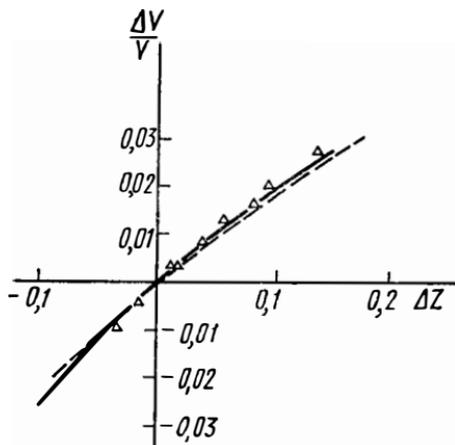


Рис. 7.7. — Изотерма 122,5°С диэтилового эфира. Сплошная линия — расчет методом {25}, пунктир — методом {25 A}

Особого обсуждения заслуживает вопрос о молекулярно-кинетической интерпретации фундаментальных закономерностей, касающихся поведения комплекса \mathcal{P} . В литературе имеется работа Габбинса и О'Коннелла [297], посвященная этому вопросу. В этой работе рассматривается поведение сжимаемости жидкостей с помощью метода возмущений. Потенциал парного взаимодействия молекул представляется в форме суммы основного члена (сферически симметричного потенциала) и добавки потенциала, зависящего от ориентации молекул. В соответствии с этим проводится и разложение бинарной функции распределения на основной и дополнительный члены; в том же виде представляется и сжимаемость. Для вычисления дополнительных членов сжимаемости, описывающих роль нецентральных сил взаимодействия, требуется знание радиальной функции распределения нулевого приближения (для точечного взаимодействия по Леннард—Джонсу), а также первой и второй производных этой функции по плотности. В расчетах (сами расчеты не приведены) используются сведения о радиальной функции распределения, полученные методом молекуляр-

ной динамики. Влияние нецентральных сил на поведение сжимаемости оказывается малым, что авторы работы и считают объяснением соответствующих закономерностей. Нам кажется, однако, что до объяснения здесь еще очень далеко. В лучшем случае можно считать, что авторы смогли показать малость роли нецентральных взаимодействий. Однако отсюда еще не следует, что показано отсутствие роли определяющего критерия A , поскольку и для симметричных молекул центральный эффективный потенциал может (и должен) быть различным. Далее, в этой работе авторы не смогли объяснить отсутствие роли температуры в поведении комплекса \mathcal{P} . Эта важнейшая закономерность осталась нераскрытой. Наконец, и в объяснении роли нецентральных сил остаются дефекты. Использование расчетов методом молекулярной динамики, т. е. машинного моделирования, делает эти расчеты почти эмпирическими. К тому же остается открытым вопрос, достаточно ли точна эта информация, чтобы делать заключение о величинах производных (в особенности второй) от функции распределения. В целом, нам кажется, вопрос о теоретической интерпретации еще должен считаться открытым. Мы полагаем, что этот вопрос является частью более общего вопроса об основной роли удельного объема (т. е. среднего расстояния между частицами — геометрического фактора) в описании свойств жидкостей и сжатых газов. В следующих параграфах мы познакомясь с другими проявлениями этой особой роли — в уравнении состояния сжатых газов, в описании поведения вязкости, теплопроводности и коэффициента самодиффузии. Напомним и вывод § 6, касающийся описания кривой сосуществования. Сошлемся, наконец, на закономерности поведения электропроводности жидких металлов. Совокупность многих фактов дает основание полагать, что здесь мы имеем дело с фундаментальной стороной природы жидкого состояния вещества. Один из возможных путей раскрытия этой стороны — проследить ее связь с концепцией Джона Бернала, специально подчеркивавшего роль геометрии в природе жидкостей.

Интересно посмотреть, к чему приведет применение найденных соотношений к жидким металлам. При наличии данных по сжимаемости как функции температуры на линии насыщения использование формул (7.15) и (7.23) дает возможность для каждой температуры определить значения φ , а следовательно, и $\rho_{кр}^*$. Анализ сведений об изотермической сжимаемости, полученных на основе данных о скорости звука [108], приводит к выводу, что эффективное значение $\rho_{кр}^*$ несколько изменяется с температурой, причем немонотонно. (Расчеты с помощью формул (7.15) и (7.23) дают почти одинаковые результаты.) Сказанное иллюстрируем табл. 7.3 для натрия¹.

¹ Заметим, что по данным работы [321] для жидкого Rb наблюдается расслоение изотерм комплекса \mathcal{P} .

Таблица 7.3

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Т, К | 373 | 473 | 573 | 673 | 773 | 873 | 973 | 1073 |
| $\rho_{кр}^*$, г/см ³ | 0,317 | 0,322 | 0,324 | 0,325 | 0,325 | 0,325 | 0,324 | 0,323 |

Значения β_T , рассчитанные обратным путем, по средним значениям $\rho_{кр}^*$, отличаются от экспериментальных на величину $\sim 10\%$.

В табл. 7.4 мы проводим сопоставление найденных, как описано выше, значений $\rho_{кр}^*$ с другими характерными значениями плотности щелочных металлов — с плотностью жидкой фазы при температуре кристаллизации $\rho_{пл}$, с плотностью $\rho_{кр}^{**}$, найденной по формуле (6.10), и с довольно близкой к ней плотностью $\rho_{кр}'$, найденной методом [19]. (Мы не рассматриваем здесь значений критической плотности, приведенных в работе [109], так как они получены умножением $\rho_{пл}$ на постоянный коэффициент и не являются, таким образом, независимыми параметрами.)

Таблица 7.4

| Металл | $\rho_{кр}^*$, г/см ³ | $\rho_{пл}$, г/см ³ [68] | $\rho_{кр}^{**}$, г/см ³ | $\rho_{кр}/\rho_{пл}$ | $\rho_{кр}^*/\rho_{кр}^{**}$ | $\rho_{кр}'$, г/см ³ |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Li | | 0,513 | 0,118 | | | 0,136 |
| Na | 0,323 | 0,928 | 0,256 | 0,35 | 1,25 | 0,255 |
| K | 0,286 | 0,828 | 0,230 | 0,345 | 1,25 | 0,237 |
| Pb | 0,50 | 1,472 | 0,423 | 0,34 | 1,20 | 0,425 |
| Cs | 0,63 | 1,837 | 0,521 | 0,345 | 1,20 | 0,534 |

Можно убедиться в наличии четкого параллелизма величин $\rho_{кр}^*$, $\rho_{кр}^{**}$ и $\rho_{пл}$. Особенно тесно связаны $\rho_{кр}^*$ и $\rho_{пл}$, их отношение постоянно с точностью $\sim 1\%$.

Закономерности, найденные для сжимаемости плотных жидкостей, могут быть использованы для выявления связей между другими термодинамическими величинами.

Запишем формулу (7.16) в виде

$$z = z_1(\varphi) - C(\tau)\varphi. \quad (7.30)$$

Для производной по температуре отсюда получается

$$\left(\frac{dz}{d\tau}\right)_{\varphi} = -C'\varphi. \quad (7.31)$$

С другой стороны, та же производная может быть записана сле-

дующим образом:

$$\left(\frac{dz}{d\tau}\right)_{\varphi} \equiv \frac{v}{RT\tau} \left[T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p \right] \equiv \frac{v}{RT\tau} \left(\frac{dU}{dv}\right)_T, \quad (7.32)$$

где U — внутренняя энергия. Сопоставляя (7.31) и (7.32), получаем

$$\left(\frac{dU}{dv}\right)_T = -\frac{C'(\tau)RT^2}{V_{кр}T_{кр}} \text{ или } \frac{1}{RT} \left(\frac{dU}{d\varphi}\right)_{\tau} = a(\tau). \quad (7.33)$$

Из этих формул следует, что в рассматриваемом диапазоне состояний для плотных жидкостей производная $\left(\frac{dU}{dv}\right)_T$ зависит от температуры и не зависит от плотности. Соответственно для внутренней энергии должна быть справедлива формула

$$U = U_0(T) + a(T)v. \quad (7.34)$$

Из (7.34) получается следующая закономерность для теплоемкости при постоянном объеме:

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = c_v^0(T) + a'(T)v, \quad (7.35)$$

или в безразмерной форме

$$c_v = c_v^0(\tau) - b(\tau)\varphi. \quad (7.36)$$

Теплоемкость на изотермах должна линейно зависеть от объема. Выполнимость формулы (7.36) может быть проверена непосредственно. На рис. 7.8 для примера изображена зависимость c_v от φ для изотермы 110 К аргона (данные из [110]). Линейная связь c_v и φ действительно имеет место. (Стоит обратить внимание на характер взаимного расположения таких изотерм, они располагаются с разным наклоном, но довольно тесно друг относительно друга, так что в нулевом приближении c_v зависит в первую очередь от φ , а зависимость от температуры проявляется слабо.)

Изложенным не исчерпываются следствия из закономерностей для сжимаемости, установленных выше.

Перепишем формулу (7.32) в виде

$$-\tau C' \varphi = \frac{v}{R} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v - z. \quad (7.37)$$

Воспользуемся дальше термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1. \quad (7.38)$$

Комбинируя (7.37) и (7.38), получим

$$-\frac{v}{R} \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = z - \tau C' \varphi. \quad (7.39)$$

Левая часть этого соотношения может быть выражена через коэф-

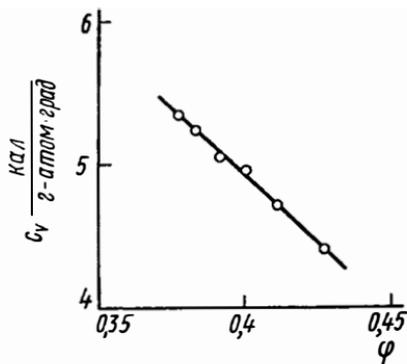


Рис. 7.8. — Зависимость c_v от φ для изотермы 110°K аргона

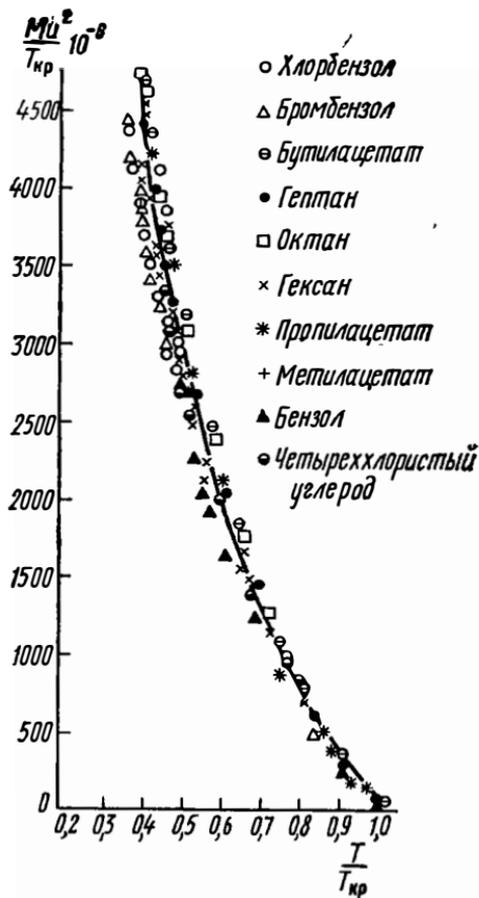


Рис. 7.9. — Зависимость $\frac{\mu^2 M}{T_{кр}}$ от приведенной температуры τ из (114)

коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p$ и изотермическую сжимаемость β_T :

$$\frac{\alpha v}{R \beta_T} = z - \tau C' \varphi. \quad (7.40)$$

То же самое можно записать в виде

$$\left(\frac{\alpha T}{\mathcal{P}} - z \right) \frac{1}{\varphi} = -\tau C(\tau). \quad (7.41)^*$$

Правая часть этого соотношения зависит только от приведенной температуры. Тем самым получена определенная закономерность, касающаяся коэффициента теплового расширения. Комбинация комплексов, стоящая в левой части формулы (7.41), должна быть постоянной вдоль изотерм.

Степень выполнимости соотношения (7.41) иллюстрируем таблицей для той же изотермы аргона 110K . Для определения \mathcal{P} ис-

пользована кривая рис. 7.3, остальной экспериментальный материал взят из [118].

Постоянство комплекса $\left(\frac{\alpha T}{\varphi} - z\right) \frac{1}{\varphi}$ следует считать вполне удовлетворительным, особенно если учесть, что точность определения величин α не очень велика, составляет несколько процентов.

Таблица 7.5

| P , атм | ρ | $\alpha \cdot 10^3$, 1/град | φ^0 | z | $\left(\frac{\alpha T}{\varphi} - z\right) \frac{1}{\varphi}$ |
|-----------|--------|------------------------------|-------------|-------|---|
| 6,64 | 1,2399 | 6,29 | 0,125 | 0 | 12,8 |
| 100 | 1,2864 | 4,98 | 0,095 | 0,34 | 13,2 |
| 200 | 1,3243 | 4,23 | 0,078 | 0,67 | 13,2 |
| 300 | 1,3553 | 3,74 | 0,065 | 0,98 | 13,6 |
| 400 | 1,3818 | 3,31 | 0,0565 | 1,275 | 13,5 |
| 500 | 1,4052 | 3,13 | 0,0495 | 1,57 | 14,0 |

Соотношения (7.41) и (7.35) можно использовать для определения функции $C(\tau)$ в формуле (7.16), которая тем самым может быть превращена в явное аналитическое уравнение состояния. (Следует заметить при этом, что $C(\tau)$ должна обязательно содержать и параметр A , иначе мы пришли бы к безпараметрическому уравнению состояния.) Наиболее простой путь для этого — применение формулы (7.41) на линии насыщения в области малых значений давления паров (при этом величиной z в этой формуле можно пренебречь).

Далее рассматриваем вопрос о поведении адиабатической сжимаемости

$$\beta_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_s. \quad (7.42)$$

Из термодинамики известна связь адиабатической и изотермической сжимаемости:

$$\beta_T = \frac{C_p}{C_v} \beta_s. \quad (7.43)$$

Присутствие в этой формуле отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме наводит на мысль, что величина β_s в отличие от β_T должна зависеть от внутренних степеней свободы молекул, проявляющих себя в теплоемкости, и что здесь мы должны будем встретиться с новыми определяющими критериями, связанными со структурой молекул.

Поведение адиабатической сжимаемости с точки зрения теории подобия было предметом довольно обстоятельного изучения в связи с результатами исследования скорости ультразвука. Последняя величина u связана с адиабатической сжимаемостью формулой

$$u^2 = \frac{1}{\beta_s \rho} \quad (7.44)$$

В работах [111—114] изучена зависимость комплекса $M u^2/T_{кр}$ от приведенной температуры $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$. При этом авторы приходят к выводу о хорошей выполнимости закона соответственных состояний в этой форме. Для иллюстрации этого положения на рис. 7.9 мы приводим график зависимости $u^2 M/T_{кр}$ от τ из [114]. Более детальное рассмотрение приводит к выводу, что расслоение кривых в рассматриваемой зависимости все же имеет место и что это расслоение в первом приближении управляется параметром A . Зависимость $u^2 M/T_{кр}$ при $\tau=0,4$ от A изображена на рис. 7.10. Зависимость эта является достаточно явной, хотя и слабой.

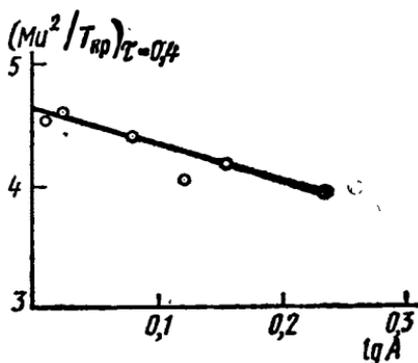


Рис. 7.10. — Зависимость $\frac{u^2 M}{T_{кр}}$ при $\tau=0,4$ от параметра A

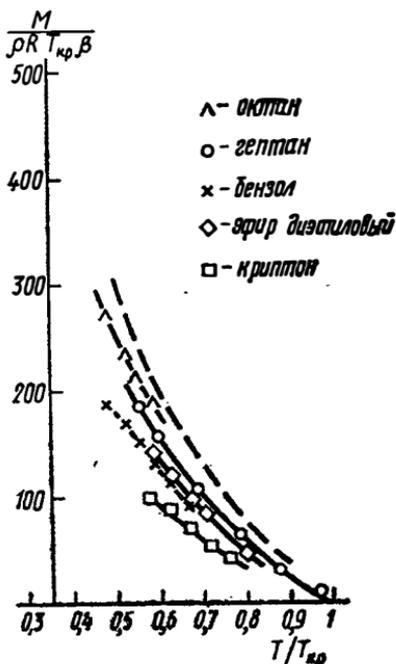


Рис. 7.11. — Зависимость комплекса $\frac{M}{\rho\beta_T RT_{кр}\beta}$ от приведенной температуры.

Малое расслоение кривых $u^2 M/T_{кр}(\tau)$ является фактом, на который следует обратить пристальное внимание. Здесь мы имеем дело с таким поведением адиабатической сжимаемости, которое сильно отличается от поведения сжимаемости изотермической. Дело в том, что аналогичный комплекс для изотермической сжимаемости

$$\frac{M}{\rho\beta_T T_{кр}} = \frac{R}{\mathcal{P}} \tau \quad (7.45)$$

при фиксированных значениях τ весьма существенно зависит от

определяющего критерия A . Это положение иллюстрирует рис. 7.11, заимствованный из [92]. Видно, как сильно расходятся между собой кривые $\frac{M}{\rho \beta_T T_{кр}}$ для разных веществ (пунктир на этом рисунке — кривая для $u^2 M/T_{кр}$ из рис. 7.9).

Учитывая (7.43) мы приходим к выводу, что множитель c_p/c_v как бы берет на себя всю зависимость от параметра A , благодаря чему кривые для зависимости $u^2 M/T_{кр}$ от τ оказываются очень близкими.

Иной, но сходный способ рассмотрения поведения адиабатической сжимаемости может быть связан с изучением комплекса

$$\mathcal{P}_s = \frac{\beta_s RT \rho}{M} \quad (7.46)$$

Учитывая (7.44), можем записать

$$\mathcal{P}_s = \frac{RT}{Mu^2} \quad (7.47)$$

В работе [115] мы нашли следующую закономерность:

$$\frac{\alpha T}{\mathcal{P}_s^{1/2}} = \frac{u M^{1/2} T^{1/2}}{R^{1/2}} \alpha = \text{const} \approx 2,60; \quad (7.48)$$

здесь $\alpha = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$ — температурный коэффициент плотности.

Рассматриваемый комплекс для нормальных органических жидкостей оказывается постоянным с точностью того же порядка, что и точность величин α . Изменения при переходе от вещества к веществу также сравнительно невелики. Сказанное иллюстрирует табл. 7.6 из [115] (u в 10^5 см/с).

Таблица 7.6

| t° | $uM^{1/2} T^{1/2} \alpha$ | | |
|-----------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| | толуол | четырёххлористый углерод | метилацетат |
| -50 | 0,241 | — | 0,250 |
| -20 | 0,242 | 0,257 | 0,255 |
| 0 | 0,246 | 0,257 | 0,252 |
| 20 | 0,247 | 0,256 | 0,254 |
| 40 | 0,245 | 0,262 | 0,255 |
| 60 | 0,242 | 0,258 | 0,268 |
| 80 | 0,243 | 0,256 | 0,264 |
| 100 | 0,241 | 0,256 | 0,270 |

Формула (7.48) должна рассматриваться как аппроксимация более общей зависимости

$$\mathcal{P}_s = \mathcal{P}_s(\zeta, A), \text{ где } \zeta = \frac{T}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}. \quad (7.49)$$

Рассмотрим далее иные соотношения, используемые для безразмерного описания адиабатической сжимаемости. Температурная зависимость скорости звука по линии насыщения часто представляется в виде безразмерной зависимости от приведенной температуры

$$\frac{u}{u_0} = f(\tau), \quad (7.50)$$

где $u_0 = u(\tau_0)$ [111, 113, 114]. На рис. 7.12 мы приводим такую зависимость для нескольких нормальных жидкостей, взятую из [114]. Расслоение кривых по веществам сравнительно невелико. Это расслоение, как и для «молекулярной скорости звука» $u^2 M / T_{кр}$, управляется параметром A . Для иллюстрации этого положения на рис. 7.13 мы приводим зависимость $u/u_{0,4}$ для $\tau = 0,75$ от $\lg \bar{A}$ из [115].

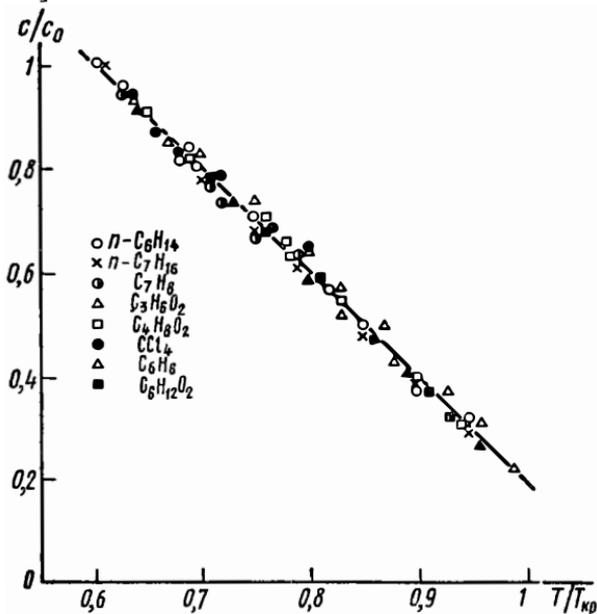


Рис. 7.12. — Температурная зависимость скорости звука в форме функции (7.50) из [114]

Еще один аспект приложения теории подобия к вопросу о скорости звука — так называемое правило Рао, согласно которому на линии насыщения

$$\frac{du}{dT} \cdot \frac{1}{u} \approx -3 \frac{1}{T} \frac{dT}{dT}. \quad (7.51)$$

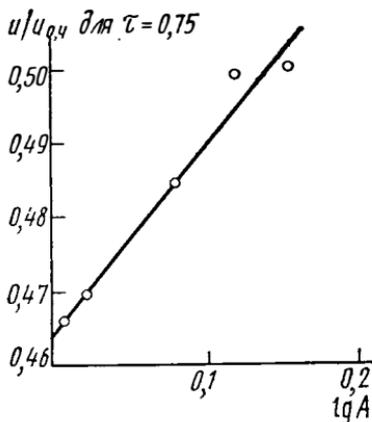


Рис. 7.13. — Зависимость $u/u_{0,4}$ для $\tau=0,75$ от параметра A

С точки зрения теории подобия безразмерное отношение

$$\frac{i}{u} \cdot \frac{\partial u}{\partial T}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$

в общем должно быть единообразной функцией приведенных переменных (на линии насыщения — приведенной температуры) и параметра A . Правило Рао является одной из конкретных форм такой зависимости.

Несколько иной вид этой зависимости мы получим, если воспользуемся формулой (7.23). Для квадрата скорости звука при этом получается формула

$$u^2 = \frac{\gamma RT}{M 72 \varphi^{7,5}}. \quad (7.52)$$

Дифференцируя ее по температуре вдоль линии насыщения, получаем

$$\frac{T}{u} \cdot \frac{du}{dT} = -3,75 \frac{T}{v} \cdot \frac{dv}{dT} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln \gamma}{2 d \ln T}. \quad (7.53)$$

Эту формулу можно рассматривать как обобщение правила Рао.

Дифференцируя ту же формулу (7.23) по давлению, получим аналогично

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dp} = -3,75 \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dp}. \quad (7.54)$$

Эту формулу можно рассматривать как обобщение соотношения, предложенного Карневэлом и Литовицем [116]:

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dp} = -k \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp}, \quad (7.55)$$

где $k \approx 3$.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос об адиабатической сжимаемости жидких металлов.

Одна из наиболее удобных форм изучения соответствующих закономерностей — исследование зависимости двух комплексов, не содержащих критических параметров:

$$\frac{u^2 M}{RT} = f(K). \quad (7.56)$$

Связь этих величин в полулогарифмическом масштабе изображена на рис. 7.14. (Использованы данные из работ [63, 117—123].)

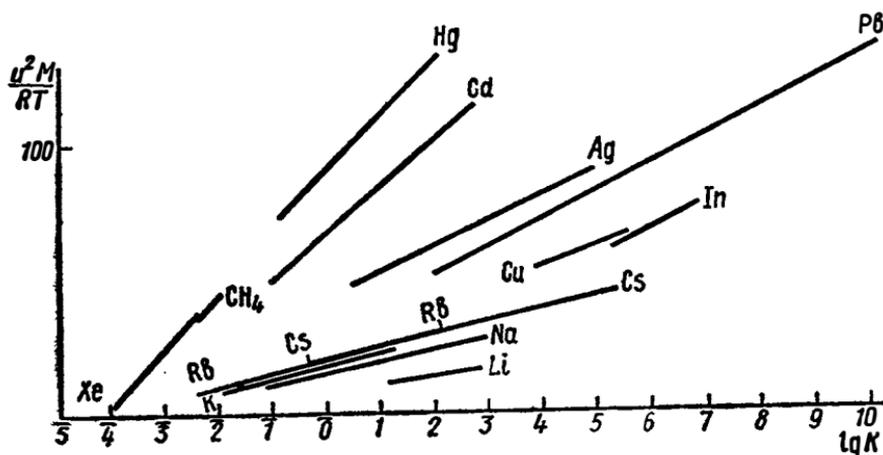


Рис. 7.14. — Зависимость комплекса $\frac{u^2 M}{RT}$ жидких металлов от безразмерной переменной K

Из рисунка видно, что совокупность соответствующих кривых (почти прямых) расположена вполне закономерно: образует явное однопараметрическое семейство. Можно заметить и то, что относительные положения металлов в этом семействе фактически такие же, как и в тесном семействе $N(K)$ — см. рис. 5.3. Ниже всех тесной группой расположены щелочные металлы, выше других, на продолжении линии для инертных газов, — ртуть. (Более детально это соответствие проследить трудно, так как различия на рис. 5.3 близки к погрешности экспериментальных данных.) Мы встречаемся здесь с проявлением одного и того же определяющего критерия.

Заслуживает внимания и тот факт, что кривые на рис. 7.14 все как бы расходятся из общего начала, лежащего вблизи $\lg K = -4$,

т. е. вблизи значения K , соответствующего критическому значению $K_{кр}$.

Еще один аспект вопроса об адиабатической сжимаемости жидких металлов — выяснение возможности представления температурной зависимости скорости звука в форме безразмерного соотношения

$$\frac{u^2 M}{RT} = f\left(\frac{\bar{T}}{T}\right). \quad (7.57)$$

Характер зависимости (7.57) мы могли бы выяснить, изучив поведение $\lg \frac{u^2 M}{RT}$ от $\lg T$. Если бы в зависимости (7.57) фигурировал бы только один размерный параметр \bar{T} , то соответствующие кривые должны были бы накладываться одна на другую при параллельном их переносе вдоль оси x . Практически изучать связь таких переменных не очень удобно по той причине, что T в знаменателе комплекса делает величину $u^2 M/RT$ сильно зависящей от температуры и эта зависимость может в какой-то мере замаскировать более слабую зависимость $u(T)$. Поэтому мы применим здесь новый прием — рассмотрим связь между двумя размерными величинами: текущей абсолютной температурой T и фиктивной «ультразвуковой» температурой

$$\tilde{T} = \frac{u^2 M}{R}. \quad (7.58)$$

В двойном логарифмическом масштабе мы получим семейство кривых, которые должны налагаться друг на друга при смещении вдоль биссектрисы положительного квадранта осей $x-y$, если зависимость (7.57) содержит лишь один размерный параметр. Действительно, (7.57) мы можем записать в виде

$$\frac{u^2 M}{R \bar{T}} = F\left(\frac{T}{\bar{T}}\right), \quad (7.59)$$

и отсюда

$$\lg \tilde{T} - \lg \bar{T} = \Phi(\lg T - \lg \bar{T}).$$

Переход от одного металла к другому будет соответствовать изменению \bar{T} , т. е. смещению на равные отрезки вдоль осей x и y . Зависимость $\lg \tilde{T}$ от $\lg T$ для нескольких металлов изображена на рис. 7.15. Можно видеть, что смещение кривых по направлению, указанному пунктиром, даже для группы щелочных металлов не приводит к совмещению, на основании чего должен быть сделан достаточно четкий вывод о том, что зависимость (7.57) не является универсальной, т. е. не может быть однозначно характеризована одним размерным параметром \bar{T} .

В то же время можно увидеть, что смещение кривых на рис. 7.15 на *независимые* отрезки вдоль осей x и y позволяет со-

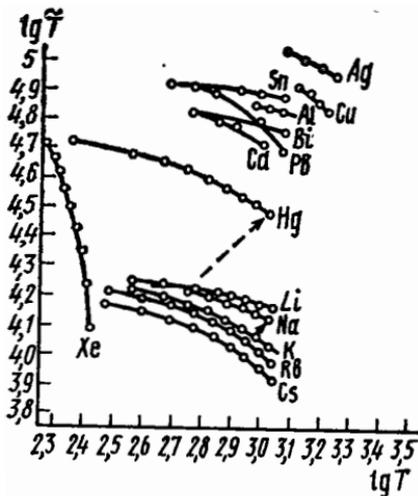


Рис. 7.15. Зависимость эффективной температуры \tilde{T} от абсолютной температуры T

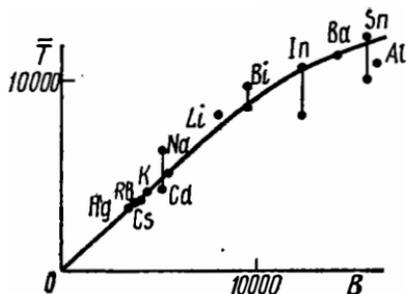


Рис. 7.16. — Корреляция характеристической температуры \bar{T} с параметром B

вместить их друг с другом. Такая процедура эквивалентна рассмотрению универсального двухпараметрического уравнения

$$\frac{\tilde{T}}{T_u} = F\left(\frac{T}{\bar{T}}\right); \quad \frac{u^2 M}{RT_u} = F\left(\frac{T}{\bar{T}}\right) \quad (7.60)$$

с параметрами T_u и \bar{T} . Описанное выше совмещение кривых определяет эти параметры с точностью до произвольно выбранных констант, соотношения же между каждым из этих параметров для разных веществ определяются неоднозначно.

Иной способ подхода к рассмотрению двух характеристических температур, описывающих поведение скорости звука жидких металлов, основан на факте линейности температурной зависимости этой величины, на постоянстве производной

$$\alpha_u = \frac{du}{dT}. \quad (7.61)$$

С помощью α_u для каждого металла может быть образована постоянная характеристическая температура

$$T_1 = \frac{u_0}{\alpha_u}, \quad (7.62)$$

где u_0 — значение скорости звука, экстраполированное к $T \rightarrow 0$, и другая постоянная характеристическая температура

$$T_2 = \frac{u_0^2 M}{R}. \quad (7.63)$$

Сопоставление этих формул с формулами (7.60) приводит к выводу что между T_1 и T_2 и ранее введенными T_u и \bar{T} должна существовать однозначная связь типа прямой пропорциональности:

$$T_u \sim T_2 \quad (7.64)$$

и

$$\bar{T} \sim T_1. \quad (7.65)$$

Использовать для определения характеристических температур соотношения (7.62) и (7.63) более удобно, чем описанную выше более общую графическую процедуру нахождения T_u и \bar{T} .

Параметры T_1 и T_2 (или T_u и \bar{T}) естественно сопоставить с другими характерными для жидких металлов температурами. При рассмотрении соответствующих данных удастся увидеть довольно четкую корреляцию между параметром T_1 и характеристической температурой B , определяемой соотношением (6.28), которая, в свою очередь, через посредство соотношения (5.37), пропорциональна теплоте испарения. Эту связь иллюстрирует рис. 7.16. Чем больше теплота испарения и параметр B , тем заметно выше характеристическая температура T_1 , причем для $B \leq 10\,000$ $T_1 = B$.

Таким образом, оказывается, что температурная зависимость скорости звука в жидких металлах определяется теплотой испарения. Этот факт без сомнения нуждается в теоретическом объяснении¹.

Найденная закономерность позволяет с помощью (6.28) и (7.65) представить соотношение (7.60) в виде

$$\frac{u^2 M}{RT_u} \simeq F(N). \quad (7.66)$$

Далее можно учесть существование довольно тесной связи комплексов N и K , как это было найдено в § 5. Тогда должна существовать и более или менее однозначная функция

$$\frac{u^2 M}{RT_u} = F(K), \quad (7.67)$$

или

$$\frac{u^2 M}{RT} \cdot \frac{T}{T_u} = F(K). \quad (7.68)$$

То же самое с учетом (6.28) и вышесказанного можно представить в виде

$$\frac{u^2 M}{RT} = F_1(K) \frac{T_u}{B}. \quad (7.69)$$

Это соотношение несколько уточняет форму зависимости (7.56), подсказывает, что связь этих величин в двойном логарифмическом масштабе должна образовывать семейство параллельных друг

¹ См. [110].

другу кривых (во всяком случае для металлов, у которых $B \leq 10\,000$):

$$\lg \frac{u^2 M}{RT} - \lg \frac{T_u}{B} = F_2(\lg K). \quad (7.70)$$

Рисунок 7.17 иллюстрирует этот факт.

К вопросу о скорости звука в жидкости мы вернемся еще в § 15.

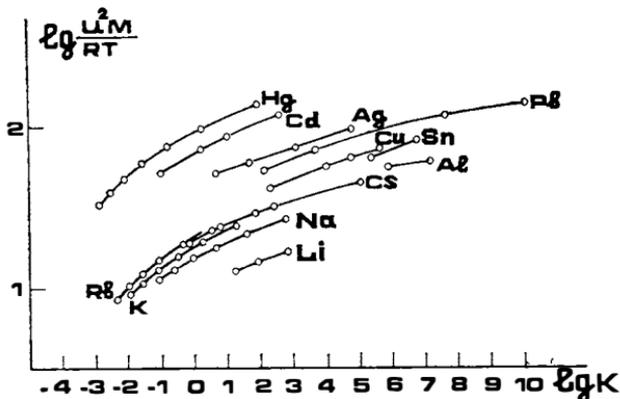


Рис. 7.17. — Связь комплексов $\frac{u^2 M}{RT}$ и K в двойном логарифмическом масштабе

§ 8. $p-v-T$ -соотношения сжатых газов и жидкостей

Здесь пойдет речь об описании уравнения состояния в той области, которая примыкает к области плотных жидкостей, изученной в предыдущем параграфе.

Обычная форма представления уравнения состояния газов и жидкостей в безразмерном виде — это функция

$$z = z(\pi, \tau). \quad (8.1)$$

Согласно обобщенному закону соответственных состояний эта функция должна включать в себя один определяющий критерий. Общая запись такой функции должна поэтому иметь вид

$$z = z(\pi, \tau, A). \quad (8.2)$$

Известны частные формы представления такой зависимости, именно

$$z = z(\pi, \tau, z_{кр}) \quad (8.3)$$

[15, 64] и

$$z = z_0(\pi, \tau) + \alpha_P z_1(\pi, \tau), \quad (8.4)$$

где α_P — «ацентрический фактор» Питцера (см. 6.2).

Функции z_0 и z_1 детально табулированы в [22] и могут служить основой расчетов $p - v - T$ -соотношений. Эти таблицы мы воспроизводим и здесь (табл. 8.1—8.6).

Таблицы Питцера интересны тем, что функции z_0 соответствуют предельному случаю простых одноатомных веществ. Те же таблицы были переработаны Риделем в [124] применительно к своему определяющему критерию α_R . Им составлены таблицы функции z_6 и $\left(\frac{\partial z}{\partial \alpha_R}\right)_6$, связанные с $z(\pi, \tau)$ формулой

$$z = z_6(\pi, \tau) + (\alpha_R - 6) \frac{\partial z}{\partial \alpha_R}. \quad (8.5)$$

Таблицы Риделя более детальны, чем таблицы Питцера за счет интерполяции и поэтому для расчетов несколько более удобны. Мы также приводим их здесь (табл. 8.7 и 8.8). Первая строчка таблицы дает 1000 z_6 , вторая — величину $\frac{\partial z}{\partial \alpha_R} \cdot 1000$.

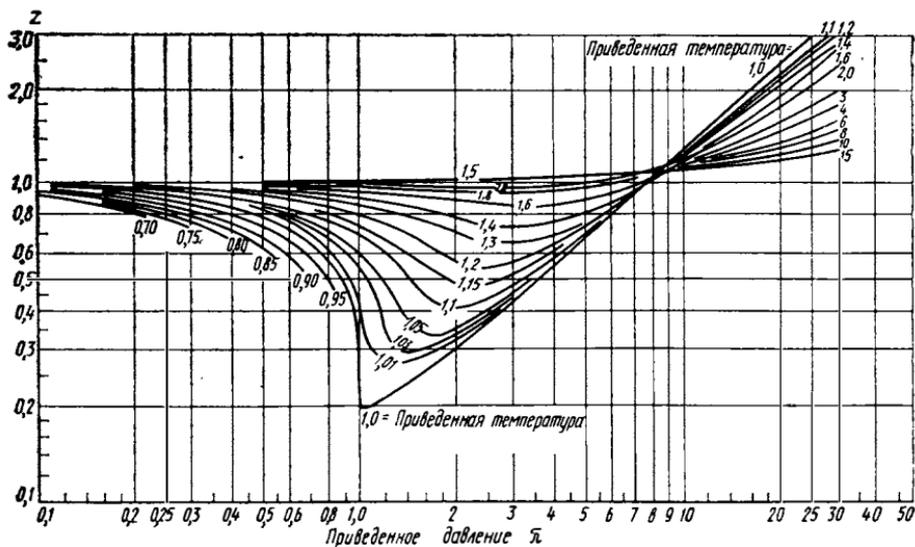


Рис. 8.1. — Семейство изотерм зависимости $z(\pi, \tau)$

Функция z_0 (π , τ)

| τ | π | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| 0,80 | 0,851 | 0,066 | 0,100 | 0,133 | 0,164 | 0,192 | 0,225 | 0,258 | 0,287 | 0,318 |
| 0,85 | 0,882 | 0,067 | 0,101 | 0,134 | 0,165 | 0,194 | 0,226 | 0,258 | 0,287 | 0,316 |
| 0,90 | 0,904 | 0,778 | 0,102 | 0,135 | 0,167 | 0,198 | 0,229 | 0,258 | 0,288 | 0,316 |
| 0,95 | 0,920 | 0,819 | 0,697 | 0,145 | 0,176 | 0,205 | 0,235 | 0,262 | 0,292 | 0,321 |
| 1,00 | 0,932 | 0,849 | 0,756 | 0,638 | 0,291 | 0,231 | 0,250 | 0,278 | 0,304 | 0,331 |
| 1,05 | 0,942 | 0,874 | 0,800 | 0,714 | 0,609 | 0,470 | 0,341 | 0,320 | 0,332 | 0,350 |
| 1,10 | 0,950 | 0,893 | 0,833 | 0,767 | 0,691 | 0,607 | 0,512 | 0,442 | 0,408 | 0,402 |
| 1,15 | 0,958 | 0,908 | 0,858 | 0,805 | 0,746 | 0,684 | 0,620 | 0,562 | 0,514 | 0,484 |
| 1,20 | 0,963 | 0,921 | 0,879 | 0,835 | 0,788 | 0,737 | 0,690 | 0,640 | 0,598 | 0,568 |
| 1,25 | 0,968 | 0,930 | 0,896 | 0,858 | 0,820 | 0,778 | 0,740 | 0,702 | 0,664 | 0,636 |
| 1,30 | 0,971 | 0,940 | 0,909 | 0,878 | 0,846 | 0,811 | 0,780 | 0,749 | 0,718 | 0,691 |
| 1,4 | 0,977 | 0,952 | 0,929 | 0,908 | 0,883 | 0,859 | 0,838 | 0,817 | 0,795 | 0,777 |
| 1,5 | 0,982 | 0,963 | 0,945 | 0,927 | 0,909 | 0,892 | 0,875 | 0,859 | 0,844 | 0,831 |
| 1,6 | 0,985 | 0,971 | 0,957 | 0,944 | 0,930 | 0,917 | 0,904 | 0,893 | 0,882 | 0,872 |
| 1,7 | 0,988 | 0,977 | 0,966 | 0,956 | 0,946 | 0,936 | 0,926 | 0,919 | 0,911 | 0,903 |
| 1,8 | 0,991 | 0,982 | 0,974 | 0,966 | 0,958 | 0,950 | 0,944 | 0,937 | 0,931 | 0,926 |
| 1,9 | 0,993 | 0,986 | 0,980 | 0,974 | 0,968 | 0,962 | 0,958 | 0,952 | 0,948 | 0,944 |
| 2,0 | 0,995 | 0,989 | 0,984 | 0,979 | 0,975 | 0,971 | 0,968 | 0,964 | 0,961 | 0,959 |
| 2,5 | 1,000 | 0,999 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,997 | 0,999 | 1,000 |
| 3,0 | 1,001 | 1,002 | 1,003 | 1,004 | 1,005 | 1,007 | 1,008 | 1,010 | 1,012 | 1,014 |
| 3,5 | 1,002 | 1,004 | 1,006 | 1,008 | 1,011 | 1,013 | 1,015 | 1,018 | 1,020 | 1,022 |
| 4,0 | 1,003 | 1,005 | 1,008 | 1,010 | 1,013 | 1,015 | 1,017 | 1,020 | 1,022 | 1,024 |

Таблица 8.1 (продолжение)

| τ | κ | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 2,0 | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 3,2 | 3,4 |
| 0,8 | 0,318 | 0,347 | 0,376 | 0,405 | 0,433 | 0,461 | 0,490 | 0,519 |
| 0,85 | 0,316 | 0,345 | 0,374 | 0,403 | 0,431 | 0,459 | 0,487 | 0,515 |
| 0,9 | 0,316 | 0,345 | 0,373 | 0,402 | 0,430 | 0,458 | 0,485 | 0,512 |
| 0,95 | 0,320 | 0,347 | 0,375 | 0,403 | 0,430 | 0,457 | 0,484 | 0,510 |
| 1,0 | 0,331 | 0,356 | 0,381 | 0,407 | 0,433 | 0,458 | 0,484 | 0,509 |
| 1,05 | 0,351 | 0,372 | 0,393 | 0,417 | 0,441 | 0,466 | 0,489 | 0,512 |
| 1,10 | 0,408 | 0,410 | 0,421 | 0,440 | 0,462 | 0,484 | 0,504 | 0,525 |
| 1,15 | 0,486 | 0,477 | 0,478 | 0,485 | 0,498 | 0,513 | 0,529 | 0,546 |
| 1,2 | 0,569 | 0,553 | 0,545 | 0,544 | 0,548 | 0,554 | 0,563 | 0,574 |
| 1,25 | 0,636 | 0,618 | 0,606 | 0,599 | 0,597 | 0,598 | 0,602 | 0,609 |
| 1,3 | 0,691 | 0,671 | 0,657 | 0,649 | 0,644 | 0,642 | 0,642 | 0,645 |
| 1,4 | 0,777 | 0,759 | 0,745 | 0,734 | 0,725 | 0,720 | 0,718 | 0,718 |
| 1,5 | 0,831 | 0,819 | 0,808 | 0,800 | 0,794 | 0,790 | 0,785 | 0,784 |
| 1,6 | 0,872 | 0,863 | 0,855 | 0,848 | 0,843 | 0,840 | 0,836 | 0,834 |
| 1,7 | 0,903 | 0,896 | 0,889 | 0,883 | 0,879 | 0,875 | 0,873 | 0,872 |
| 1,8 | 0,926 | 0,921 | 0,916 | 0,913 | 0,910 | 0,908 | 0,907 | 0,906 |
| 1,9 | 0,944 | 0,940 | 0,936 | 0,933 | 0,931 | 0,930 | 0,929 | 0,929 |
| 2,0 | 0,959 | 0,956 | 0,954 | 0,953 | 0,953 | 0,952 | 0,952 | 0,953 |
| 2,5 | 1,000 | 1,001 | 1,001 | 1,002 | 1,004 | 1,006 | 1,008 | 1,009 |
| 3,0 | 1,014 | 1,016 | 1,019 | 1,022 | 1,025 | 1,028 | 1,030 | 1,033 |
| 3,5 | 1,022 | 1,024 | 1,027 | 1,030 | 1,033 | 1,036 | 1,039 | 1,042 |
| 4,0 | 1,024 | 1,026 | 1,029 | 1,032 | 1,035 | 1,038 | 1,041 | 1,044 |

Таблица 8.1 (продолжение)

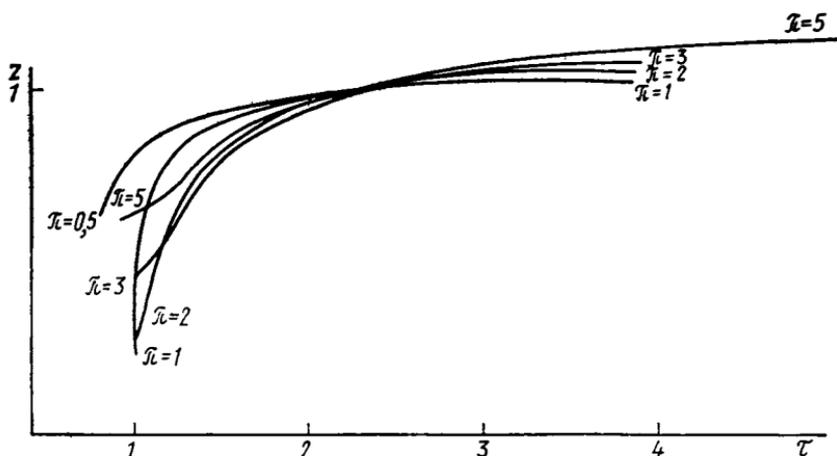
| τ | π | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3,6 | 3,8 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 |
| 0,8 | 0,547 | 0,576 | 0,605 | 0,675 | 0,746 | 0,883 | 1,017 | 1,15 | |
| 0,85 | 0,542 | 0,569 | 0,597 | 0,663 | 0,730 | 0,861 | 0,990 | 1,115 | |
| 0,9 | 0,538 | 0,565 | 0,591 | 0,655 | 0,718 | 0,842 | 0,966 | 1,089 | 1,21 |
| 0,95 | 0,536 | 0,561 | 0,587 | 0,647 | 0,709 | 0,822 | 0,947 | 1,066 | 1,185 |
| 1,0 | 0,534 | 0,557 | 0,582 | 0,642 | 0,702 | 0,819 | 0,932 | 1,048 | 1,166 |
| 1,05 | 0,535 | 0,557 | 0,580 | 0,639 | 0,700 | 0,814 | 0,923 | 1,032 | 1,147 |
| 1,10 | 0,547 | 0,567 | 0,589 | 0,643 | 0,699 | 0,810 | 0,916 | 1,019 | 1,129 |
| 1,15 | 0,563 | 0,581 | 0,600 | 0,651 | 0,705 | 0,809 | 0,911 | 1,008 | 1,113 |
| 1,2 | 0,587 | 0,601 | 0,618 | 0,664 | 0,714 | 0,810 | 0,907 | 1,000 | 1,100 |
| 1,25 | 0,618 | 0,629 | 0,643 | 0,682 | 0,726 | 0,816 | 0,907 | 0,994 | 1,088 |
| 1,3 | 0,651 | 0,659 | 0,668 | 0,701 | 0,740 | 0,824 | 0,910 | 0,992 | 1,078 |
| 1,4 | 0,722 | 0,727 | 0,734 | 0,754 | 0,781 | 0,844 | 0,921 | 0,994 | 1,071 |
| 1,5 | 0,784 | 0,786 | 0,790 | 0,805 | 0,826 | 0,877 | 0,934 | 1,000 | 1,070 |
| 1,6 | 0,833 | 0,834 | 0,835 | 0,844 | 0,860 | 0,904 | 0,953 | 1,010 | 1,075 |
| 1,7 | 0,872 | 0,873 | 0,874 | 0,882 | 0,895 | 0,930 | 0,972 | 1,023 | 1,082 |
| 1,8 | 0,906 | 0,907 | 0,908 | 0,914 | 0,925 | 0,955 | 0,993 | 1,039 | 1,091 |
| 1,9 | 0,930 | 0,932 | 0,934 | 0,941 | 0,950 | 0,976 | 1,010 | 1,051 | 1,097 |
| 2,0 | 0,954 | 0,954 | 0,956 | 0,962 | 0,972 | 0,996 | 1,027 | 1,064 | 1,106 |
| 2,5 | 1,012 | 1,014 | 1,018 | 1,026 | 1,035 | 1,055 | 1,079 | 1,105 | 1,136 |
| 3,0 | 1,036 | 1,038 | 1,041 | 1,049 | 1,058 | 1,077 | 1,10 | 1,124 | 1,150 |
| 3,5 | 1,045 | 1,048 | 1,051 | 1,058 | 1,067 | 1,086 | 1,105 | 1,126 | 1,148 |
| 4,0 | 1,047 | 1,050 | 1,053 | 1,060 | 1,068 | 1,086 | 1,104 | 1,124 | 1,143 |

Функция $z_0(\pi, \tau)$ вблизи критической точки

| τ | π | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,0 |
| 0,98 | 0,193 | 0,204 | 0,217 | 0,230 | 0,244 | 0,257 | 0,270 | 0,284 | 0,299 | 0,313 | 0,326 |
| 0,99 | 0,205 | 0,210 | 0,223 | 0,235 | 0,247 | 0,260 | 0,273 | 0,287 | 0,301 | 0,315 | 0,328 |
| 1,00 | 0,291 | 0,220 | 0,231 | 0,241 | 0,250 | 0,265 | 0,278 | 0,290 | 0,304 | 0,317 | 0,331 |
| 1,01 | 0,476 | 0,283 | 0,243 | 0,248 | 0,259 | 0,271 | 0,283 | 0,294 | 0,307 | 0,319 | 0,331 |
| 1,02 | 0,525 | 0,402 | 0,273 | 0,260 | 0,270 | 0,278 | 0,291 | 0,300 | 0,311 | 0,323 | 0,334 |
| 1,03 | 0,558 | 0,466 | 0,34 | 0,29 | 0,283 | 0,288 | 0,297 | 0,306 | 0,316 | 0,328 | 0,339 |
| 1,04 | 0,586 | 0,509 | 0,41 | 0,33 | 0,307 | 0,302 | 0,307 | 0,314 | 0,324 | 0,334 | 0,343 |
| 1,05 | 0,609 | 0,543 | 0,470 | 0,375 | 0,341 | 0,324 | 0,320 | 0,323 | 0,332 | 0,341 | 0,350 |
| 1,06 | 0,628 | 0,572 | 0,505 | 0,423 | 0,370 | 0,349 | 0,336 | 0,333 | 0,343 | 0,348 | 0,358 |
| 1,07 | 0,645 | 0,597 | 0,534 | 0,468 | 0,408 | 0,379 | 0,358 | 0,349 | 0,356 | 0,358 | 0,367 |
| 1,08 | 0,663 | 0,618 | 0,562 | 0,504 | 0,445 | 0,412 | 0,385 | 0,373 | 0,370 | 0,369 | 0,375 |
| 1,09 | 0,677 | 0,636 | 0,587 | 0,535 | 0,480 | 0,443 | 0,412 | 0,396 | 0,387 | 0,383 | 0,387 |
| 1,10 | 0,691 | 0,652 | 0,607 | 0,561 | 0,512 | 0,473 | 0,442 | 0,422 | 0,408 | 0,400 | 0,402 |
| 1,11 | 0,703 | 0,667 | 0,625 | 0,584 | 0,538 | 0,502 | 0,469 | 0,448 | 0,428 | 0,418 | 0,417 |
| 1,13 | 0,726 | 0,693 | 0,658 | 0,621 | 0,584 | 0,549 | 0,520 | 0,494 | 0,472 | 0,456 | 0,450 |
| 1,15 | 0,746 | 0,715 | 0,684 | 0,652 | 0,620 | 0,589 | 0,562 | 0,536 | 0,514 | 0,495 | 0,484 |

Функция $z_0(\pi, \tau)$ вблизи линии насыщения

| τ | π | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| 0,90 | 0,778 | 0,701 | 0,102 | 0,118 | 0,135 | 0,151 | 0,167 |
| 0,91 | 0,787 | 0,715 | 0,104 | 0,120 | 0,136 | 0,152 | 0,168 |
| 0,92 | 0,796 | 0,728 | 0,650 | 0,122 | 0,138 | 0,153 | 0,169 |
| 0,93 | 0,805 | 0,740 | 0,666 | 0,124 | 0,140 | 0,155 | 0,170 |
| 0,94 | 0,812 | 0,751 | 0,681 | 0,125 | 0,142 | 0,157 | 0,173 |
| 0,95 | 0,819 | 0,762 | 0,697 | 0,612 | 0,145 | 0,160 | 0,176 |
| 0,96 | 0,826 | 0,772 | 0,711 | 0,632 | 0,149 | 0,164 | 0,180 |
| 0,97 | 0,832 | 0,782 | 0,724 | 0,652 | 0,56 | 0,170 | 0,186 |
| 0,98 | 0,838 | 0,791 | 0,735 | 0,669 | 0,591 | 0,177 | 0,193 |
| 0,99 | 0,844 | 0,800 | 0,746 | 0,685 | 0,616 | 0,514 | 0,205 |
| 1,00 | 0,849 | 0,807 | 0,757 | 0,699 | 0,638 | 0,554 | 0,291 |
| 1,01 | 0,854 | 0,813 | 0,767 | 0,713 | 0,654 | 0,583 | 0,476 |
| 1,02 | 0,860 | 0,820 | 0,776 | 0,726 | 0,672 | 0,608 | 0,525 |
| 1,03 | 0,865 | 0,826 | 0,784 | 0,737 | 0,687 | 0,630 | 0,558 |
| 1,04 | 0,870 | 0,833 | 0,793 | 0,748 | 0,701 | 0,648 | 0,586 |
| 1,05 | 0,874 | 0,838 | 0,800 | 0,758 | 0,714 | 0,665 | 0,609 |

Рис. 8.2. — Семейство изобар зависимости $z(\pi, \tau)$

Функция $z_1^r(\pi, \tau)$

| τ | π | | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| 0,80 | -0,095 | -0,028 | -0,044 | -0,058 | -0,07 | -0,08 | -0,10 | -0,11 | -0,12 | -0,13 |
| 0,85 | -0,067 | -0,031 | -0,049 | -0,064 | -0,08 | -0,09 | -0,11 | -0,12 | -0,13 | -0,14 |
| 0,90 | -0,042 | -0,09 | -0,053 | -0,068 | -0,085 | -0,10 | -0,11 | -0,12 | -0,13 | -0,14 |
| 0,95 | -0,025 | -0,050 | -0,10 | -0,072 | -0,091 | -0,10 | -0,11 | -0,12 | -0,12 | -0,13 |
| 1,00 | -0,012 | -0,016 | -0,020 | -0,05 | -0,080 | -0,090 | -0,099 | -0,108 | -0,115 | -0,123 |
| 1,05 | 0,000 | 0,001 | 0,005 | 0,015 | 0,02 | 0,01 | -0,01 | -0,04 | -0,06 | -0,07 |
| 1,10 | 0,002 | 0,008 | 0,016 | 0,030 | 0,055 | 0,082 | 0,11 | 0,082 | 0,035 | 0,000 |
| 1,15 | 0,004 | 0,012 | 0,021 | 0,040 | 0,064 | 0,093 | 0,12 | 0,140 | 0,136 | 0,100 |
| 1,20 | 0,009 | 0,018 | 0,028 | 0,044 | 0,069 | 0,10 | 0,13 | 0,16 | 0,17 | 0,17 |
| 1,25 | 0,011 | 0,023 | 0,036 | 0,050 | 0,069 | 0,10 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,19 |
| 1,30 | 0,013 | 0,027 | 0,041 | 0,055 | 0,072 | 0,10 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,20 |
| 1,4 | 0,016 | 0,032 | 0,049 | 0,065 | 0,062 | 0,10 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,19 |
| 1,5 | 0,017 | 0,035 | 0,052 | 0,070 | 0,088 | 0,10 | 0,13 | 0,15 | 0,17 | 0,18 |
| 1,6 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,072 | 0,09 | 0,10 | 0,12 | 0,14 | 0,16 | 0,17 |
| 1,7 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,15 | 0,16 |
| 1,8 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,16 |
| 1,9 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,16 |
| 2,0 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,15 |
| 2,5 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,07 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,13 |
| 3,0 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,06 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,11 |
| 3,5 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,05 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,09 |
| 4,0 | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,07 | 0,04 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,08 |

Таблица 8.4 (продолжение)

| π \ τ | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,80 | -0,14 | -0,15 | -0,16 | -0,17 | -0,18 | -0,23 | -0,26 | -0,29 | -0,32 | -0,35 | -0,37 |
| 0,85 | -0,15 | -0,16 | -0,17 | -0,18 | -0,18 | -0,22 | -0,25 | -0,28 | -0,31 | -0,34 | -0,36 |
| 0,90 | -0,15 | -0,16 | -0,17 | -0,17 | -0,18 | -0,21 | -0,24 | -0,27 | -0,30 | -0,32 | -0,35 |
| 0,95 | -0,14 | -0,15 | -0,15 | -0,16 | -0,17 | -0,20 | -0,22 | -0,25 | -0,28 | -0,31 | -0,34 |
| 1,00 | -0,13 | -0,13 | -0,14 | -0,14 | -0,15 | -0,17 | -0,20 | -0,23 | -0,26 | -0,30 | -0,33 |
| 1,05 | -0,08 | -0,09 | -0,10 | -0,10 | -0,11 | -0,14 | -0,17 | -0,20 | -0,24 | -0,28 | -0,31 |
| 1,10 | -0,02 | -0,03 | -0,05 | -0,06 | -0,07 | -0,10 | -0,13 | -0,16 | -0,21 | -0,25 | -0,28 |
| 1,15 | 0,07 | 0,04 | 0,02 | 0,00 | -0,01 | -0,04 | -0,08 | -0,12 | -0,16 | -0,20 | -0,24 |
| 1,20 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,00 | -0,04 | -0,08 | -0,12 | -0,16 | -0,19 |
| 1,25 | 0,19 | 0,18 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,05 | 0,00 | -0,03 | -0,07 | -0,11 | -0,13 |
| 1,30 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,19 | 0,18 | 0,10 | 0,04 | 0,00 | -0,04 | -0,07 | -0,09 |
| 1,4 | 0,20 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,20 | 0,15 | 0,11 | 0,07 | 0,04 | 0,01 | -0,01 |
| 1,5 | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,20 | 0,17 | 0,14 | 0,11 | 0,09 | 0,07 |
| 1,6 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,22 | 0,21 | 0,19 | 0,17 | 0,15 | 0,14 |
| 1,7 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,21 | 0,24 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,24 | 0,22 |
| 1,8 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,21 | 0,26 | 0,29 | 0,31 | 0,32 | 0,32 | 0,30 |
| 1,9 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,21 | 0,26 | 0,30 | 0,35 | 0,38 | 0,40 | 0,40 |
| 2,0 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,21 | 0,26 | 0,30 | 0,35 | 0,40 | 0,43 | 0,45 |
| 2,5 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,34 | 0,40 | 0,45 | 0,50 |
| 3,0 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,17 | 0,23 | 0,28 | 0,34 | 0,38 | 0,45 | 0,50 |
| 4,0 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,23 | 0,27 | 0,31 | 0,35 |

Функция $z_1(\pi, \tau)$ вблизи критической точки

| τ | π | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| 0,98 | -0,090 | -0,099 | -0,109 | -0,118 | -0,125 | -0,130 |
| 0,99 | -0,087 | -0,095 | -0,104 | -0,114 | -0,121 | -0,127 |
| 1,00 | -0,080 | -0,090 | -0,099 | -0,108 | -0,115 | -0,123 |
| 1,01 | -0,02 | -0,080 | -0,091 | -0,102 | -0,10 | -0,100 |
| 1,02 | -0,01 | -0,065 | -0,082 | -0,095 | -0,09 | -0,09 |
| 1,03 | 0,00 | -0,047 | -0,068 | -0,085 | -0,08 | -0,09 |
| 1,04 | 0,01 | -0,025 | -0,050 | -0,073 | -0,07 | -0,08 |
| 1,05 | 0,02 | 0,01 | -0,01 | -0,01 | -0,06 | -0,07 |
| 1,06 | 0,03 | 0,06 | 0,07 | -0,02 | -0,05 | -0,073 |
| 1,07 | 0,04 | 0,08 | 0,09 | 0,000 | -0,038 | -0,059 |
| 1,08 | 0,047 | 0,08 | 0,10 | 0,030 | -0,015 | -0,041 |
| 1,09 | 0,050 | 0,08 | 0,11 | 0,056 | 0,012 | -0,022 |
| 1,10 | 0,055 | 0,082 | 0,11 | 0,082 | 0,035 | 0,000 |
| 1,11 | 0,057 | 0,085 | 0,12 | 0,099 | 0,062 | 0,020 |
| 1,13 | 0,062 | 0,089 | 0,12 | 0,123 | 0,105 | 0,060 |
| 1,15 | 0,064 | 0,093 | 0,122 | 0,140 | 0,136 | 0,100 |

Таблица 8.6

Функция $z_1(\pi, \tau)$ вблизи линии насыщения

| τ | π | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| 0,90 | -0,09 | -0,053 | -0,068 | -0,085 |
| 0,91 | -0,08 | -0,053 | -0,069 | -0,087 |
| 0,92 | -0,072 | -0,18 | -0,070 | -0,089 |
| 0,93 | -0,066 | -0,15 | -0,071 | -0,090 |
| 0,94 | -0,058 | -0,12 | -0,072 | -0,091 |
| 0,95 | -0,050 | -0,10 | -0,072 | -0,091 |
| 0,96 | -0,042 | -0,08 | -0,072 | -0,091 |
| 0,97 | -0,035 | -0,065 | -0,14 | -0,091 |
| 0,98 | -0,027 | -0,050 | -0,11 | -0,090 |
| 0,99 | -0,021 | -0,033 | -0,08 | -0,087 |
| 1,00 | -0,016 | -0,020 | -0,05 | -0,080 |
| 1,01 | -0,012 | -0,012 | -0,02 | -0,02 |
| 1,02 | -0,008 | -0,006 | -0,00 | -0,01 |
| 1,03 | -0,005 | -0,001 | 0,005 | 0,00 |
| 1,04 | -0,002 | 0,002 | 0,010 | 0,01 |
| 1,05 | 0,001 | 0,005 | 0,015 | 0,02 |

| τ | π | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,0 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 2,0 | 21 |
| 0,80 | 931 -9 | 847 -19 | 49 -4 | 65 -6 | 82 -8 | 98 -9 | 115 -11 | 131 -12 | 146 -13 | 161 -14 | 176 -15 | 189 -16 | 205 -18 | 221 -20 | 237 -21 | 253 -22 | 268 -23 | 282 -24 | 298 -25 | 313 -26 |
| 0,85 | 942 -7 | 879 -14 | 806 -20 | 66 -6 | 83 -8 | 99 -10 | 116 -11 | 132 -13 | 147 -14 | 162 -16 | 177 -17 | 191 -18 | 207 -20 | 222 -22 | 237 -23 | 253 -24 | 268 -25 | 282 -26 | 297 -27 | 311 -28 |
| 0,90 | 953 -5 | 902 -9 | 841 -14 | 775 -18 | 699 -22 | 100 -11 | 116 -12 | 132 -14 | 148 -15 | 164 -17 | 179 -18 | 194 -20 | 210 -21 | 225 -22 | 239 -23 | 253 -24 | 268 -25 | 283 -26 | 297 -27 | 311 -28 |
| 0,95 | 960 -2 | 918 -5 | 871 -8 | 817 -10 | 759 -15 | 693 -20 | 609 -17 | 142 -15 | 157 -16 | 173 -18 | 187 -19 | 201 -20 | 216 -21 | 231 -22 | 244 -23 | 257 -24 | 272 -24 | 287 -24 | 301 -25 | 315 -26 |
| 1,00 | 967 -1 | 932 -2 | 891 -2 | 848 -3 | 805 -3 | 756 -4 | 698 -7 | 636 -10 | 553 -13 | 288 -16 | 217 -17 | 228 -18 | 238 -19 | 248 -20 | 261 -21 | 274 -22 | 286 -22 | 300 -23 | 313 -24 | 326 -25 |
| 1,01 | 968 0 | 934 -1 | 895 -1 | 854 -2 | 813 -2 | 767 -2 | 713 -3 | 653 -4 | 582 -4 | 475 -4 | 281 -10 | 240 -16 | 245 -16 | 256 -19 | 268 -20 | 279 -21 | 290 -20 | 303 -20 | 315 -20 | 328 -20 |
| 1,02 | 969 0 | 936 0 | 899 0 | 860 0 | 820 0 | 776 0 | 726 -1 | 672 -1 | 608 -1 | 525 -2 | 401 -7 | 271 -13 | 258 -15 | 266 -17 | 276 -18 | 287 -19 | 297 -18 | 308 -18 | 320 -18 | 331 -19 |
| 1,03 | 970 0 | 938 0 | 903 0 | 865 0 | 826 0 | 784 0 | 737 +1 | 687 +1 | 630 +1 | 558 0 | 465 -5 | 338 -10 | 288 -12 | 280 -14 | 285 -15 | 294 -17 | 303 -17 | 313 -16 | 325 -17 | 336 -18 |
| 1,04 | 971 0 | 940 0 | 906 0 | 870 0 | 832 0 | 793 0 | 748 1 | 701 2 | 648 2 | 586 +2 | 509 -1 | 409 -5 | 329 -7 | 305 -10 | 300 -12 | 304 -15 | 312 -15 | 321 -14 | 331 -15 | 340 -16 |
| 1,05 | 972 0 | 942 0 | 909 0 | 874 0 | 838 0 | 800 1 | 758 2 | 715 3 | 666 4 | 610 4 | 543 +3 | 470 +2 | 376 0 | 341 -2 | 323 -5 | 318 -8 | 321 -10 | 330 -12 | 339 -14 | 348 -15 |
| 1,06 | 973 0 | 944 0 | 912 0 | 878 0 | 844 1 | 808 1 | 768 2 | 728 4 | 682 5 | 629 6 | 573 9 | 507 12 | 425 +13 | 373 +14 | 350 +5 | 335 -4 | 332 -7 | 341 -10 | 346 -12 | 355 -15 |
| 1,07 | 974 0 | 946 0 | 915 1 | 882 1 | 849 2 | 815 2 | 777 3 | 740 5 | 696 6 | 647 8 | 599 12 | 537 16 | 471 17 | 411 18 | 380 +9 | 358 0 | 349 -4 | 354 -8 | 357 -10 | 365 -12 |

Таблица 8.7 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1,08 | 974 0 | 947 0 | 918 1 | 886 1 | 854 2 | 822 2 | 786 3 | 749 5 | 708 7 | 665 9 | 620 12 | 565 16 | 507 18 | 449 20 | 414 13 | 386 +6 | 373 +2 | 369 -3 | 368 -5 | 373 -8 |
| 1,09 | 975 0 | 949 0 | 920 1 | 890 1 | 859 2 | 828 2 | 794 4 | 759 6 | 720 8 | 679 10 | 638 13 | 590 16 | 538 19 | 484 22 | 446 16 | 414 11 | 397 7 | 387 +2 | 383 -1 | 386 -4 |
| 1,10 | 976 0 | 950 0 | 922 1 | 893 2 | 864 2 | 834 3 | 802 4 | 768 6 | 732 8 | 693 11 | 654 14 | 610 17 | 563 20 | 516 22 | 476 20 | 445 17 | 424 12 | 409 7 | 401 +4 | 402 0 |
| 1,11 | 977 0 | 952 0 | 925 1 | 897 2 | 868 2 | 839 3 | 809 5 | 777 7 | 743 9 | 705 11 | 669 14 | 628 17 | 588 20 | 543 24 | 506 22 | 473 20 | 451 17 | 430 13 | 419 8 | 418 +4 |
| 1,12 | 977 0 | 953 0 | 927 1 | 900 2 | 872 2 | 844 3 | 815 5 | 786 7 | 752 9 | 716 12 | 681 15 | 645 18 | 606 20 | 566 24 | 529 23 | 500 23 | 476 20 | 454 17 | 439 12 | 434 8 |
| 1,13 | 978 0 | 955 0 | 929 1 | 903 2 | 876 3 | 849 4 | 822 6 | 793 8 | 761 10 | 728 13 | 695 16 | 661 18 | 625 20 | 589 24 | 554 24 | 525 25 | 498 23 | 476 21 | 459 16 | 452 12 |
| 1,14 | 979 0 | 956 1 | 931 1 | 906 2 | 880 3 | 854 4 | 828 6 | 800 8 | 770 10 | 738 13 | 706 16 | 674 18 | 640 21 | 608 25 | 574 26 | 546 27 | 520 26 | 499 25 | 480 20 | 470 16 |
| 1,15 | 980 0 | 957 1 | 933 1 | 909 2 | 884 3 | 859 4 | 833 6 | 807 8 | 778 10 | 748 13 | 718 16 | 688 19 | 656 22 | 625 25 | 594 27 | 567 28 | 541 28 | 518 28 | 499 25 | 489 20 |
| 1,16 | 980 0 | 959 1 | 935 1 | 912 2 | 888 3 | 864 4 | 839 6 | 814 8 | 786 10 | 757 13 | 729 16 | 700 19 | 671 22 | 641 25 | 611 27 | 586 28 | 561 29 | 539 30 | 520 27 | 507 23 |
| 1,17 | 981 0 | 960 1 | 937 1 | 915 2 | 892 3 | 868 4 | 844 6 | 820 8 | 794 10 | 766 13 | 739 16 | 712 19 | 684 22 | 656 25 | 627 29 | 602 30 | 579 32 | 557 32 | 537 29 | 525 26 |
| 1,18 | 981 0 | 961 1 | 939 1 | 918 2 | 895 3 | 872 4 | 849 6 | 826 8 | 800 10 | 775 13 | 749 16 | 723 19 | 696 22 | 669 25 | 642 27 | 617 30 | 595 31 | 573 33 | 555 31 | 543 29 |
| 1,19 | 982 0 | 962 1 | 941 2 | 920 3 | 898 4 | 876 5 | 854 7 | 832 9 | 807 11 | 783 13 | 758 16 | 733 19 | 707 22 | 682 25 | 656 28 | 632 31 | 610 33 | 589 34 | 572 33 | 560 32 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1,20 | 982 0 | 963 1 | 943 2 | 922 3 | 901 4 | 880 5 | 859 7 | 837 9 | 814 11 | 791 14 | 767 17 | 742 20 | 718 23 | 694 26 | 669 29 | 646 32 | 624 34 | 605 35 | 588 35 | 575 35 |
| 1,25 | 984 0 | 968 1 | 950 2 | 932 3 | 914 4 | 896 6 | 878 7 | 860 9 | 841 11 | 822 14 | 802 17 | 782 20 | 763 23 | 745 26 | 726 29 | 708 32 | 690 35 | 672 37 | 657 38 | 643 38 |
| 1,30 | 986 1 | 971 2 | 957 3 | 942 4 | 926 5 | 911 6 | 895 8 | 879 10 | 863 12 | 848 14 | 831 17 | 815 20 | 800 23 | 785 26 | 770 29 | 755 32 | 740 35 | 725 37 | 712 39 | 699 40 |
| 1,25 | 987 1 | 974 2 | 961 3 | 948 4 | 935 5 | 922 7 | 909 9 | 896 10 | 883 12 | 870 15 | 857 17 | 844 20 | 831 23 | 818 26 | 805 29 | 793 32 | 780 35 | 768 36 | 756 38 | 745 40 |
| 1,40 | 988 1 | 977 2 | 965 3 | 953 5 | 942 6 | 930 8 | 919 9 | 909 10 | 897 12 | 886 15 | 874 17 | 863 20 | 853 23 | 843 26 | 833 29 | 823 32 | 812 35 | 802 36 | 793 38 | 784 39 |
| 1,50 | 991 1 | 983 3 | 974 5 | 965 6 | 956 8 | 947 10 | 938 11 | 929 12 | 920 14 | 912 16 | 904 18 | 896 20 | 888 23 | 880 25 | 872 28 | 865 30 | 858 32 | 851 34 | 844 36 | 838 37 |
| 1,60 | 993 2 | 986 4 | 979 6 | 972 7 | 965 9 | 959 10 | 953 12 | 946 14 | 940 15 | 933 16 | 927 18 | 921 20 | 915 22 | 909 24 | 903 26 | 898 28 | 893 30 | 888 32 | 883 34 | 879 35 |
| 1,70 | 994 2 | 989 4 | 983 6 | 978 7 | 973 9 | 968 10 | 963 12 | 959 14 | 954 15 | 949 16 | 944 18 | 940 20 | 936 21 | 932 23 | 928 24 | 924 26 | 920 28 | 916 30 | 912 31 | 909 32 |
| 1,80 | 996 2 | 992 4 | 988 6 | 984 7 | 980 9 | 976 10 | 972 12 | 969 14 | 965 15 | 961 16 | 957 18 | 954 20 | 951 21 | 948 23 | 945 24 | 942 26 | 939 27 | 936 28 | 934 29 | 932 31 |
| 1,90 | 997 2 | 994 4 | 991 6 | 988 7 | 985 9 | 982 10 | 979 12 | 977 14 | 974 15 | 971 16 | 968 18 | 966 20 | 963 21 | 961 23 | 959 24 | 957 26 | 955 27 | 953 28 | 952 29 | 950 31 |
| 2,00 | 998 2 | 995 4 | 993 6 | 990 7 | 988 9 | 986 10 | 984 12 | 982 14 | 980 15 | 978 16 | 976 18 | 975 20 | 973 22 | 972 23 | 970 25 | 969 26 | 968 27 | 967 28 | 966 30 | 965 31 |
| 2,50 | 1000 2 | 1000 4 | 1000 6 | 1000 7 | 1000 9 | 1001 10 | 1001 12 | 1001 14 | 1001 15 | 1001 16 | 1001 18 | 1002 20 | 1002 22 | 1002 23 | 1002 25 | 1003 26 | 1003 27 | 1004 28 | 1005 30 | 1005 31 |
| 3,00 | 1001 2 | 1002 4 | 1002 6 | 1003 7 | 1004 9 | 1005 10 | 1006 12 | 1007 14 | 1008 15 | 1009 16 | 1010 18 | 1011 20 | 1012 22 | 1013 23 | 1014 25 | 1015 26 | 1016 27 | 1017 28 | 1019 30 | 1020 31 |
| 3,50 | 1001 2 | 1002 4 | 1004 6 | 1005 7 | 1006 9 | 1008 10 | 1009 12 | 1011 14 | 1012 15 | 1014 16 | 1015 18 | 1017 20 | 1018 22 | 1019 23 | 1020 25 | 1022 26 | 1024 27 | 1025 28 | 1026 30 | 1028 31 |
| 4,00 | 1002 2 | 1003 4 | 1005 5 | 1006 7 | 1008 9 | 1010 10 | 1011 12 | 1013 14 | 1014 15 | 1016 16 | 1017 18 | 1019 20 | 1020 22 | 1022 23 | 1020 25 | 1025 26 | 1026 27 | 1027 28 | 1028 30 | 1030 31 |

Таблица 8.7 (продолжение)

| r | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 | 2,9 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| 0,80 | 313 -26 | 328 -27 | 342 -28 | 356 -29 | 370 -30 | 384 -31 | 399 -32 | 412 -33 | 426 -35 | 440 -36 | 454 -37 | 525 -42 | 596 47 | 666 -50 | 736 -53 | 804 -56 | 872 -59 | 1005 -65 | 1137 -71 | 1268 -75 |
| 0,85 | 311 -28 | 325 -29 | 339 -30 | 354 -31 | 368 -32 | 382 -34 | 396 -35 | 410 -37 | 424 -38 | 438 -39 | 452 -39 | 521 -42 | 589 -45 | 654 -48 | 720 -51 | 785 -54 | 850 -57 | 978 -63 | 1102 -69 | 1226 -73 |
| 0,90 | 311 -28 | 325 -29 | 339 -30 | 353 -31 | 367 -32 | 381 -33 | 395 -33 | 409 -34 | 423 -35 | 437 -37 | 451 -38 | 517 -40 | 583 -43 | 647 -46 | 709 -49 | 771 -52 | 832 -55 | 954 -61 | 1076 -65 | 1197 -71 |
| 0,95 | 315 -26 | 329 -27 | 342 -28 | 356 -29 | 369 -30 | 383 -30 | 397 -31 | 410 -32 | 424 -33 | 437 -34 | 450 -35 | 516 -38 | 579 -41 | 639 -43 | 701 -45 | 760 -48 | 818 -51 | 936 -57 | 1054 -63 | 1172 -69 |
| 1,00 | 326 -25 | 338 -25 | 351 -26 | 363 -26 | 376 -27 | 389 -27 | 402 -28 | 415 -28 | 428 -29 | 440 -29 | 452 -30 | 515 -32 | 575 -35 | 635 -38 | 694 -41 | 752 -44 | 810 -47 | 922 -53 | 1036 -61 | 1153 -67 |
| 1,01 | 328 -20 | 340 -22 | 353 -24 | 365 -24 | 378 -25 | 391 -26 | 404 -27 | 416 -27 | 429 -27 | 441 -28 | 453 -29 | 515 -31 | 574 -34 | 634 -37 | 694 -40 | 751 -43 | 809 -46 | 920 -53 | 1033 -60 | 1149 -66 |
| 1,02 | 331 -19 | 343 -20 | 356 -22 | 368 -22 | 380 -23 | 393 -24 | 406 -26 | 418 -26 | 431 -26 | 443 -26 | 455 -27 | 516 -30 | 574 -32 | 633 -35 | 693 -39 | 751 -41 | 808 -44 | 918 -51 | 1030 -58 | 1145 -65 |
| 1,03 | 336 -18 | 348 -19 | 360 -20 | 372 -20 | 383 -21 | 395 -22 | 408 -24 | 420 -24 | 433 -24 | 445 -25 | 457 -26 | 517 -28 | 574 -31 | 633 -34 | 693 -38 | 750 -40 | 807 -43 | 916 -50 | 1027 -57 | 1142 -64 |
| 1,04 | 340 -16 | 352 -17 | 364 -18 | 375 -18 | 386 -19 | 398 -20 | 410 -22 | 422 -22 | 435 -22 | 447 -23 | 460 -24 | 518 -27 | 574 -30 | 633 -33 | 693 -36 | 750 -39 | 806 -42 | 915 -49 | 1024 -56 | 1138 -63 |
| 1,05 | 348 -15 | 359 -16 | 369 -16 | 379 -17 | 390 -18 | 402 -19 | 413 -20 | 425 -21 | 437 -21 | 449 -22 | 462 -22 | 520 -25 | 575 -28 | 633 -31 | 693 -35 | 750 -38 | 806 -41 | 914 -49 | 1022 -57 | 1135 -63 |
| 1,06 | 355 -15 | 365 -14 | 374 -14 | 384 -15 | 394 -16 | 405 -17 | 416 -18 | 428 -19 | 440 -19 | 452 -20 | 462 -20 | 522 -23 | 576 -27 | 633 -30 | 693 -33 | 750 -37 | 806 -40 | 913 -47 | 1018 -54 | 1131 -61 |
| 1,07 | 365 -12 | 373 -11 | 382 -12 | 390 -13 | 399 -14 | 409 -15 | 420 -16 | 432 -17 | 444 -17 | 456 -18 | 468 -19 | 524 -22 | 578 -25 | 634 -27 | 693 -31 | 749 -35 | 805 -38 | 912 -45 | 1016 -52 | 1127 -60 |
| 1,08 | 373 -8 | 381 -8 | 390 -9 | 397 -10 | 405 -11 | 415 -13 | 425 -14 | 437 -15 | 449 -15 | 461 -16 | 472 -17 | 527 -20 | 580 -23 | 635 -26 | 693 -29 | 749 -33 | 805 -36 | 910 -43 | 1013 -51 | 1124 -59 |
| 1,09 | 386 -4 | 392 -5 | 399 -7 | 405 -8 | 412 -9 | 421 -10 | 431 -12 | 442 -13 | 454 -14 | 465 -15 | 476 -16 | 530 -19 | 582 -22 | 637 -25 | 694 -27 | 749 -31 | 804 -34 | 909 -42 | 1011 -50 | 1121 -58 |

Таблица 8.7 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 1,10 | 402 0 | 405 -2 | 409 -4 | 414 -5 | 420 -6 | 428 -8 | 438 -10 | 449 -11 | 460 -12 | 470 -13 | 481 -14 | 533 -17 | 585 -20 | 639 -23 | 694 -26 | 749 -29 | 804 -32 | 908 -43 | 1009 -51 | 1118 -57 |
| 1,11 | 418 +4 | 419 +2 | 421 0 | 424 -1 | 429 -3 | 436 -5 | 445 -7 | 455 -8 | 466 -10 | 476 -11 | 487 -12 | 537 -15 | 587 -18 | 641 -21 | 695 -24 | 749 -27 | 804 -31 | 907 -41 | 1007 -49 | 1115 -55 |
| 1,12 | 434 8 | 433 6 | 433 +4 | 435 +2 | 440 0 | 446 -2 | 454 -4 | 463 -6 | 473 -8 | 483 -9 | 493 -10 | 541 -13 | 590 -16 | 643 -19 | 696 -22 | 750 -25 | 804 -29 | 906 -39 | 1005 -47 | 1112 -54 |
| 1,13 | 452 12 | 448 10 | 447 7 | 448 5 | 452 +3 | 457 +1 | 463 -1 | 472 -3 | 481 -5 | 490 -6 | 499 -7 | 545 -10 | 592 -13 | 645 -17 | 698 -20 | 751 -24 | 804 -28 | 906 -37 | 1103 -45 | 1109 -52 |
| 1,14 | 470 16 | 465 13 | 463 11 | 462 8 | 464 6 | 468 3 | 474 +1 | 481 -1 | 489 -3 | 497 -4 | 505 -5 | 549 -8 | 595 -11 | 647 -15 | 700 -18 | 752 -22 | 804 -26 | 905 -35 | 1002 -43 | 1106 -50 |
| 1,15 | 489 20 | 483 17 | 480 14 | 479 11 | 480 8 | 482 6 | 486 4 | 492 +2 | 498 0 | 505 -1 | 513 -2 | 554 -5 | 598 -8 | 649 -12 | 702 -16 | 753 -20 | 804 -24 | 905 -32 | 1101 -41 | 1104 -49 |
| 1,16 | 507 23 | 500 20 | 496 18 | 494 15 | 494 12 | 495 10 | 498 8 | 503 6 | 508 +4 | 514 +2 | 521 +1 | 559 -2 | 602 -6 | 652 -10 | 704 -14 | 754 -18 | 804 -23 | 904 -31 | 999 -40 | 1101 -47 |
| 1,17 | 525 26 | 517 23 | 512 21 | 510 18 | 509 16 | 509 14 | 511 12 | 514 10 | 518 7 | 524 6 | 530 +4 | 564 0 | 606 -5 | 654 -9 | 706 -13 | 755 -17 | 804 -21 | 903 -29 | 997 -38 | 1099 -45 |
| 1,18 | 543 29 | 534 27 | 528 25 | 524 22 | 522 20 | 522 18 | 524 16 | 526 13 | 529 10 | 533 9 | 538 8 | 570 +2 | 610 -3 | 657 -7 | 708 -11 | 757 -16 | 805 -20 | 903 -28 | 996 -36 | 1097 -43 |
| 1,19 | 560 32 | 550 31 | 543 29 | 538 26 | 536 24 | 535 22 | 536 20 | 538 17 | 540 14 | 544 13 | 548 11 | 576 +5 | 614 -1 | 660 -6 | 710 -10 | 758 -14 | 806 -18 | 902 -26 | 995 -34 | 1095 -41 |
| 1,20 | 575 35 | 566 33 | 559 32 | 554 30 | 550 28 | 549 26 | 549 24 | 550 21 | 551 18 | 554 16 | 557 14 | 582 +7 | 618 0 | 663 -4 | 712 -8 | 759 -12 | 807 -16 | 902 -24 | 994 -32 | 1093 -39 |
| 1,25 | 643 38 | 634 39 | 625 39 | 618 38 | 613 37 | 608 35 | 605 32 | 603 30 | 602 28 | 602 26 | 603 24 | 617 17 | 645 +10 | 684 +5 | 726 0 | 770 -3 | 815 -6 | 904 -14 | 990 -22 | 1083 -26 |
| 1,30 | 699 40 | 688 40 | 679 41 | 672 41 | 665 41 | 660 41 | 656 41 | 653 40 | 651 39 | 649 38 | 649 37 | 654 29 | 672 20 | 704 +8 | 742 +4 | 782 0 | 824 -8 | 908 -14 | 990 -18 | 1075 -18 |
| 1,35 | 745 40 | 735 41 | 727 41 | 719 42 | 712 42 | 707 42 | 702 42 | 698 41 | 694 41 | 691 40 | 690 39 | 690 32 | 705 25 | 730 20 | 762 15 | 797 11 | 834 +7 | 915 0 | 991 -6 | 1072 -10 |
| 1,40 | 784 39 | 775 40 | 767 41 | 760 42 | 753 43 | 747 43 | 742 43 | 737 43 | 733 43 | 730 42 | 728 41 | 727 35 | 740 30 | 759 26 | 785 22 | 814 18 | 847 14 | 922 +8 | 994 +2 | 1071 -2 |

Таблица 8.7 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1,50 | 838 37 | 832 39 | 827 40 | 821 41 | 816 41 | 812 42 | 808 43 | 805 43 | 802 43 | 800 43 | 798 43 | 792 42 | 798 41 | 812 38 | 833 35 | 856 32 | 882 28 | 938 22 | 1003 18 | 1073 +14 |
| 1,60 | 879 35 | 874 36 | 870 37 | 866 38 | 862 39 | 859 40 | 856 41 | 853 41 | 851 41 | 849 42 | 848 43 | 842 44 | 843 45 | 852 44 | 868 43 | 888 41 | 911 39 | 960 35 | 1016 30 | 1080 28 |
| 1,70 | 909 32 | 906 34 | 903 35 | 899 36 | 896 37 | 893 38 | 890 39 | 888 40 | 887 41 | 885 42 | 883 43 | 881 46 | 883 49 | 891 50 | 905 51 | 921 52 | 940 53 | 982 51 | 1032 49 | 1090 45 |
| 1,80 | 932 31 | 930 33 | 928 34 | 925 36 | 923 37 | 921 38 | 920 39 | 919 40 | 918 41 | 917 42 | 916 43 | 915 47 | 918 51 | 925 55 | 936 58 | 950 61 | 967 63 | 1005 65 | 1051 65 | 1103 61 |
| 1,90 | 950 31 | 948 33 | 947 34 | 945 36 | 943 37 | 942 38 | 941 39 | 940 40 | 939 41 | 938 42 | 938 43 | 938 47 | 944 53 | 952 57 | 962 61 | 975 66 | 989 71 | 1025 77 | 1066 81 | 1112 81 |
| 2,00 | 965 31 | 964 33 | 963 34 | 962 36 | 961 37 | 961 38 | 960 39 | 960 40 | 960 41 | 960 42 | 960 43 | 962 47 | 966 53 | 972 57 | 983 61 | 995 66 | 1009 71 | 1042 81 | 1080 87 | 1123 91 |
| 2,50 | 1005 31 | 1006 33 | 1007 34 | 1008 36 | 1008 37 | 1009 38 | 1010 39 | 1011 40 | 1012 41 | 1013 42 | 1014 43 | 1019 47 | 1028 53 | 1036 57 | 1046 61 | 1056 66 | 1068 71 | 1094 81 | 1122 91 | 1155 102 |
| 3,00 | 1020 31 | 1021 33 | 1023 34 | 1024 36 | 1026 37 | 1027 38 | 1029 39 | 1030 40 | 1032 41 | 1033 42 | 1035 43 | 1042 47 | 1051 53 | 1060 57 | 1069 61 | 1079 66 | 1090 71 | 1115 81 | 1141 91 | 1169 102 |
| 3,50 | 1028 31 | 1029 33 | 1031 34 | 1032 36 | 1034 37 | 1035 38 | 1037 39 | 1038 40 | 1040 41 | 1042 42 | 1044 43 | 1052 47 | 1061 53 | 1069 57 | 1078 62 | 1088 66 | 1099 71 | 1120 81 | 1143 91 | 1167 102 |
| 4,00 | 1030 31 | 1031 33 | 1033 34 | 1035 36 | 1036 37 | 1038 38 | 1039 39 | 1041 40 | 1043 41 | 1045 42 | 1046 43 | 1054 47 | 1062 53 | 1070 57 | 1079 62 | 1089 67 | 1099 71 | 1120 81 | 1141 91 | 1162 102 |

Таблица 8.8

| τ | π | | | | | | |
|--------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| 0,90 | 775 | 699 | 100 | 116 | 132 | 148 | 164 |
| | -18 | -35 | -11 | -12 | -14 | -15 | -17 |
| 0,91 | 784 | 713 | 102 | 118 | 133 | 149 | 165 |
| | -16 | -30 | -11 | -12 | -14 | -16 | -18 |
| 0,92 | 793 | 723 | 643 | 118 | 135 | 150 | 166 |
| | -15 | -26 | -37 | -12 | -14 | -16 | -18 |
| 0,93 | 802 | 736 | 660 | 119 | 137 | 152 | 167 |
| | -13 | -22 | -30 | -12 | -14 | -16 | -18 |
| 0,94 | 810 | 748 | 676 | 122 | 139 | 154 | 170 |
| | -12 | -18 | -24 | -12 | -15 | -16 | -18 |
| 0,95 | 817 | 759 | 693 | 609 | 142 | 157 | 173 |
| | -10 | -15 | -20 | -27 | -15 | -16 | -18 |
| 0,96 | 824 | 770 | 708 | 629 | 146 | 161 | 177 |
| | -9 | -12 | -16 | -23 | -15 | -16 | -18 |
| 0,97 | 831 | 781 | 722 | 649 | 555 | 166 | 183 |
| | -7 | -10 | -13 | -20 | -28 | -16 | -18 |
| 0,98 | 837 | 790 | 733 | 666 | 587 | 173 | 190 |
| | -5 | -8 | -10 | -16 | -22 | -16 | -18 |
| 0,99 | 843 | 799 | 745 | 683 | 613 | 511 | 202 |
| | -4 | -5 | -7 | -11 | -16 | -21 | -18 |
| 1,00 | 849 | 805 | 756 | 698 | 636 | 553 | 288 |
| | -3 | -3 | -4 | -7 | -10 | -13 | -16 |
| | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| 0,98 | 201 | 213 | 226 | 240 | 265 | 294 | 321 |
| | -19 | -20 | -21 | -22 | -24 | -25 | -26 |
| 0,99 | 207 | 219 | 231 | 243 | 269 | 296 | 323 |
| | -19 | -19 | -21 | -21 | -23 | -25 | -26 |

Таблица 8.9

| ν , см ² /г | [101] | {29} | {30} |
|----------------------------|-------|------|------|
| P, атм | | | |
| 30 | 2,35 | 2,31 | 2,31 |
| 40 | 2,29 | 2,24 | 2,24 |
| 50 | 2,25 | 2,21 | 2,18 |
| 60 | 2,20 | 2,17 | 2,16 |
| 70 | 2,17 | 2,12 | 2,13 |
| 80 | 2,13 | 2,11 | 2,10 |
| 90 | 2,11 | 2,10 | 2,07 |
| 100 | 2,08 | 2,07 | 2,06 |
| 120 | 2,03 | 1,99 | 2,02 |
| 140 | 1,99 | 1,97 | 1,98 |
| 160 | 1,96 | 1,96 | 1,96 |
| 180 | 1,93 | 1,93 | 1,93 |
| 200 | 1,91 | 1,90 | 1,90 |
| 220 | 1,89 | 1,88 | 1,88 |
| 240 | 1,87 | 1,86 | 1,86 |
| 260 | 1,85 | 1,85 | 1,85 |

Необходимые для расчетов значения $P_{кр}$, $T_{кр}$ и A (для определения α_p) могут быть найдены разными способами. Мы рассмотрим здесь два основных расчетных метода, соответствующих нашим двум главным комплексным способам.

Определяются: $p-v-T$ -соотношения в области сжатого газа и жидкости ($0,2 \leq \pi \leq 0,8$; $0,8 \leq \tau \leq 4$) в дополнение к уравнению состояния в области плотной жидкости, к $p(T)$ — давлению паров, $q(T)$ и $q_n(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $Q_{кр}$.

{29}

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , q при температуре t , $t_{кип}$, M .

Метод расчета: по табл. 8.1—8.6 или 8.7—8.8.

Последовательность расчета: $T_{кр}$, $P_{кр}$ и A находятся методом {7}. По формуле (2.20) находится параметр Питцера α_p или по формуле (2.18) параметр Риделя α_R . С помощью табл. 8.1—8.6 или 8.7—8.8 определяются значения коэффициента сжимаемости z , из которых находится объем v при заданных p и T .

В качестве примера рассмотрим 8.

Сравнение с экспериментом проводится нами для изотермы 210° , наиболее высокой из литературных. Результаты даны в табл. 8.9.

Второй из основных расчетных методов.

Определяются: $p-v-T$ -соотношения в области сжатого газа и жидкости ($0,2 \leq \pi \leq 0,8$; $0,8 \leq \tau \leq 0,4$) в дополнение к уравнению состояния в области, плотной жидкости, к $p(T)$ — давлению паров, $q(T)$ и $q_n(T)$ — плотности жидкости и пара на линии насыщения, величинам A , $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $Q_{кр}$.

Исходные данные: q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: по табл. 8.1—8.6 или 8.7, 8.8.

{30}

Последовательность расчета: $T_{кр}$, $P_{кр}$ и A находятся методом {17}. По формуле (2.20) находится параметр Питцера α_p или по (2.28) параметр Риделя α_R . С помощью табл. 8.1—8.6 или 8.7, 8.8 определяются значения коэффициента сжимаемости z , из которых находится объем v при заданных p и T .

В качестве примера берем 17.

Можно видеть, что оба метода расчета обеспечивают хорошее согласие с экспериментальными данными.

Описанные методы расчета в первом приближении решают поставленную задачу, дают возможность предвычислить связь $p-v-T$ величин в широком диапазоне состояний. Тем не менее они представляют собой результат прямого, «лобового» подхода к решению вопроса и поэтому не исчерпывают всех возможностей применения теории термодинамического подобия. Новые возможности открываются на пути сочетания эмпирических методов с дополнительными соображениями физического характера, на которые наталкивает опыт применения той же теории термодинамического подобия. Мы имеем здесь в виду в первую очередь соображения об *особой роли* удельного объема в описании поведения вещества. Общим эмпирическим положением является тот факт, что использование для описания свойств веществ переменных v

и T (ω и τ) вместо p и T (π и τ), дает более простые, более удобные и наиболее общие закономерности. Хорошей иллюстрацией этого положения являются закономерности связи $\mathcal{P}(\omega)$, обсуждавшиеся в § 7. Ниже мы покажем, что это положение может сыграть свою эвристическую роль и в рассматриваемом общем вопросе.

Известно, что вид зависимостей $z(\pi, \tau)$ для конкретных веществ сложен. Семейства изотерм и изобар представляют собой в общем немонотонные линии, сложным образом пересекающиеся друг с другом. Сказанное иллюстрируют рис. 8.1 (из [125]) и 8.2.

Значительно больше «порядка» видно на кривых зависимости z от $\omega = \rho/\rho_{кр}$ и τ . Кривые семейства $z(\rho, T)$ для Ar из [126] изображены на рис. 8.3. В этих переменных получается семейство непересекающихся линий.

Дальнейшее рассмотрение поведения уравнения состояния мы связываем с изучением величины $\omega \frac{\partial z}{\partial \omega} = -v \frac{\partial z}{\partial v}$. Введение такой переменной дает возможность исключить один из симплексов, а именно τ из двух соотношений:

$$z = z(\omega, \tau)$$

и

$$\omega \frac{\partial z}{\partial \omega} = f(\omega, \tau) \quad (8.6)$$

установить зависимость типа

$$\omega \frac{\partial z}{\partial \omega} = f(z, \omega). \quad (8.7)$$

Функциональная связь такого рода требует знания только одной критической постоянной $\rho_{кр}$, с другой стороны, она интересна еще и тем, что в определенной области состояний вырождается в уже изученную нами в § 7 зависимость

$$\omega \frac{\partial z}{\partial \omega} \equiv -z + \frac{1}{\rho} \approx -z + \frac{1}{72} \omega^{7.5} \quad (8.8)$$

для $2,2 \leq \omega \leq 3,2$ (см. (7.23)).

Для изучения поведения функции (8.7) в области $\omega < 2$ мы нашли производные $dz/d\omega$ путем графического дифференцирования функций, изображенных на рис. 8.3, для аргона.

Для тех же целей мы использовали и другой метод расчета, применили функции

$$z_p = z - \pi \left(\frac{\partial z}{\partial \pi} \right)_\tau, \quad (8.9)$$

$$z_p = z_p^0 + \alpha_p z_p', \quad (8.10)$$

взятые из таблиц [64].

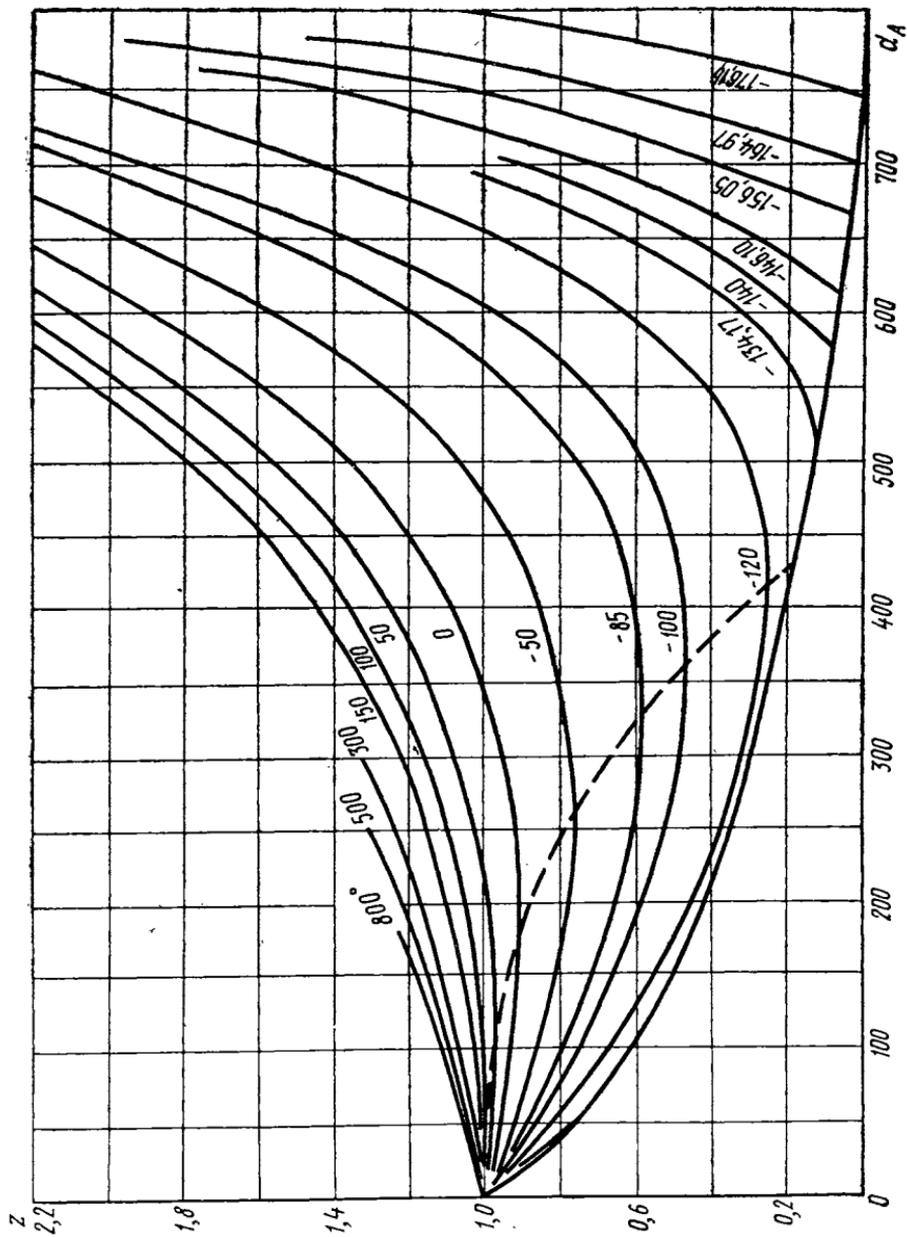


Рис. 8.3. — Семейство изотерм зависимости $z(\rho, T)$

Функция $\omega \frac{\partial z}{\partial \omega}$ выражается через z_p , как легко, показать, с помощью формулы

$$\omega \frac{\partial z}{\partial \omega} = z \left(\frac{z}{z_p} - 1 \right). \quad (8.11)$$

Расчеты $\omega \frac{\partial z}{\partial \omega}$ этим методом мы провели для $\alpha_p = 0, 0,2$ и $0,4$ (эти значения охватывают практически весь диапазон определяющего критерия α_p для нормальных веществ). Результаты расчетов двумя указанными методами практически совпали и привели к выводу о том, что функция

$$\Phi_1 = \omega \frac{\partial z}{\partial \omega} - z \quad (8.12)$$

оказывается в хорошем приближении не зависящей от z , является монотонной функцией ω . Эта функция к тому же не зависит заметным образом и от определяющего критерия. На рис. 8.4 мы приводим функцию Φ_1 , полученную расчетом по формуле (8.11) для $\alpha_p = 0$. Установленный факт кажется нам важным.

Зависимость

$$\Phi_1 = \Phi_1(\omega) \quad (8.13)$$

представляет собой дифференциальную форму уравнения состояния. По своей структуре функция Φ_1 похожа на производные коэффициента сжимаемости [64] z_p и

$$z_\tau = z + \tau \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_\pi, \quad (8.14)$$

но выгодно отличается от них своей простотой и общностью (для сравнения на рис. 8.5 приводим функцию $z_p(\pi, \tau)$ для $\alpha_p = 0$ (для одноатомных газов), взятую из [64]).

Приведем соображение по поводу того, почему функция Φ_1 в первом приближении является функцией только ω . Если уравнение состояния представить в форме вириального ряда

$$z = 1 + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 + \dots, \quad (8.15)$$

то функция Φ_1 не будет содержать второго вириального члена с его существенной зависимостью от температуры, будет включать только третий и последующие вириальные коэффициенты

$$\Phi_1 = -1 + C\omega^2 + 2D\omega^3 + \dots \quad (8.16)$$

Далее надо посмотреть, как вырождается зависимость (8.13) при относительно больших ω в найденную ранее зависимость $\mathcal{P}(\omega)$. Функция

$$\Phi_1 = \omega \frac{\partial z}{\partial \omega} - z = -2z + \frac{1}{\mathcal{P}} \quad (8.17)$$

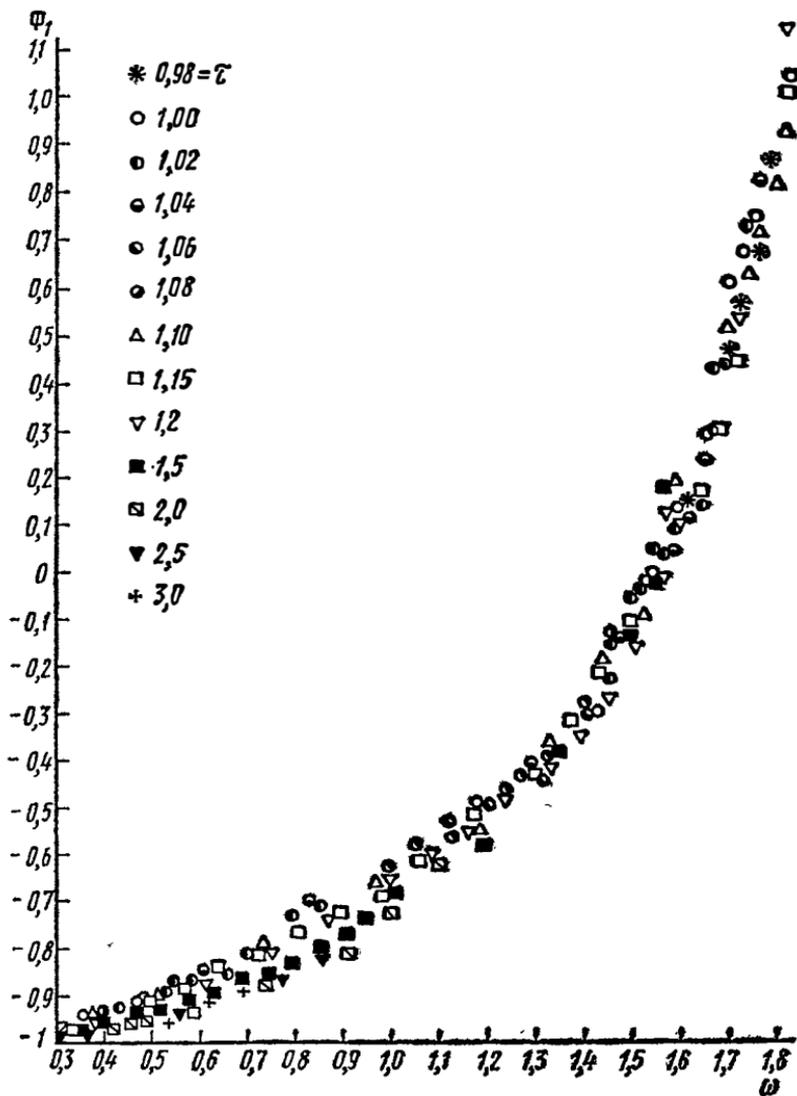


Рис. 8.4. — Функция Φ_1

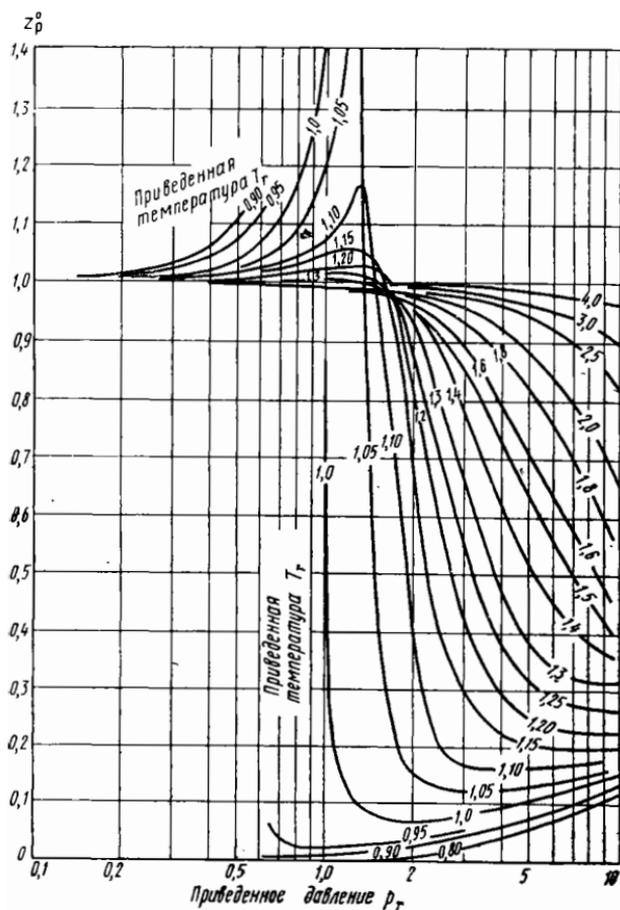


Рис. 8.5. — Функция $z_p(\lambda, \tau)$

в области $2 < \omega < 3$ оказывается заметно расслаивающейся по изотермам в отличие от функции

$$\Phi_2 = \frac{1}{\omega} = \omega \frac{dz}{d\omega} + z. \quad (8.18)$$

Для иллюстрации приводим рис. 8.6, где изображена зависимость $\Phi_1(\omega)$ для разных изотерм аргона по данным работы [99]. Функция Φ_2 для тех же данных изображена на рис. 8.7. Таким образом, при $\omega < 2$ однозначной функцией ω является Φ_1 , выше — Φ_2 . Естественно возникает желание образовать некоторую единую функцию $\Phi(\omega)$, для которой Φ_1 и Φ_2 были бы асимптотами. Для того чтобы проверить возможность образования такой интерполиру-

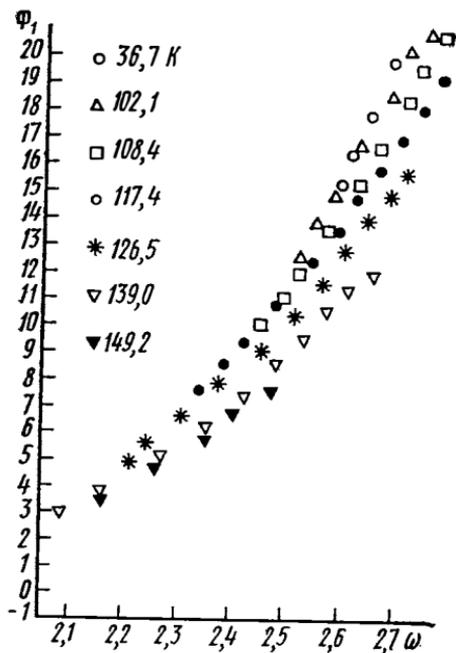


Рис. 8.6. — Функция Φ_1 для аргона в области больших значений ω

ющей функции, на рис. 8.8 построен график, на котором в двойном логарифмическом масштабе нанесены значения функции Φ_1+1 (сглаженные значения с рис. 8.4; они обозначены здесь треугольниками) и функции Φ_2+1 (обозначены кружками). Можно видеть, что обе функции «стыкуются» достаточно хорошо как сами по себе, так и по своим производным. Интерполирующей формулой для функции Φ может служить следующая простейшая:

$$\Phi = -1 + 0,316 \omega^2 + 0,0315 \omega^{7,5}. \quad (8.19)$$

На рис. 8.9 эта функция изображена сплошной линией.

Как же связана функция $\Phi(\omega)$ с производной $\omega \frac{\partial z}{\partial \omega}$?

Можно написать

$$\Phi = \Phi_1 x + \Phi_2 (1-x) = \Phi_2 - 2zx = \omega \frac{\partial z}{\partial \omega} + z - 2zx, \quad (8.20)$$

где x — «доля» функции Φ_1 в зависимости $\Phi(\omega)$. При $\omega \rightarrow 0$ $x \rightarrow 1$; при $2 < \omega < 3$ $x \rightarrow 0$.

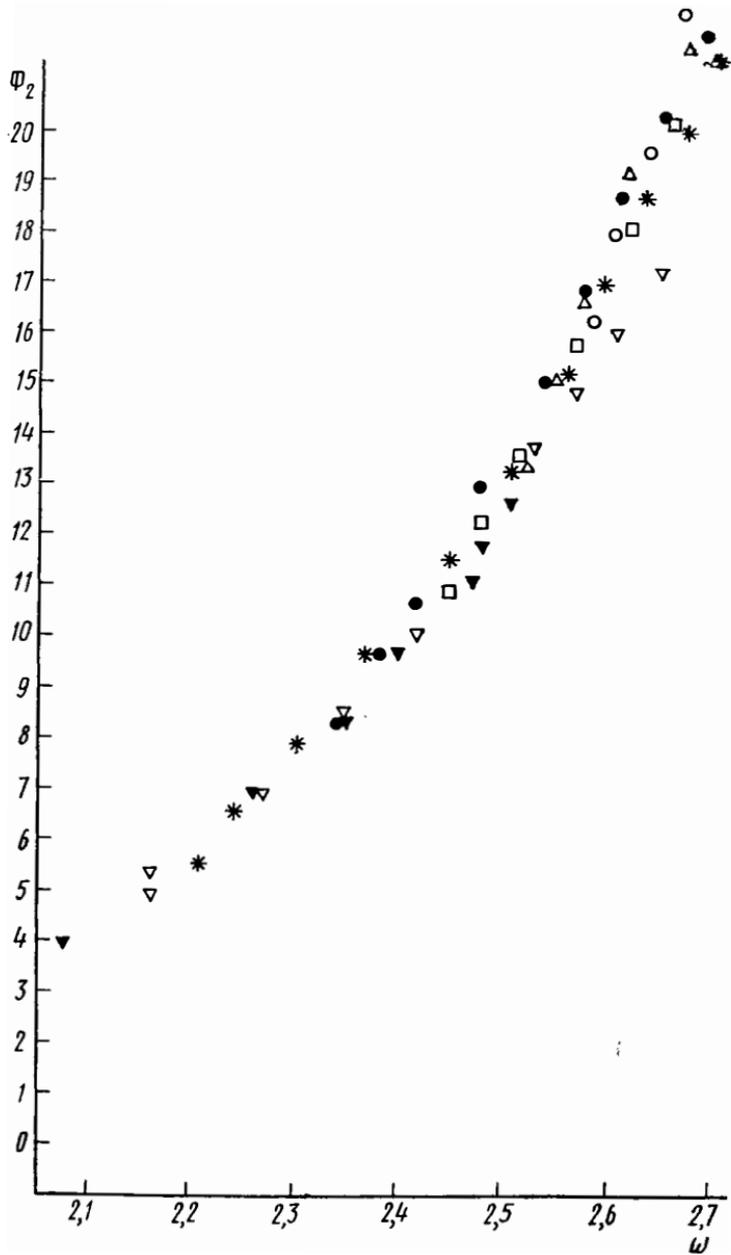


Рис. 8.7. — Функция Φ_2 (обозначения как на рис. 8.6)

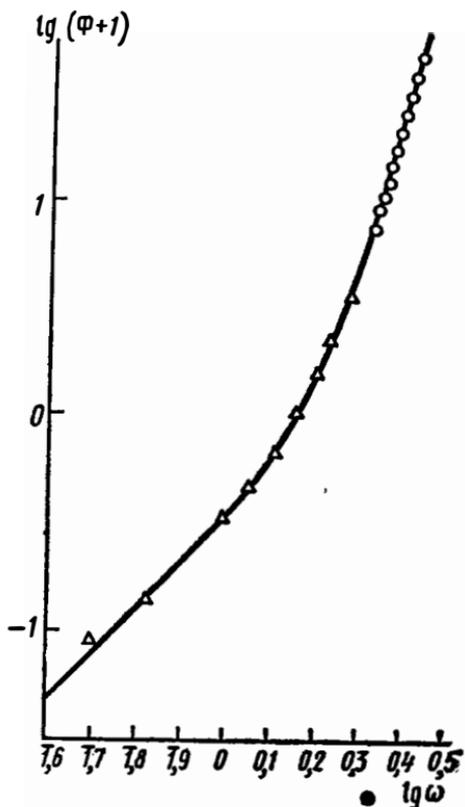


Рис. 8.8. — Функция $\Phi+1$

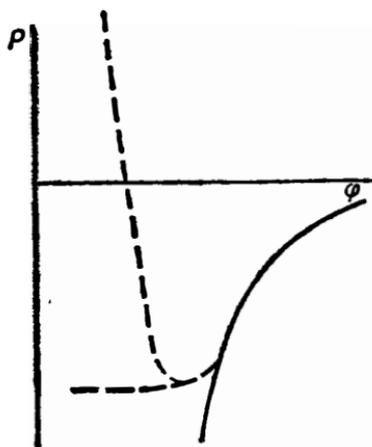


Рис. 8.9. — Схематическое изображение поведения нулевой изотермы

Дальнейший прогресс в описании уравнения состояния, пригодного для широкой области, связан с возможностью уточнения функции $x(\omega)$, «стыкующей» асимптотические уравнения состояния для сжатого газа и плотной жидкости. После расшифровки функции x формулы (8.19) и (8.20) дадут единое дифференциальное уравнение состояния.

Из общих соображений величину x следует считать функцией не только ω , но и z :

$$x = x(\omega, z). \quad (8.21)$$

Информацию об этой функции следует искать в экспериментальных данных, не забывая и условий, накладываемых существованием критической точки. При этом, возможно, потребуется

некоторое уточнение самой функции Φ , в частности учет температурной зависимости члена при ω^2 , отражающей температурную зависимость третьего вириального коэффициента.

Другой подход к анализу уравнения состояния связан с интегрированием функций Φ_1 и Φ_2 , т. е. с рассмотрением предельных случаев общей зависимости. Согласно (7.24) для больших плотностей

$$z = z_1(\omega) + \frac{C_1(\tau)}{\omega}. \quad (8.22)$$

Интегрирование функции Φ_2 дает

$$z = z_2(\omega) + \omega C_2(\tau). \quad (8.23)$$

Здесь обращает на себя внимание существенно различный характер зависимости члена, содержащего τ , от плотности.

Рассмотрим для сравнения уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$z = \frac{1}{1 - b\omega} - \frac{a\omega}{RT}. \quad (8.24)$$

Для этого уравнения мы имеем дело с зависимостью типа (8.23). Уравнение Клаузиуса приводится к виду

$$z = \frac{1}{1 - b\omega} - \frac{a\omega}{(1 + \omega c)^2 RT}. \quad (8.25)$$

Для малых значений ω мы получаем здесь формулу типа (8.23), для достаточно больших — (8.22). Второй член в (8.25) можно использовать в качестве интерполирующего для построения общей формулы $z = z(\omega, \tau)$. (Фактически это эквивалентно выбору вполне определенной функции $x(\omega)$ в (8.20). Возможен и другой способ подбора второго члена в (8.22), (8.23).

Из (8.24) и (8.25) следуют формулы для нулевой изотермы

$$p = -a\omega^2; \quad (8.26)$$

$$p = -\frac{a\omega^2}{(1 + \omega c)^2}. \quad (8.27)$$

Вид этих изотерм изображен на рис. 8.9 в функции $\varphi = 1/\omega$. Первая кривая изображена сплошной линией, вторая — пунктиром.

При рассмотрении этих кривых возникает вопрос, не являются ли они аппроксимациями более общей зависимости, изображенной на рис. 8.9 мелким пунктиром. Ведь именно такой характер имеют кривые «холодного давления» твердых тел при сверхвысоких давлениях. Эта кривая является естественным отображением характера межмолекулярного потенциала. Для жидкостей мы обычно имеем дело с такими давлениями, когда проявляет себя лишь правая ветвь этой кривой. В принципе учет более реальной

зависимости $p_0(\varphi)$ должен способствовать улучшению аппроксимации вторых членов в формулах для z .

Подведем некоторые итоги, рассмотрим задачи и перспективы дальнейшей работы.

Результаты рассмотрения вопроса о виде термического уравнения состояния, изложенные выше, дают основание считать, что форму зависимости

$$z = z(\varphi, \tau, A) \quad (8.28)$$

следует считать более предпочтительной в сравнении с (8.2). Семейство кривых (8.28) обладает большей регулярностью, слабее зависит от A . Табулирование этой функции для возможно более широкого диапазона изменений ω , τ и A является одной из важных задач. Ради этого целесообразно использовать лучшие из существующих экспериментальных данных и организовать постановку новых прецизионных экспериментальных исследований в возможно более широком диапазоне состояний с охватом критической области не только ради нее самой, но и ради критических параметров. В числе объектов исследования должны быть инертные газы (Ar, Kr, Xe) — правый край шкалы A , тяжелые неразветвленные углеводороды — левый край, разнообразные углеводороды и их галоидопроизводные — середина. Целесообразно привлечь сведения о свойствах фреонов, которые так или иначе подвергаются детальному изучению в связи с их практическим использованием. Данные для полярных фреонов интересны, кроме того, и с точки зрения поисков возможной (слабой) роли дипольного момента (для этого, конечно, нужны прецизионные данные).

Уравнение (8.28) имеет один, не очень существенный, но заметный недостаток: при расчете изотерм трудно получить данные для заданного значения давления. Приходится задаваться значениями плотности и уже для них получать соответствующие значения давления. Этот недостаток легко устранить, перестроив функцию (8.28) в виде зависимости

$$\omega = F(z, \tau, A) = F\left(\frac{pV_{кр}}{RT}, \tau, A\right). \quad (8.29)$$

В такой форме плотность ω определяется для наперед заданного давления.

Изложенная программа работы над составлением термического уравнения состояния позволит упростить, уточнить и улучшить методику определения $p-v-T$ -соотношений, расширить диапазон расчетов. Возможности реализации этой программы будут ограничиваться только одним — точностью критических параметров, использованных для образования ω и τ . С точки зрения общих соображений о возможности исключения критических параметров на основе минимальной исходной информации, изложенных в § 4, такой путь не представляется оптимальным.

Реализовать программу построения термического уравнения состояния без апелляции к критическим параметрам можно для области $\tau < 1$. Здесь в качестве параметров приведения удобно взять значения p и v на линии насыщения, рассматривать эти величины в качестве опорных параметров. Термическое уравнение состояния при этом можно представить в виде

$$\frac{v}{v_0} = \Phi \left(\frac{p}{p_0}, \frac{p_0 v_0}{RT}, A \right) \quad (8.30)$$

или

$$\frac{v}{v_0} = \Phi \left(\frac{pv_0}{RT}, \frac{p_0 v_0}{RT}, A \right). \quad (8.31)$$

Индекс «0» относится к линии насыщения. Соотношения в форме (8.30) и (8.31) могут быть найдены и изучены со значительно большей точностью, нежели уравнения состояния типа (8.2) и (8.29). Детальное изучение таких зависимостей представляется одной из важных задач.

Привлекательно было бы суметь построить аналогичные зависимости и в области $\tau > 1$, выше бинодали. Сделать это непосредственно нельзя, поскольку значения v_0 и p_0 не определены для температур выше критической. Можно, однако, предложить следующий прием: строить уравнения типа (8.30) и (8.31), используя для p_0 и v_0 значения на линии насыщения для $T^x = T/\xi$, где $\xi = 2, 4, \dots$, и т. д. (или иные, заранее выбранные значения). Этим приемом «куски» поверхности $p - v - T$ отображаются на область с $\tau < 1$. Есть все основания рекомендовать испытать этот метод.

§ 9. Теплоемкость, отношение c_p/c_v , параметр Грюнайзена жидкостей

Вопрос о подобии калорических свойств, и в частности теплоемкости, относится к числу наименее изученных. Известна формулировка расширенного закона соответственных состояний [12], [14], согласно которому можно говорить о подобии разности термодинамических функций вещества в данном состоянии и в состоянии идеального газа. Вещества, удовлетворяющие термическому закону соответственных состояний, должны иметь одинаковые избыточные (конфигурационные) функции, откуда следует и соответствующее однопараметрическое обобщение для класса нормальных веществ. С формальной точки зрения расширенный закон соответственных состояний является непосредственным следствием обычного, термического закона соответственных состояний, поскольку есть возможность провести чисто термодинамическое вычисление избыточных функций из термических данных. Необходимо, однако, иметь в виду эмпирический характер заключений о прояв-

лении подобия. Мы должны говорить о выполнении закона соответственных состояний с заданной точностью или с точностью до погрешностей экспериментов. При этом не исключена такая ситуация, когда приведенное термическое уравнение состояний для группы веществ будет практически одинаковым, и в том случае, когда рассмотрение связи безразмерных производных соответствующих величин, найденных с помощью других экспериментальных средств, обнаружит определенные различия. Таким образом, справедливость расширенного закона соответственных состояний не является очевидной априори, проявление термодинамического подобия калорических свойств должно быть предметом специального исследования. Более или менее выяснен этот вопрос для случая разности энтальпий сосуществующих фаз, для теплоты испарения (см. § 6). Для класса нормальных веществ семейство безразмерных кривых, описывающих температурную зависимость теплоты испарения, является однопараметрическим, «управляется» тем же самым определяющим критерием термодинамического подобия, который фигурирует в термическом уравнении соответственных состояний.

Теплоемкость жидкостей связана со вторыми производными термических величин и степень выполнимости соотношений подобия для нее должна быть подвергнута анализу на основе имеющегося эмпирического материала. Такой анализ весьма желателен еще и потому, что соображения физического характера заставляют думать, что теплоемкость жидкостей с молекулами разного типа симметрии должна принципиально различаться. Так, для компактных молекул, имеющих ось симметрии и способных свободно вращаться в жидкости, теплоемкость при прочих равных условиях должна быть меньше, чем теплоемкость более сложных молекул, вращение которых заторможено стерическими факторами, и должна проявляться степень свободы, соответствующая потенциальной энергии поворотных движений. Исходя из вышеизложенного, мы предприняли анализ поведения теплоемкости жидкостей на основе имеющихся экспериментальных данных [39, 65, 101, 299, 315, 322, 323] и соображений теории подобия. В соответствии со смыслом расширенного закона соответственных состояний изучению подлежит так называемая конфигурационная теплоемкость, т. е. разность между теплоемкостью жидкости и теплоемкостью газа при той же температуре. Последняя величина учитывает вклад за счет внутренних степеней свободы и кинетическую энергию поступательного и вращательного движений. В соответствии с этим конфигурационная теплоемкость определяется энергией межмолекулярных взаимодействий и именно как таковая может обнаруживать проявления подобия.

На рис. 9.1 приведены значения мольной конфигурационной теплоемкости ΔC_p на линии насыщения в зависимости от приведенной температуры τ для веществ, изученных в достаточно большом диапазоне температур. При рассмотрении этого рисунка необхо-

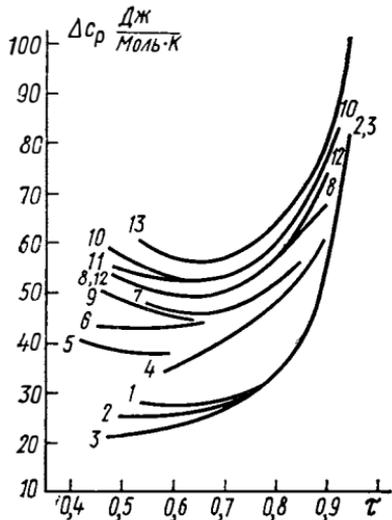


Рис. 9.1. — Зависимость конфигурационной теплоемкости ΔC_p от приведенной температуры для разных веществ.

1 — инертные газы, 2 — азот, 3 — кислород, 4 — фреон-13, 5 — бромистый метил, 6 — изобутан, 7 — фреон-22, 8 — бензол, 9 — изопентан, 10 — этилбензол, 11 — о-ксилол, 12 — толуол, 13 — гептан

димо учитывать, что точность значений C_p , к сожалению, не всегда достаточно велика. Даже для таких, казалось бы, хорошо изученных веществ, как инертные газы, разные рекомендации отличаются на 16% [323]. С учетом этого можно говорить, что кривые на рис. 9.1 образуют более или менее регулярное семейство кривых, значительно отличающихся друг от друга. Обращает на себя внимание немонотонный, с минимумом, характер температурной зависимости конфигурационной теплоемкости для многих веществ. Крутой подъем кривых в правой части рисунка связан с особенностями поведения теплоемкости в окрестности критической точки.

Экспериментальные данные по теплоемкости C_v очень малочисленны и поэтому для анализа поведения этой величины необходимо прибегать к помощи отношения c_p/c_v .

Из термодинамики известно соотношение

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T \alpha^2 u^2}{c_p}, \quad (9.1)$$

где u — скорость звука, а

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p, \quad (9.2)$$

термический коэффициент расширения.

С другой стороны, согласно формуле (7.48) для нормальных органических жидкостей

$$\alpha^2 u^2 T = \frac{2,6^2 R}{M}. \quad (9.3)$$

Комбинация (9.2) и (9.1) дает простую формулу для определения отношения теплоемкостей:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2,6^2 R}{M c_p}. \quad (9.4)$$

Если c_p выражена в кал/г, то

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{13,5}{M c_p}. \quad (9.5)$$

Результаты проверки этой формулы даны в табл. 9.1, где сопоставлены расчеты по (9.5) со значениями, полученными с помощью (7.43) из данных по сжимаемости (взяты из [76]), или в остальных случаях с результатами определения по формуле (9.1). Все данные при температуре 20°.

Таблица 9.1

| Вещество | c_p/c_v | |
|--------------------------|-------------------|----------|
| | по (7.43) и (9.1) | по (9.5) |
| Пентан | 1,34 | 1,35 |
| Изопентан | 1,38 | 1,37 |
| Гексан | 1,29 | 1,30 |
| Гептан | 1,29 | 1,26 |
| Октан | 1,26 | 1,23 |
| Изооктан | 1,24 | 1,24 |
| Бензол | 1,44 | 1,43 |
| Толуол | 1,36 | 1,37 |
| o-ксилол | 1,29 | 1,32 |
| m-ксилол | 1,32 | 1,33 |
| Этилбензол | 1,31 | 1,32 |
| Четыреххлористый углерод | 1,44 | 1,44 |
| Хлороформ | 1,48 | 1,49 |
| Бромистый этил | 1,53 | 1,58 |
| Хлорбензол | 1,35 | 1,39 |
| Бромбензол | 1,40 | 1,37 |
| Диэтиловый эфир | 1,33 | 1,33 |
| Этилформиат | 1,40 | 1,36 |
| Мегилацетат | 1,36 | 1,38 |
| Этилацетат | 1,32 | 1,34 |

Среднеквадратичное отклонение расчетов по (9.5) от цифр в первой колонке таблицы составляет 1,8%, максимальное отклонение не превосходит 3,5%.

Формула (9.5) передает и температурную зависимость γ при τ до 0,7. В качестве примера приводим табл. 9.2, где проведено сопоставление расчетов по (9.5) с результатами термодинамических вычислений этой величины для толуола из [324].

При анализе данных по теплоемкости c_v мы во многих случаях использовали расчеты по формуле (9.5). Результаты, полученные для зависимости ΔC_v от приведенной температуры τ , изображены на рис. 9.2. Наблюдаемая здесь картина качественно сходна с та-

| t° | -90 | -80 | -70 | -60 | -50 | -40 | -30 | -20 | -10 | 0 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| γ (9,5) | 1,45 | 1,44 | 1,43 | 1,42 | 1,41 | 1,40 | 1,39 | 1,38 | 1,37 | 1,37 |
| γ [324] | 1,42 | 1,42 | 1,41 | 1,41 | 1,40 | 1,40 | 1,39 | 1,38 | 1,38 | 1,38 |
| t° | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| γ (9,5) | 1,36 | 1,35 | 1,35 | 1,34 | 1,34 | 1,33 | 1,33 | 1,33 | 1,32 | 1,32 |
| γ [324] | 1,37 | 1,36 | 1,36 | 1,35 | 1,35 | 1,34 | 1,33 | 1,33 | 1,32 | 1,31 |

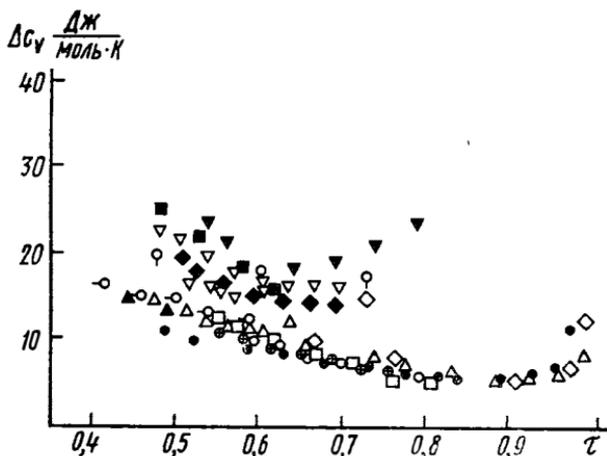


Рис. 9.2. — Зависимость конфигурационной теплоемкости ΔC_v от приведенной температуры.

○ — Ag, □ — Kr, ⊕ — Xe, ● — метан, ▲ — изобутан, ▽ — пентан, ■ — бензол, ◆ — толуол, ▼ — гептан, —○— бромистый метил, ♀ — фреон 21, ◇ — F₂, △ — O₂

ковой для ΔC_p : имеется более или менее регулярное семейство немонотонных кривых. Расслоение кривых на рис. 9.1 и 9.2 естественно сопоставить с ролью определяющего критерия подобия A . Для выявления этой зависимости мы рассмотрели значения ΔC_p и ΔC_v при фиксированном значении приведенной температуры $\tau = 0,55$, вблизи которой сосредоточено большинство данных (в том числе и одиночных значений, не изображенных на рис. 9.1 и 9.2). Зависимости ΔC_p ($\tau = 0,55$) и ΔC_v ($\tau = 0,55$) от логарифма параметра A изображены на рис. 9.3 и 9.4. На этих рисунках выделены

вещества со сферическими симметричными молекулами (сплошные кружки) и с осесимметричными молекулами (треугольники). Выводы, следующие из рис. 9.3 и 9.4, таковы: налицо заметная зависимость конфигурационной теплоемкости от величины определяющего критерия; разброс точек на рисунках характеризует скорее качество соответствующего экспериментального материала, чем нарушение однозначности такой зависимости. Мы склонны видеть здесь именно зависимость, а не корреляцию еще и по той причине, что заметного обособления веществ с молекулами разной симметрии не наблюдается. Мы полагаем поэтому, что анализ имеющегося материала дает основание говорить о выполнении расширенного закона соответственных состояний для теплоемкости в изложенном смысле. В то же время ясно, что в дальнейшем было бы весьма желательно вернуться к этому вопросу на основе анализа более высококачественного экспериментального материала. С этой точки зрения представляется очень важным проведение прецизионных исследований теплоемкости большого числа веществ в широком диапазоне состояний.

Рассмотрим далее ряд следствий из установленных фактов. Нахождение вида функций

$$\Delta C_p(\tau, A) \text{ и } \Delta C_v(\tau, A) \quad (9.6)$$

позволяет использовать их как средство апробирования и уточнения соотношений для теплот испарения l и давления насыщенных паров на основе термодинамической формулы

$$C_p^* - C_p^r = \frac{l}{T} - \frac{dl}{dT} - l \frac{d \ln(V_r - V_{ж})}{dT}. \quad (9.7)$$

Для относительно малых значений давления паров, когда можно использовать уравнение состояния идеального газа, эта формула сводится к более простой:

$$\Delta C_p = - \frac{dl}{dT}. \quad (9.8)$$

(Можно убедиться, что отличие формулы (9.8) от (9.7) лежит за пределами процента при $\tau \lesssim 0,7$.) В том же приближении из (9.8) и соотношения Клаузиуса — Клайперона следует

$$\frac{\Delta C_p}{R} = - \frac{d}{dT} T^2 \frac{d \ln p}{dT} = - \frac{1}{T^2} \left(d \frac{1}{T} \right)^2. \quad (9.9)$$

Использование формулы (9.8) дает возможность проверить качество аппроксимаций $l(T)$ по их производным. Так, например, можно выяснить, что метод расчета энтропии испарения по Питцеру и др. [22] на основе таблиц, составленных в функции приведенной температуры и определяющего критерия, не дают верного знака температурной зависимости $\Delta C_p(T)$. Обратный знак температурной зависимости дают и таблицы теплот испарения углеводов в [65].

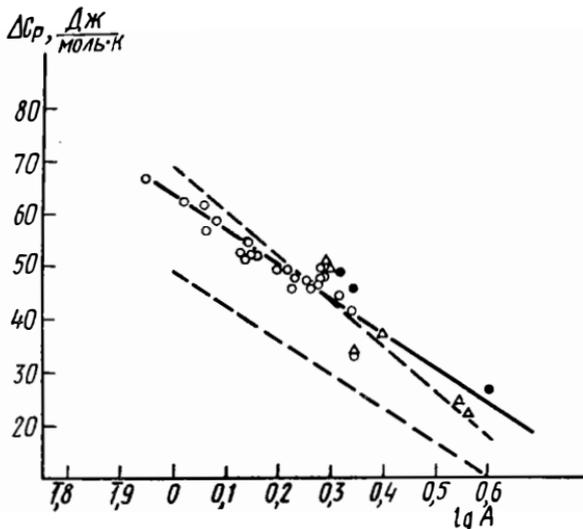


Рис. 9.3. — Зависимость конфигурационной теплоемкости ΔC_p при $\tau=0,55$ от логарифма определяющего критерия термодинамического подобия

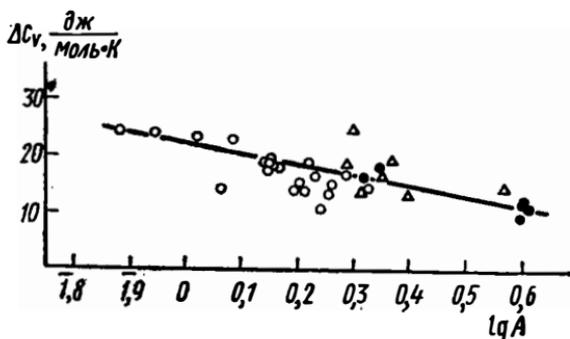


Рис. 9.4. — Зависимость конфигурационной теплоемкости ΔC_v при $\tau=0,55$ от логарифма определяющего критерия

В качестве примера использования соотношения (9.9) на рис. 9.3 пунктиром изображены результаты расчета, проведенного для формулы Риделя (2.14) (нижняя пунктирная кривая). Можно видеть, что формула Риделя хорошо передает зависимость от определяющего критерия и хуже — абсолютные значения ΔC_p . Верхняя пунктирная кривая передает результаты расчета по формуле (5.19). Из рисунка видно, что эта формула также передает зависимость ΔC_p от A и, при данном τ , — абсолютные значения конфигурационной теплоемкости.

Второе следствие из найденного вида функций (9.6): возможность производить расчеты конфигурационной теплоемкости на

линии насыщения по известным значениям критической температуры и параметра A . Эти величины, в свою очередь, могут быть найдены с помощью методов, описанных в § 5 и 6. Значение конфигурационной теплоемкости вместе с расчетами теплоемкости в идеально газовом состоянии C^0 по одному из известных приближенных методов [64] позволяют определить полную теплоемкость жидкости на линии насыщения. Для перехода к значениям теплоемкости при произвольных значениях давления можно использовать известные термодинамические соотношения или закономерность, найденную в работе [325]: однозначность связи относительных изменений теплоемкости на изотермах с относительным изменением плотности; изменение плотности, в свою очередь, может быть вычислено на основе методов, описанных в § 7. В целом изложенное образует схему эмпирического расчета теплоемкости жидкостей на основе теории термодинамического подобия. Для конкретизации предлагаемых методов мы приводим таблицы 9.3 и 9.4, аппроксимирующие зависимость $\Delta C_p(\tau, A)$ и $\Delta C_v(\tau, A)$.

Таблица 9.3

ΔC_p , Дж/моль·К

| $\tau \backslash \lg A$ | -0,2 | -0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
|-------------------------|---------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,5 | 82, (5) | 75 | 67, (5) | 60 | 52, (5) | 45 | 38 | 30, (5) | 23, (5) |
| 0,55 | | 70 | 63, (5) | 57, (5) | 50, (5) | 44, (5) | 37, (5) | 30 | 23, (5) |
| 0,6 | | | 60, (5) | 56 | 50, (5) | 44, (5) | 37, (5) | 29 | 23, (5) |
| 0,65 | | | 60 | 55, (5) | 50, (5) | 45 | 37, (5) | 30 | 24 |
| 0,7 | | | 61, (5) | 56, (5) | 52 | 45, (5) | 38, (5) | 31, (5) | 25 |
| 0,75 | | | | 59 | 54 | 47, (5) | 40, (5) | 33, (5) | 27, (5) |
| 0,8 | | | | 62, (5) | 57 | 50, (5) | 44 | 38 | 32, (5) |
| 0,85 | | | | 69 | 63 | 57 | 51 | 45 | 40 |
| 0,9 | | | | 79 | 75 | 69, (5) | 63 | 56, (5) | 52, (5) |

Таблица 9.4

ΔC_v , Дж/моль·К

| $\tau \backslash \lg A$ | -0,1 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
|-------------------------|---------|----|---------|-----|-----|-----|--------|---------|
| 0,5 | 26, (5) | 24 | 21, (5) | 19 | 17 | 15 | 13 | 11, (5) |
| 0,55 | 25, (5) | 23 | 20, (5) | 18 | 16 | 14 | 12 | 10, (5) |
| 0,6 | 24, (5) | 22 | 19, (5) | 17 | 15 | 13 | 11 | 9, (5) |
| 0,65 | | 21 | 18, (5) | 16 | 14 | 12 | 10 | 8, (5) |
| 0,7 | | 20 | 17, (5) | 15 | 13 | 11 | 9, (5) | 8 |

Сформулируем схемы расчетов.

Определяются: теплоемкости C_p и C_v жидкости на линии насыщения в дополнение к комплексу термических свойств.

Исходные данные: p_1 при температуре t_1 , q при температуре t_1 , $t_{кип}$, M .

Метод расчета: по табл. 9.3 и 9.4.

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и A находятся методом {7}; по табл. 9.3 и 9.4 определяются ΔC_p и ΔC_v ; значения C_p^0 находятся одним из методов, описанных в [64].

{31}

В качестве примера расчетов рассматриваем 8. Результаты расчетов в сопоставлении с экспериментальными данными представлены в табл. 9.5. Там же проведено сопоставление найденных отношений c_p/c_v с результатами расчетов по формуле (9.5).

Определяются: теплоемкости C_p и C_v жидкости на линии насыщения в дополнение к комплексу термических свойств.

Исходные данные: q_1 при t_1 , q_2 при t_2 , p при t_3 , M .

Метод расчета: по табл. 9.3 и 9.4.

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и A находятся методом {17}; по табл. 9.3 и 9.4 определяются ΔC_p и ΔC_v ; значения C_p^0 находятся одним из методов в [64], полные теплоемкости — по (9.6).

{32}

Результаты расчетов для примера 8 — в той же табл. 9.5.

Таблица 9.5

| t° | C_p , Дж/моль·К {31}, {32} | C_p , Дж/моль·К [101] | C_v , Дж/моль·К {31}, {32} | c_p/c_v {31}, {32} | c_p/c_v (9,5) | c_p/c_v [324] |
|-----------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| 0 | 185 | 183 | 142 | 1,30 | 1,30 | 1,29 |
| 10 | 188 | 186 | 146 | 1,29 | 1,30 | 1,29 |
| 20 | 192 | 189 | 150 | 1,28 | 1,29 | 1,29 |
| 30 | 196 | | 153 | 1,28 | 1,29 | 1,29 |
| 40 | 199 | | 156 | 1,28 | 1,28 | |
| 50 | 203 | | 160 | 1,27 | 1,28 | |
| 60 | 207 | | 163 | 1,27 | 1,27 | |
| 70 | 211 | | 166 | 1,27 | 1,27 | |
| 80 | 215 | | 169 | 1,27 | 1,26 | |
| 90 | 219 | | | | | |
| 100 | 224 | | | | | |
| 110 | 228 | | | | | |
| 120 | 233 | | | | | |
| 130 | 238 | | | | | |
| 140 | 243 | | | | | |
| 150 | 249 | | | | | |
| 160 | 254 | | | | | |
| 170 | 263 | | | | | |
| 180 | 273 | | | | | |

Стоит сравнить предложенные методы расчета с имеющимися в литературе. Анализ и сравнение существующих методов содержится в монографии [64]. Аддитивно групповой метод Джонсона и Хуанга позволяет оценивать теплоемкость лишь при 20°; погрешность расчетов даже для углеводородов достигает иной раз 20%, для фторсодержащих соединений метод непригоден. Структурный

метод Сакиадиса и Коатеса предназначен только для углеводородов с числом углеродных атомов >5 и только для приведенных температур $<0,6$. Метод Ватсона—Собела представляет собой способ чисто термодинамического расчета конфигурационной теплоемкости из сведений о теплоте испарения, энтальпии реального газа, давлении и плотности насыщенных паров; соответствующие зависимости аппроксимированы рядом эмпирических соотношений. Для расчетов требуется знание следующих параметров: критической температуры, критического давления, критического объема, температуры кипения; в [64] указывается также, что для хороших количественных результатов необходимо использовать не расчетные формулы для давления паров, а конкретные экспериментальные данные. Метод применим только для $\tau > 0,7$ и приспособлен для расчетов не теплоемкости C_p , а теплоемкости жидкой фазы по линии насыщения. Второй метод Сакиадиса и Коатеса представляет собой, по сути дела, способ расчета конфигурационной теплоемкости ΔC_v , которая определяется в приближении равномерного распределения энергии по степеням свободы, что не позволяет учесть зависимость C_v от температуры. Как отмечено в [64], при температурах выше температур кипения этот метод дает средние погрешности, превышающие 7%, а для хлорсодержащих веществ — вообще непригодные результаты.

Изложенное дает нам основание указать, что предлагаемые методы расчета выгодно отличаются от известных простотой, общностью и точностью.

Особого изучения требует вопрос о теплоемкости жидких металлов. В монографиях [128, 129] мы на основании литературных данных и нового экспериментального материала смогли выяснить, что теплоемкость жидких металлов, как правило, слабо меняется с температурой, а величина $C_p = M c_p$ (теплоемкость на 1 г · атом) вблизи температуры кристаллизации для разных металлов составляет $7,5 \pm 0,5 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}}$ (см. также [130]). Малое различие в

значениях C_p является проявлением термодинамического подобия. Исключение из этого правила составляют металлы 6—8 групп периодической системы и редкоземельные элементы [131—132], где заметна значительная роль электронов внутренних оболочек. У остальных жидких металлов вклад электронов в теплоемкость сравнительно невелик, но в принципе должен приниматься во внимание и он. С учетом этого более разумным является рассмотрение «конфигурационной теплоемкости» $\Delta C_v = C_v - C_v^e - \frac{3}{2} RT$ (C_v^e — электронная компонента теплоемкости). Поведение ΔC_v было предметом изучения в работе Чепмена [134], рассматривавшего зависимость величины $\Delta C_v \frac{v}{v^*}$ от приведенной температуры T/T^* , где v^* — куб характеристического расстояния между молекулами в кристалле при экстраполяции к температуре абсолютного

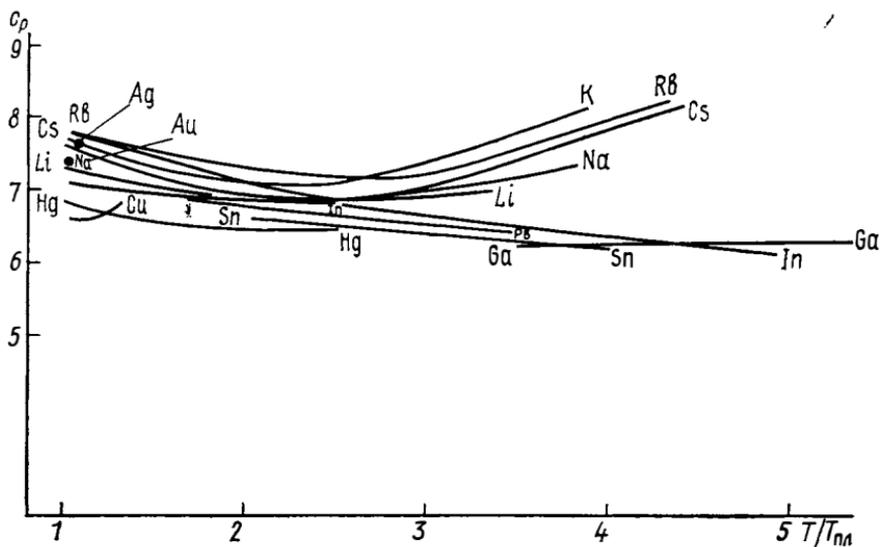


Рис. 9.5. — Температурная зависимость теплоемкости жидких металлов

нуля, T^* — характеристическая температура, определяемая величиной энергии активации вязкого течения. В [129] мы показали, что рассмотрение подобия в таких переменных не имеет заметных преимуществ в сравнении с рассмотрением подобия C_p в функции $T/T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления.

Приведем некоторый иллюстративный материал. На рис. 9.5 изображены кривые зависимости $C_p(T/T_{пл})$ для металлов, изученных в наиболее широком диапазоне температур. Для щелочных металлов использованы данные из монографии [68], для ртути — из [117], для индия — из работ [133, 135], для олова и свинца — из [133, 136].

В табл. 9.6 мы приводим сводку данных для теплоемкости жидких металлов вблизи температуры кристаллизации.

При анализе данных из этой таблицы обращает на себя внимание тот факт, что во всех случаях, когда теплоемкость вблизи температуры кристаллизации превышает 8 кал/г·атом·град, величина электронной теплоемкости $C^э = \gamma T_{пл}$ оказывается также значительно большей, чем обычно (выше 0,8 кал/г·атом·град). Более того, можно увидеть даже определенную, хотя и не очень четкую, корреляцию между величинами C_p и $C^э$. Так, например, максимальным значениям теплоемкости у Sc и Mn вблизи 11 кал/г·атом·град соответствуют и максимальные значения $C^э \sim 5$ кал/г·атом·град. Этот факт подтверждает сделанный выше вывод о том, что увеличение теплоемкости C_p по сравнению со «стандартным» значением 7,5 кал/г·атом·град обусловлено ролью электронной теплоемкости. Говорить здесь об определенной количественной зависимости, од-

| Металл | C_p | Литература | Металл | C_p | Литература |
|--------|------------------------------|--|--------|-------|------------|
| Li | 7,26 | [68] | Zn | 7,85 | [140] |
| Na | 7,61 | [68] | Cd | 7,1 | [140] |
| K | 7,68 | [68] | Hg | 6,81 | [117] |
| Pb | 7,74 | [68] | | | |
| Cs | 7,78 | [68] | | | |
| | | | Al | 7,0 | [140] |
| | | | Ga | 6,6 | [141] |
| | | | In | 7,05 | [135] |
| | | | Te | 7,5 | [140] |
| Cu | 6,6 (5) 8,0 7,7 8,2 | [129, 131, 137] [302] [138] [308] | | | |
| Ag | 7,7 | [138] | Sc | 10,6 | [139] |
| Au | 7,6 | [138] | Y | 10,3 | [142] |
| | | | La | 8,2 | [142] |
| | | | | 8,4 | [139] |
| Be | 7,0 | [139] | | 11,4 | [136] |
| Mg | 7,7 | [140] | Ce | 9,4 | [132, 143] |
| Ca | 7,4 | [139] | Pr | 9,0 | [136] |
| Ba | 7,3 | [139] | | 10,3 | [139, 142] |
| | | | | | |
| Ti | 8,0 | [139] | Nd | 11,6 | [132] |
| | | | Sm | 11,2 | [143] |
| | | | Eu | 9,1 | [139, 142] |
| Sb | 8,1 | [129, 131] | Gd | 8,9 | [139] |
| Bi | 7,1 7,3 | [140] [144] | Tb | 11,1 | [139] |
| | | | Dy | 11,9 | [139] |
| | | | Er | 9,3 | [139] |
| V | 9,5 | [139] | Yb | 8,8 | [142] |
| Nb | 9,7 | [308] | Tu | 9,9 | [139] |
| | | | U | 11,6 | [302] |
| Cr | 9,4 | [139] | | | |
| Mo | 8,7 | [308] | Mn | 11,0 | [139] |
| | | | | | |
| Ge | 7,6 | [129, 131] | Fe | 10 | [145] |
| Sn | 7,2 | [129] | Co | 9,7 | [145] |
| Pb | 7,3 | [129] | | 11,6 | [146] |
| | | | | 9,3 | [145] |
| | | | Ru | 11,3 | [314] |
| | | | Pd | 9,2 | [146] |

нако, едва ли будет правильно, так как значения C^a определяются из низкотемпературных измерений в твердой фазе и вопрос о возможности количественной экстраполяции этих величин для случая жидких металлов является дискуссионным. К тому же не следует забывать, что экспериментальный материал, относящийся к теплоемкости жидких тугоплавких металлов, трудно считать абсолютно достоверным.

Рассмотрение поведения $C'_v = C_v - C^a_v$, как уже отмечено, не имеет важных преимуществ в сравнении с анализом величин C_p .

Малое количество данных по скорости звука не дает возможности получить данные для C_v большинства элементов, значения C_v известны с большой долей неопределенности (не говоря уже о дискуссионности вопроса о правомочности использования сведений об электронной теплоемкости твердых металлов для описания теплоемкости расплавов). Кривые зависимости C_v от $T/T_{пл}$ для четырех наиболее изученных жидких металлов изображены на рис. 9.6. Здесь обращает на себя внимание близость значений C_v вблизи температуры плавления к величине 6 кал/г·атом·град. Получается, что вблизи температуры кристаллизации для жидких металлов сравнительно хорошо выполняется закон Дюлонга и Пти. Физические причины этого были подвергнуты анализу в нашей работе [147]. Там было показано, что закон Дюлонга и Пти можно получить как частный случай из общего выражения для внутренней энергии жидкостей, из формулы, связывающей внутреннюю энергию с потенциалом сил межмолекулярного взаимодействия и функцией радиального распределения частиц в жидкости. Для условий, характерных в области состояний, примыкающих к тройной точке, закон Дюлонга и Пти получается в достаточно общих предположениях о форме кривой потенциала взаимодействия и виде радиальной функции распределения. Этот вывод позволяет объяснить результаты, полученные в работе Эндо и Тамаки [148], проводивших расчеты теплоемкости жидкого натрия для двух различных потенциалов взаимодействия и получивших в обоих случаях сравнительно близкие результаты. С этих позиций подобие в поведении теплоемкости жидких металлов хотя и является проявлением термодинамического подобия, отнюдь не свидетельствует о том, что все жидкие металлы принадлежат к одной группе термодинамически подобных веществ. Здесь мы встречаемся с проявлением «вынужденного», вырожденного подобия.

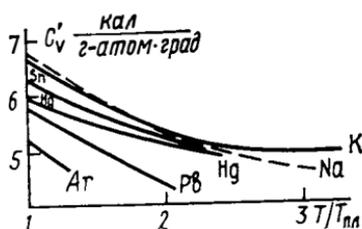


Рис. 9.6. — Зависимость C'_v от $T/T_{пл}$

С точки зрения вышеизложенного особый интерес представляет сравнение поведения C'_v жидких металлов с величиной C_v жидких инертных газов. На рис. 9.6 приведены данные для жидкого аргона [127]. Эти данные близки к таковым для группы жидких металлов, но лежат все же заметно ниже. В чем могут быть причины такого различия? Одна из причин — роль квантового параметра. Оценки в [127], однако, приводят к выводу, что этим обстоятельством может быть объяснена лишь доля наблюдаемой разности. Другая причина — неудачный выбор приведенной температуры

$T/T_{пл}$, т. е. сравнение не при соответственных температурах. Наконец, не следует отбрасывать и иную возможность — непосредственное проявление различия в форме потенциалов межмолекулярного взаимодействия, которое в принципе не может не играть роли, хотя, как сказано выше, эта роль не является основной. Дальнейшее изучение этого вопроса представляется весьма желательным.

К вопросу о теплоемкости имеет отношение вопрос о поведении еще одного безразмерного комплекса, параметра Грюнайзена

$$\Gamma = \frac{\alpha u^2}{c_p}. \quad (9.10)$$

Параметр Грюнайзена (для жидкостей Γ в формуле (9.10) называют иногда псевдогрюнайзеновским параметром [149]) играет довольно большую роль в физике твердого тела. В дебаевской модели он определяется как производная от логарифма дебаевской температуры по логарифму удельного объема. Постоянство Γ определяет своеобразное уравнение состояния. Сама величина Γ по теории Ми выражается через параметры потенциала сил межмолекулярного взаимодействия.

В работе [147] мы рассмотрели поведение параметра Грюнайзена для жидких металлов. Анализ проведен для четырех металлов, для которых имелись достаточно достоверные экспериментальные данные в широком диапазоне температур. При этом было установлено, что величина Γ для каждого металла слабо зависит от температуры, но оказывается различной для разных металлов. **У натрия и калия** $\Gamma \sim 1,2$, у олова и свинца $2,2-2,4$. Параметр Грюнайзена тем самым можно рассматривать как один из определяющих критериев для жидких металлов. Из сказанного следует, в частности, что щелочные металлы, с одной стороны, и олово и свинец, с другой — не являются термодинамически подобными. Заметим для сравнения, что жидкие инертные газы Кг и Хе имеют вблизи точки плавления значения $\Gamma = 2,7$. Обращает на себя внимание и еще один факт — близость значений Γ в твердом и жидком состояниях (см. также [150]). Этот факт свидетельствует о сходстве уравнения состояния жидких и твердых металлов и является, по-видимому, проявлением одинакового характера межмолекулярных сил в обеих фазах.

§ 10. Термодинамические свойства ассоциированных жидкостей

В предыдущих параграфах мы касались в основном поведения так называемых нормальных, неассоциированных веществ. Они образуют большой (и больший) класс жидкостей, куда входят жидкости весьма разнообразной природы, но, конечно, далеко не исчерпывают всего многообразия веществ. Наряду с ними существуют и ассоциированные жидкости, отличительной особенностью которых является существование водородной связи — специфического взаимодействия, лежащего «между» ван-дер-ваальсовым взаимодействием у неассоциированных веществ и химической связью [151]. Особый, направленный, характер водородной связи приводит к тому, что многие свойства ассоциированных веществ

оказываются заметно отличными от таковых для нормальных. При изучении этих различий трудно обойтись без теории термодинамического подобия. Особенности поведения ассоциированных веществ должны наблюдаться более четко на фоне общих закономерностей, свойственных широкому классу нормальных веществ.

Один из наиболее прямых и естественных путей изучения поведения ассоциированных веществ основан на рассмотрении соотношения для давления насыщенных паров $\pi = \pi(\tau, A)$. Мы сделали это путем вычисления определяющего критерия A по известным $P_{кр}$, $T_{кр}$ и экспериментальным данным $\rho(T)$. В основу расчета была положена формула из нашей работы [60]. Кривые зависимости $A(T)$ для нормальных веществ при достаточно хорошем аппроксимирующем соотношении должны представлять собой прямые параллельные оси T . Наклон, искривление линий $A(T)$ — следствие ассоциации. Результаты анализа некоторых представителей класса ассоциированных жидкостей (спиртов, органических кислот и т. п.) изображены на рис. 10.1. По оси абсцисс отложена величина τ^{-1} , по оси ординат

$$\alpha = 0,592 - \lg A. \quad (10.1)$$

Обозначения кривых на рис. 10.1 следующие: 1 — уксусный ангидрид; 2 — изопропиловый спирт, 3 — масляная кислота, 4 — бутиловый спирт, 5 — изомасляная кислота, 6 — этиловый спирт, 7 — пропиловый спирт, 8 — метиловый спирт, 9 — уксусная кислота, 10 — фенол, 11 — анилин, 12 — диэтиламин, 13 — диметиламин, 14 — этиламин

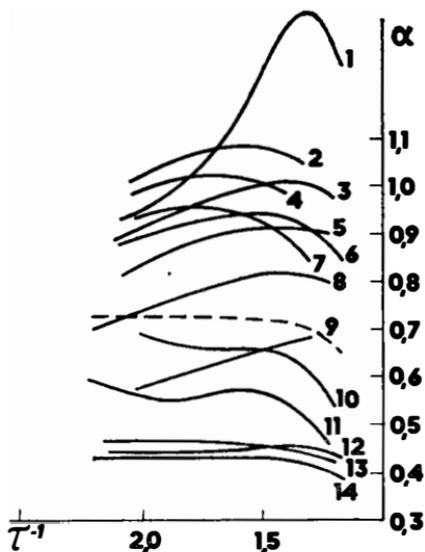


Рис. 10.1. — Температурная зависимость эффективных значений параметра α для ассоциированных жидкостей из данных о давлении насыщенных паров

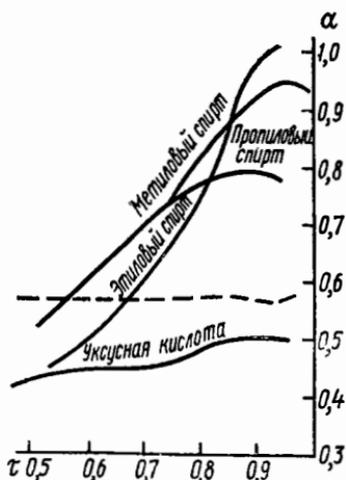


Рис. 10.2. — Температурная зависимость эффективных значений параметра α для ассоциированных жидкостей из данных о плотности

Основные выводы из анализарис. 10.1 таковы. Для ассоциированных веществ характерны относительно малые значения параметра A , такого порядка, как у длинных неразветвленных углеводородов; отличия от поведения одноатомных веществ тем самым очень велики. Свойства ассоциированных веществ нельзя характеризовать одним определенным значением критерия A , как в случае нормальных жидкостей. Исключение из этого положения составляют амины, которые ведут себя как нормальные жидкости. Поведение кривых $\alpha(T)$ в целом не обнаруживает общих закономерностей. Нет явных случаев, когда можно было бы считать, что ассоциация проявляет себя только в определенной области температур и ее роль полностью исчезает по мере приближения к критической точке. Нет оснований надеяться' описать поведение большой совокупности ассоциированных веществ одним дополнительным параметром, характеризующим что-то вроде «силы ассоциации». В то же время нельзя не обратить внимания на существование общих черт, свойственных группе спиртов и карбоновых кислот; увеличение α с ростом температуры с тенденцией к прохождению через экстремум.

Далее возникает вопрос, нельзя ли надеяться, что кривая $A(\tau)$ ($\alpha(T)$), найденная по данным о давлении паров, будучи индивидуальной для каждого ассоциированного вещества, может тем не менее описать поведение других свойств жидкости, например ортобарической плотности. Иными словами, ставится вопрос, однозначно ли характеризуется поведение ассоциированного вещества заданием одной функции $A(\tau)$? Для выяснения этого вопроса можно использовать процедуру определения функции $A(\tau)$, основываясь на известных зависимостях $\varphi_{ж}(\tau, A)$.

На рис. 10.2 мы приводим результаты определения величины α (см. формулу (10.1)) в зависимости от τ на основе формулы (6.2) для нескольких ассоциированных веществ. Для сравнения пунктиром изображены данные для октана. Сопоставление рис. 10.1 и 10.2 приводит к основному выводу, что эффективные зависимости $A(\tau)$ для одних и тех же веществ, полученные из разных свойств, отнюдь не являются одинаковыми. Практически это совершенно различные кривые, заметной корреляции между ними не наблюдается.

Еще одна попытка выявления регулярностей поведения ассоциированных жидкостей сделана нами на пути рассмотрения связи безразмерных комплексов, не содержащих параметров; рассмотрена зависимость величин

$$N = T \frac{d \lg p}{dT} \quad (10.2)$$

и $\xi = -\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$. Кривые $N = N(\xi)$ для нормальных веществ должны образовывать однопараметрическое семейство, определенное величиной параметра A . На рис. 10.3 приведены две кривые этого

семейства в переменных N и ζ^{-1} . Кривые получены дифференцированием функции (6.2) и формулы для давления паров из работы [60]. На том же рисунке изображены аналогичные кривые, найденные из экспериментальных данных для двух спиртов. Эти последние кривые, как видно, опять не «вписываются» в закономерности, свойственные нормальным жидкостям.

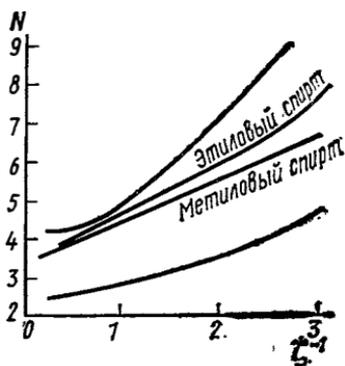


Рис. 10.3. — Зависимость $N(\zeta)$

§ 11. Термодинамические свойства твердых тел

Первое, на что приходится обращать внимание при обсуждении свойств твердых тел — это вопрос о типе соответствующей кристаллической решетки. Из общих физических соображений ясно, что тип решетки существенным образом определяет макроскопические свойства, да и сама решетка как таковая, вид кристаллографической симметрии, является важной характеристикой твердого тела.

При описании термодинамических свойств нормальных газов и жидкостей был важен один и только один безразмерный индивидуальный параметр — определяющий критерий A . Ясно, однако, что задание этого одного параметра не может предопределить тип кристаллографической симметрии, не может описать всего многообразия кристаллических форм. В твердом теле на сцену должен выступить новый (или новые) параметр, который в жидкой фазе был «замаскирован», не проявлял себя сколько-нибудь заметным образом. Сразу приведем иллюстрацию. На рис. 11.1 из работы [152] изображена зависимость безразмерного отношения $T_{кр}/T_{пл}$ для нормальных (неразветвленных) насыщенных углеводородов от числа атомов углерода в молекуле. Интересной особенностью этой зависимости является четкое различие в значениях этого отношения для «четных» и «нечетных» углеводородов, связанное с различиями в характере упаковки соответствующих молекул в решетке (см. [153]). Различие это в конечном счете обусловлено типом симметрии молекул; у «четных» и «нечетных» молекул эта

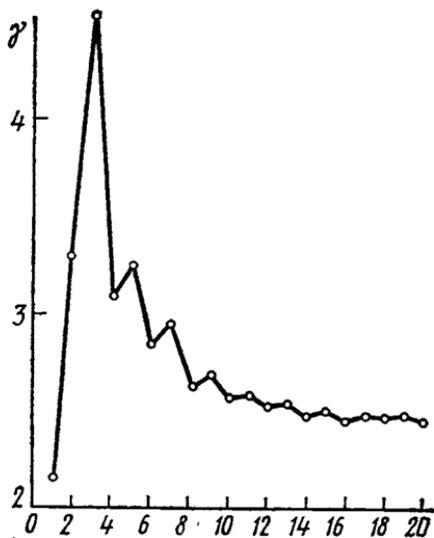


Рис. 11.1. — Зависимость отношения $T_{кр}/T_{пл}$ от числа атомов в молекуле нормальных насыщенных углеводородов

симметрия различна. В жидком состоянии различие в поведении четных и нечетных углеводородов обнаружить трудно, в термических свойствах вещества оно практически не проявляется. (Этот факт является отражением принципиального отличия неупорядоченной жидкой структуры от кристаллической.)

Из изложенного следует, что в практике применения теории термодинамического подобия к твердым телам следует ожидать «расслоения» групп термодинамически подобных веществ по признаку принадлежности к тому или иному типу кристаллической структуры.

Рассмотрение вопроса о подобии термодинамических свойств начнем с изучения фактического материала, относящегося к кризисам фазового равновесия жидкость — твердое тело. Удобной опорной точкой для этого анализа является, естественно, тройная точка. При условии справедливости обобщенного закона соответственных состояний для веществ с одним типом решетки должны иметь место общие соотношения

$$\frac{T_{кр}}{T_{тр}} = f_p(A), \quad (11.1)$$

где индекс p означает, что эта функция, вообще говоря, будет различной для разных решеток. При практическом использовании этой формулы вместо температуры тройной точки можно брать температуру плавления при малых давлениях.

Интересным частным видом соотношения (11.1) является случай инертных газов, у которых $A = \text{const}$ и имеется одинаковая кубическая кристаллическая решетка.

Постоянство отношения $T_{кр}/T_{тр}$ иллюстрирует табл. 11.1.

Таблица 11.1

| Газ | $T_{тр}, K$ [101] | $T_{кр}$ (табл. 4.1), K | $T_{кр}/T_{тр}$ |
|-----|----------------------|----------------------------|-----------------|
| Ne | 24,6 | 44,5 | 1,81 |
| Ar | 83,8 | 151 | 1,80 |
| Kr | 116,5 | 209,4 | 1,80 |
| Xe | 161,4 | 289,8 | 1,80 |

Для других параметров тройной точки $\rho_{тр}^{ТВ}$ и $\rho_{тр}^{Ж}$ также должны существовать аналогичные закономерности:

$$\frac{\rho_{кр}}{\rho_{тр}^{ТВ}} = \varphi_p^{ТВ}(A), \quad (11.2)$$

$$\frac{\rho_{кр}}{\rho_{тр}^{Ж}} = \varphi_p(A). \quad (11.3)$$

Следствием этих двух соотношений является

$$\frac{\rho_{тр}^{ТВ}}{\rho_{тр}^{Ж}} = \varphi_p^{Ж-ТВ}(A), \quad (11.4)$$

Интересно проверить эти отношения для инертных газов. Соответствующие величины даны в табл. 11.2.

Таблица 11.2

| Газ | $\frac{ТВ}{\rho_{тр}}, г/см^3$ [41] | $\frac{Ж}{\rho_{тр}}, г/см^3$ [41] | $\rho_{кр}, г/см^3$ (табл. 4.1) | $\frac{ТВ}{\rho_{тр}} \frac{Ж}{\rho_{кр}}$ | $\frac{Ж}{\rho_{тр}} \frac{Ж}{\rho_{кр}}$ |
|-----|--|---------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| Ne | 1,438 | 1,247 | 0,484 | 1,15 ₃ | 2,58 |
| Ar | 1,621 | 1,410 | 0,531 | 1,15 ₀ | 2,66 |
| Kr | 2,821 | 2,451 | 0,909 | 1,15 ₁ | 2,70 |
| Xe | 3,540 | 3,076 | 1,15 | 1,15 ₁ | 2,68 |

Обращает на себя внимание очень строгое постоянство отношений плотности жидкой и твердой фаз. Несколько меньшее значение $\rho_{тр}^{Ж}/\rho_{кр}$ у неона, возможно, связано с ролью квантового параметра.

Рассмотрение величин $\rho_{тр}^{Ж}/\rho_{кр}$ для совокупности веществ в работе [154] привело ее автора к выводу о постоянстве этой величины у так называемых простых жидкостей (неассоциированных неполярных веществ). Величина эта, равная в среднем 2,7 для нормальных веществ, изменяется от 2,54 (для NO) до 3,23 у C₃H₈.

Известный «консерватизм» отношения $\rho_{\text{тр}}^{\text{ж}}/\rho_{\text{кр}}$ связан, по нашему мнению, с фактом слабой «чувствительности» плотности к параметру A и с определяющей ролью чисто геометрических факторов в структуре твердой и жидкой фаз.

Далее интересно рассмотреть соотношение (11.4) применительно к металлам. Это один из самых простых способов «примерки» теории термодинамического подобия к этим объектам, не связанный с необходимостью знания (или определения) критических параметров как в большинстве остальных способов.

В табл. 11.3 мы даем сводку отношений $\rho^{\text{ТВ}}/\rho^{\text{Ж}}$ для щелочных металлов (данные из [68]).

Таблица 11.3

| Вещество | $\rho_{\text{пл}}^{\text{ТВ}}$, г/см ³ | $\rho_{\text{пл}}^{\text{Ж}}$, г/см ³ | $\rho_{\text{пл}}^{\text{ТВ}}/\rho_{\text{пл}}^{\text{Ж}}$ |
|----------|--|---|--|
| Li | 0,5229 | 0,5134 | 1,017 |
| Na | 0,9516 | 0,9277 | 1,026 |
| K | 0,8500 | 0,8285 | 1,026 |
| Pb | 1,5087 | 1,4718 | 1,025 |
| Cs | 1,8870 | 1,8368 | 1,027 |

Обращает на себя внимание значительное отличие отношений $\rho^{\text{ТВ}}/\rho^{\text{Ж}}$ в сравнении с таковым для инертных газов. В этом, безусловно, проявляется специфика металлической связи.

Постоянство $\rho^{\text{ТВ}}/\rho^{\text{Ж}}$ для Na — Cs свидетельствует о проявлении подобия этих элементов, для Li имеют место отклонения от подобия и ему мы должны были бы приписать иное значение какого-то из определяющих критериев.

Проявление роли «металлических» определяющих критериев можно усмотреть в случае железа, обладающего той же кристаллической решеткой, что и щелочные металлы, но имеющего отношение $\rho^{\text{ТВ}}/\rho^{\text{Ж}}$, равное 1,04 (см. [155]). Здесь роль определяющего критерия играет, вероятно, концентрация электронов на атом, определяемая валентностью. Стоит обратить внимание на поведенческие отношения $\rho^{\text{ТВ}}/\rho^{\text{Ж}}$ в ряду благородных металлов, обладающих решеткой типа Cu. Отношение плотностей составляет 1,041; 1,044 и 1,052 для Cu, Ag и Au соответственно (см. [156]). В этом ряду также видно изменение, свидетельствующее о роли определяющего критерия. Близкие значения 1,040 и 1,045 имеют соответствующие величины и для Co и Ni, обладающие той же решеткой [155].

Обратим далее внимание еще на одну важную характерную величину жидкой фазы — плотность жидкости, экстраполированную к нулю $\rho_0 = \rho(0)$. Проявление термодинамического подобия твердой фазы должно сказаться в подобии отношений этой величины к плотности той и другой фаз в точке плавления (точнее, в

Таблица 11.4

| | ρ_0 | $\rho_{пл}$ | $\rho_0/\rho_{пл}$ |
|----|----------|-------------|--------------------|
| Li | 0,565 | 0,5134 | 1,10 |
| Na | 1,03 | 0,9277 | 1,11 |
| K | 0,905 | 0,8285 | 1,09 |
| Pb | 1,637 | 1,4718 | 1,11 |
| Cs | 2,009 | 1,8368 | 1,09 |

тройной точке). Приведем иллюстрации имеющихся здесь закономерностей.

В табл. 11.4 приведены данные, характеризующие поведение щелочных металлов (материал из [68]).

Подобие в этой группе металлов проявляется достаточно четко.

Ближние значения отношения $\rho_0/\rho_{пл}$ имеют место у других компактно упакованных металлов, у Cu и Ag. В пределах 1,05 ÷ 1,14 находится эта величина и у Hg, Zn, Ge, Sn, Pb, Sb, Al, Bi (заметьте, что погрешность в определении ρ_0 экстраполяцией у многих из перечисленных элементов приводит к неопределенности в $\rho_0/\rho_{пл}$ до 0,03).

Из других проявлений подобия условий фазового равновесия жидкость — твердое тело укажем на подобие линий равновесия в переменных $p - T$ (подобие линии плавления). В переменных π и τ должно иметь место соотношение

$$\pi = \pi(\tau, A) \quad (11.5)$$

для тел с одинаковой решеткой в твердом состоянии. Сравнение соответствующих данных для аргона и ксенона привело к выводу о тождественности кривых $\pi(\tau)$ для этих веществ, что и следовало ожидать из (11.5).

Упомянем и работу [157], где рассматривается подобие линий фазовых равновесий для полиморфных превращений, в частности в CCl_4 и $CSBr_4$.

Выяснение справедливости соотношений типа (11.1) и (11.3) для металлов с одинаковым типом решетки имеет значение не только с точки зрения рассматриваемого вопроса о подобии свойств твердой фазы, но и в связи с вопросом о поведении жидких металлов. Основываясь на (11.1), в частности, можно использовать переменную

$$\vartheta = \frac{T}{T_{тр}} \quad (11.6)$$

для описания свойств определенных групп металлов.

На рис. 11.2, 11.3 и 11.4 приводим зависимости безразмерных критериев $K = \frac{T \rho}{M \rho}$, $N = \frac{T d \lg p}{dT}$ и $\xi_1 = -\frac{T d \rho}{\rho dT}$ от параметра ϑ для

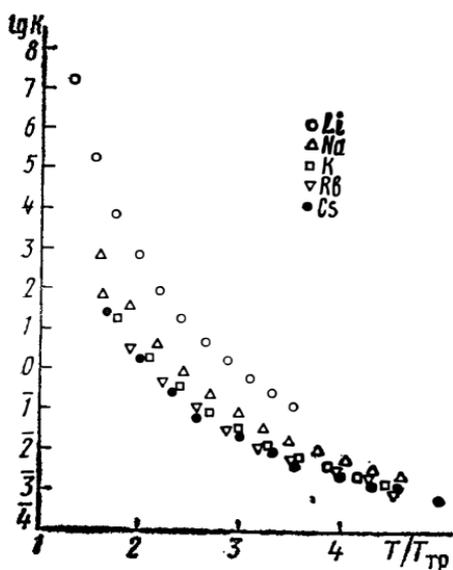


Рис. 11.2. — Зависимость $K(T/T_{tr})$ для жидких щелочных металлов

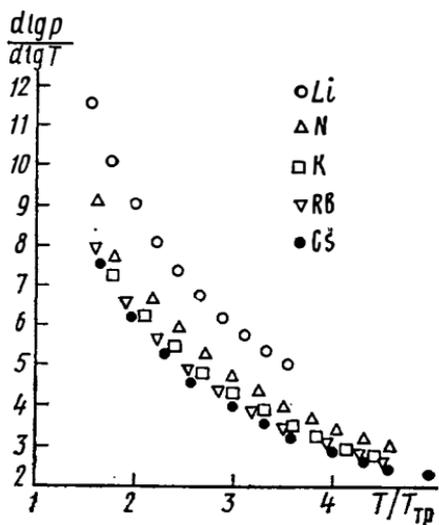


Рис. 11.3. — Зависимость $N(T/T_{tr})$ для жидких щелочных металлов

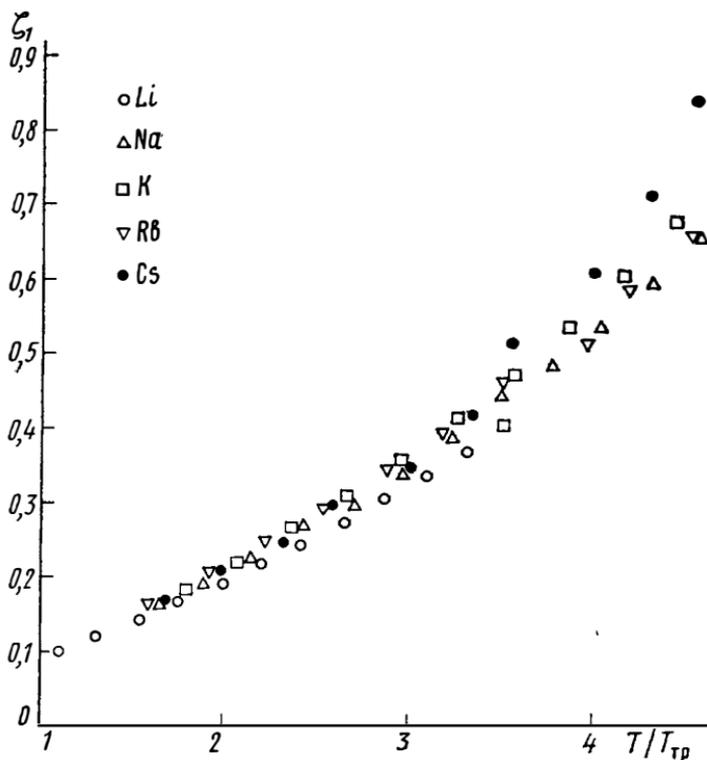


Рис. 11.4. — Зависимость $\zeta_1(T/T_{tr})$ для жидких щелочных металлов

щелочных металлов (данные из [68]). Характерной особенностью первых двух из этих графиков является факт заметного (и одинакового) расслоения кривых этой группы веществ, существование явного влияния металлического критерия подобия (договоримся не ставить в кавычки этот термин). Для третьей из рассматриваемых зависимостей получаются практически совпадающие кривые (расслоение не носит регулярного характера и находится в пределах точности определения величины ζ_1).

Переходим к вопросу о температурной зависимости плотности твердых тел. Для нормальных неметаллических веществ следует ожидать универсальности следующих соотношений:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{тр}}} = f_{\rho} \left(\frac{t}{T_{\text{тр}}}, A \right) \quad (11.7)$$

для зависимости плотности от температуры при малых давлениях. Практически в (11.7) вместо параметров тройной точки можно взять соответствующие значения на линии плавления при малых давлениях. (Следует сделать оговорку в отношении области температур — при низких температурах могут проявиться отклонения от (11.7), вызванные ролью квантового параметра.)

Из (11.7) вытекает несколько следствий, более удобных для проверки, чем само это соотношение. Экстраполируя (11.7) к $T \rightarrow 0$, получим

$$\frac{\rho_0}{\rho_{\text{тр}}} =: f_{\rho}(A). \quad (11.8)$$

Получается еще один симплекс, характеризующий твердую фазу наряду с (11.2), (11.3) и (11.4).

Второе следствие касается коэффициента расширения:

$$3\alpha T = - \frac{T}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right) = f_{\rho} \left(A, \frac{T}{T_{\text{тр}}} \right). \quad (11.9)$$

Это подобие коэффициента расширения. (Мы надеемся, что одинаковые символические обозначения функции (11.8) и (11.9) не приведут к недоразумениям.) Частным случаем (11.9) является

$$- \frac{T_{\text{тр}}}{\rho_{\text{тр}}} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_{\text{тр}} = f_{\rho}(A). \quad (11.10)$$

Безразмерный коэффициент объемного (или линейного) расширения для твердых тел с одинаковой решеткой вблизи тройной точки должен быть функцией только определяющего критерия.

Рассмотрим известные нам примеры, касающиеся подобия температурной зависимости плотности твердых тел.

В работах [158, 159] показана хорошая выполнимость подобия температурной зависимости коэффициентов расширения солей NaCl, KCl и CsBr. Экспериментальные данные авторов для этих трех веществ накладываются на единую кривую в переменных

$$\frac{\alpha(T)}{\alpha\left(\frac{T_{пл}}{2}\right)} = f\left(\frac{T}{T_{пл}}\right). \quad (11.11)$$

Заметим, что здесь проявление подобия имеет место для солей с различными кристаллическими решетками (у первых двух — гранецентрированные кубические, у вторых — объемно-центрированные). Позднее те же закономерности отмечены для КВг, RbВг и NaF [160].

В работе [161] те же авторы использовали аналогичную форму описания для металлических веществ и пришли к выводу, что одна кривая типа (11.11) описывает экспериментальные данные для золота, серебра, меди и алюминия — металлов с одинаковой кубической решеткой. Иная форма следствия из (11.10), корреляция α при $T=0,5T_{пл}$ или $T=0,8T_{пл}$ с величиной $1/T_{пл}$ для металлов, рассмотрена в работе [286].

Вопрос о подобии теплового расширения твердых инертных газов рассмотрен в работе [162]. Авторы этой работы рассмотрели зависимость $\alpha\epsilon/k$ от kT/ϵ , где ϵ — глубина потенциальной ямы, что фактически эквивалентно (11.9), учитывая, что ϵ пропорциональна $T_{тр}$. Соответствующие кривые для аргона, криптона и ксенона оказались различными, причем различие постепенно уменьшалось с ростом температуры. Причины этого различия, как правильно замечают авторы, заключены в роли квантового параметра, тем большей, чем ниже температура.

Для области температур, где

$$\frac{T}{\Theta} < 1 \quad (11.12)$$

(Θ — дебаевская температура), нельзя не считаться с квантово-механическим поведением вещества. Покажем, что роль квантового параметра Λ , рассмотренного в § 3, эквивалентна введению симплекса Θ/T .

Для квантового параметра по Де-Буру и другим

$$\Lambda = \frac{h}{(mkT)^{1/2} v^{1/3}}. \quad (11.13)$$

С другой стороны, формула для дебаевской температуры

$$\frac{\Theta}{T} = (6\pi^2 N)^{1/3} \frac{v_0 h}{2\pi kT} \quad (11.14)$$

(v_0 — скорость дебаевских волн, N — число атомов в единице объема) может быть преобразована к виду

$$\frac{\Theta}{T} \simeq \frac{h}{v^{1/3} (mkT)^{1/2}} \left(\frac{mv_0^2}{kT}\right)^{1/2} = \Lambda \left(\frac{mv_0^2}{kT}\right)^{1/2}. \quad (11.15)$$

Безразмерная величина $\left(\frac{mv_0^2}{kT}\right)^{1/2}$, являющаяся множителем

в (11.15), не содержит постоянной Планка и должна, в свою очередь, удовлетворять обобщенному закону соответственных состояний. Отсюда следует, что симплекс Θ/T может полностью взять на себя роль текущего квантового критерия вместо (11.13), а $\Theta_0/T_{пл}$ (Θ при $T \rightarrow 0$) — роль определяющего критерия.

Регулярности в зависимости коэффициентов расширения твердых инертных газов от симплекса Θ/T обсуждены в [162].

В целом низкотемпературное поведение коэффициента теплового расширения, зависящего одновременно от Θ/T и $T/T_{пл}$ (или от $T/T_{пл}$ и определяющего критерия $\Theta_0/T_{пл}$), получается достаточно сложными. В этом отношении более удобен и прост случай, когда $T/\Theta > 1$. Именно с таким положением мы имеем дело для твердых тугоплавких металлов при высоких температурах.

Формулу (11.9) для металлов можно записать и в виде

$$\alpha T_{тр} = f_p \left(A, B, \frac{T}{T_{тр}} \right). \quad (11.16)$$

Параметр B здесь символизирует роль металлических определяющих критериев. При сопоставлении значений α , относящихся к фиксированной температуре T_0 (например, к комнатной), получим

$$\alpha_0 T_{тр} = f_p \left(A, B, \frac{T_0}{T_{тр}} \right). \quad (11.17)$$

По Нешпору [163], эта зависимость для большого количества металлов нечувствительна к определяющим критериям и типу решетки и может быть записана в виде

$$\alpha_0 = \frac{7,24 \cdot 10^{-2}}{T_{пл}^{1,17}}. \quad (11.18)$$

Эта формула, по-видимому, является более точной, чем предложенная ранее [164]:

$$\alpha_0 = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{T_{пл}}. \quad (11.19)$$

Исходя из вида (11.18) можно получить для функции (11.16) следующую формулу:

$$\alpha T_{пл} = 2,74 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^{0,17} \quad (11.20)$$

Зависимость (11.16) для тугоплавких металлов 5-й и 6-й групп с кубической объемно-центрированной решеткой и для 8-й группы с гранецентрированной решеткой изображена на рис. 11.5. Для коэффициента расширения Mo , Ta и W использованы данные из работ [165 и 166], для Nb — среднее из результатов [167, 165] и приведенных в последней работе литературных данных, для Ig — [168], для Pt — [169]. Пунктиром на рисунке изображена кривая, построенная по формуле (11.20).

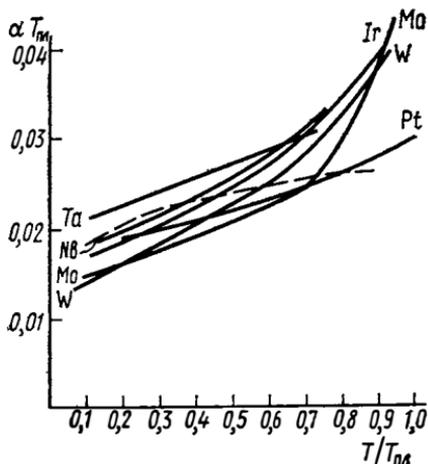


Рис. 11.5. — Зависимость безразмерного коэффициента расширения тугоплавких металлов от $T/T_{пл}$

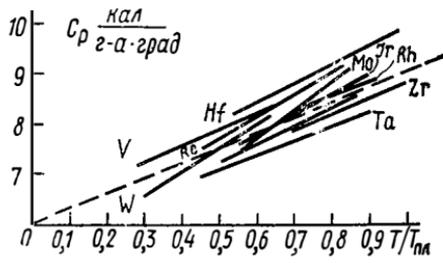


Рис. 11.6. — Зависимость $C_p(T/T_{пл})$ для тугоплавких металлов. Пунктир — формула (11.25)

Довольно большой разброс экспериментальных данных по коэффициентам расширения не дает возможности судить о деталях этой зависимости, однако в целом создается впечатление, что функция (11.16) в первом приближении является одинаковой для тугоплавких металлов.

Переходим к вопросу о калорических свойствах. Рассмотрение этого вопроса естественно начать с выяснения подобия теплот плавления. Для веществ с одинаковой решеткой надо ожидать, что отношение теплоты плавления на моль к абсолютной температуре в области малых давлений будет функцией только определяющих критериев

$$\frac{H}{RT_{тр}} = f_p(A, B, \dots). \quad (11.21)$$

То же самое можно записать в виде

$$\Delta S = f_p(A, B, \dots), \quad (11.22)$$

где ΔS — изменение энтропии при плавлении. Значения энтропии плавления для инертных газов даны в табл. 11.5.

Таблица 11.5

| Элемент | $T_{тр}$, К [101] | ΔH , кал/г·атом [101] | ΔS $\frac{\text{кал}}{\text{г·атом·град}}$ |
|---------|--------------------|-------------------------------|--|
| Ne | 24,6 | 81 | 3,3 |
| Ar | 83,8 | 281 | 3,36 |
| Kr | 116,5 | 548 | 3,36 |
| Xe | 161,4 | 391 | 3,39 |

Таблица 11.6

| Элемент | ΔH [68] | ΔS |
|---------|-----------------|------------|
| Li | 717 | 1,58 |
| Na | 621 | 1,67 |
| K | 559 | 1,66 |
| Rb | 524 | 1,67 |
| Cs | 499 | 1,66 |

Таблица 11.7

| Элемент | $T_{пл}, K$ | $\Delta S \frac{\text{кал}}{\text{г атом} \cdot \text{град}}$ | Литература |
|---------|-------------|---|------------|
| Ti | 1938 | 2,2 | [170, 171] |
| Zr | 2128 | 2,4 | [170, 171] |
| V | 2170 | 1,9 | [176] |
| Nb | 2770 | 2,5 | [173] |
| | | 2,9 | [172] |
| | | 2,8 | [170, 171] |
| | | 2,4 | [173, 174] |
| Ta | 3270 | 2,4 | [287] |
| | | 2,4 | [170, 171] |
| | | 2,7 | [301] |
| Mo | 2890 | 2,9 | [175] |
| | | 3,1 | [170, 171] |
| | | 3,0 | [173] |
| | | 3,4 | [288] |
| W | 3650 | 3,3 | [301] |
| | | 3,5 | [170, 171] |
| | | 3,6 | [288] |

Подобие энтропии плавления проявляется здесь вполне четко.

В табл. 11.6 приведены аналогичные данные для щелочных металлов. Влияние определяющего критерия B здесь заметно лишь для лития.

Тугоплавкие элементы, обладающие той же ОЦК решеткой, что и щелочные металлы, имеют уже отличные значения ΔS , что иллюстрирует табл. 11.7. Положение дел для элементов с ГЦК-структурой иллюстрирует табл. 11.8.

В целом рассмотрение значений ΔS для большой совокупности металлов (см., например, [179]) приводит к выводу, что границы

изменения ΔS , за небольшими исключениями, лежат в пределах от 1,7 до 2,5; большинство металлов имеет $\Delta S \sim 2$, роль структуры решетки является второстепенной, во всяком случае для плотноупакованных структур.

Таблица 11.8

| Элемент | $T_{пл} K$ | $\Delta S \frac{\text{кал}}{\text{г атом} \cdot \text{град}}$ | Литература |
|---------|------------|---|---------------------|
| Cu | 1357 | 2,30 2,43 | [177, 178] [302] |
| Ag | 1234 | 2,22 | [177, 178] |
| Au | 1336 | 2,28 2,5 | [289] |
| Ni | 1728 | 2,4 2,6 | [170, 171] [288] |
| Rh | 2239 | 2,6 2,8 | [170, 171] [287] |
| Ir | 2727 | 2,8 3,4 | [170, 171] [289] |
| Pt | 2043 | 2,6 2,9 | [170, 171] [288] |

Далее рассматриваем вопрос о теплоемкости твердых тел. Здесь видим два аспекта: 1) поведение теплоемкости в области $T < \Theta$, где роль определяющего квантового параметра существенна, и 2) поведение теплоемкости при $T > \Theta$. Последний случай мы будем рассматривать применительно к теплоемкости тугоплавких металлов, у которых $T_{пл}/\Theta$ достаточно велики.

В области относительно низких ($T < \Theta$) температур в качестве первого приближения удовлетворительна известная теория Дебая, согласно которой теплоемкость простых твердых тел в расчете на моль является универсальной функцией симплекса

$$C_v = \Phi \left(\frac{T}{\Theta} \right). \quad (11.23)$$

Эта закономерность находит свое естественное место в рамках теории термодинамического подобия. Роль определяющих критериев A и B оказывается на втором плане и объясняет индивидуальные отклонения от (11.23), в частности зависимость $\Theta(T)$, которую в безразмерном виде следовало бы рассматривать, вероятно, в функции переменных $\frac{\Theta}{\Theta_0} \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)$.

Частным случаем зависимости (11.23), частным проявлением термодинамического подобия, является закон Дюлонга и Пти для одноатомных веществ:

$$\frac{C_v}{R} = 3 \quad (11.24)$$

для $T/\Theta > 1$.

По мере увеличения T/Θ , особенно для твердых тугоплавких металлов при высоких температурах, становятся все большими отклонения от закона Дюлонга и Пти. Для металлов существует несколько физических причин, приводящих к таким отклонениям: отличие C_p от C_v и ангармоничность колебаний решетки, электронная теплоемкость, а в области $T/T_{пл} > 0,8$ возможно проявление и эффекта образования термических вакансий. Вопрос о разделении этих эффектов является одним из важных вопросов физики металлов. Соображения теории термодинамического подобия могут оказать здесь известную помощь. Прежде всего обратим внимание на фактическую сторону дела. Для тугоплавких металлов в широком диапазоне температур наблюдается приблизительно линейный рост теплоемкости C_p с температурой (по нашим данным, вплоть до $T/T_{пл} \sim 0,9$). В этой области экспериментальные данные для большой совокупности тугоплавких металлов в целом вполне удовлетворительно описываются одним общим соотношением [180]¹:

$$C_p = 3R + 3 \frac{T}{T_{пл}}. \quad (11.25)$$

На рис. 11.6 формуле (11.25) соответствует пунктир. Отклонения от этой формулы лежат, как правило, в пределах 5%, что несомненно превышает погрешность экспериментальных данных. Формуле (11.25) соответствуют и данные для низкотемпературной фазы титана, если вместо $T_{пл}$ представить температуру фазового превращения.

При относительно малых $T/T_{пл}$ формула приближается к закону Дюлонга и Пти (ее употребление при $T/\Theta < 1$, однако, было бы незаконным).

Для решения вопроса о роли ангармоничности колебаний решетки естественно произвести расчет величины

$$\Delta C_v = C_v - C_p - 3R, \quad (11.26)$$

где C_p — электронная теплоемкость. В качестве таковой в ряде работ берут электронную теплоемкость, определяемую обычной линейной формулой

$$C_p = \gamma T, \quad (11.27)$$

а в качестве коэффициента γ используют значения, полученные из экспериментов в области низких температур (см. например, [182, 183]). Применение такой процедуры к тугоплавким металлам дает для ΔC_v отнюдь не единообразные результаты. Для металлов с одинаковой ОЦК-решеткой не только величины, но и знаки ΔC_v оказываются различными. Так, для ванадия, ниобия и тантала получаются относительно большие отрицательные величины, у **вольфрама** и **молибдена** — заметные положительные, у иридия и родия — близкие к нулю. Теория в принципе не исключает различ-

¹ Аналогичная формула с другими коэффициентами для веществ с относительно низкими температурами плавления предложена в работе [181].

ного знака ангармонического вклада, однако такое положение дел трудно совместить со всеми фактами проявления термодинамического подобия этих металлов. Более правдоподобным представляется вывод о том, что в области высоких температур коэффициент электронной теплоемкости оказывается иным, отличным от его низкотемпературного значения. В литературе имеются теоретические оценки зависимости $\gamma(T)$ для титана и вольфрама [184] и ванадия [185], подтверждающие такую точку зрения. Заметим, что аналогичные заключения сделаны и в работах [186, 187], где, однако, принято априори $\Delta C_v = 0$. Приведенные здесь соображения, как легко видеть, отводят «ответственность» за нарушения подобия в ΔC_v от кристаллической решетки, тугоплавких металлов, перекладывая ее «на голову» электронной теплоемкости. Анализ этой последней величины должен быть поэтому предметом особого обсуждения.

§ 12. Явления переноса в разреженных газах

Одним из основных вопросов, возникающих при использовании теории термодинамического подобия для описания свойств веществ, является вопрос о том, какие определяющие критерии подобия являются существенными в этом случае. Полагать, что для кинетических свойств будет справедлив однопараметрический обобщенный закон соответственных состояний априори нет оснований. Скорее даже есть основания утверждать, что это положение в общем случае не должно иметь места, поскольку к процессам переноса, неравновесным процессам, не могут оставаться безучастными внутренние степени свободы молекул вещества, роль которых в равновесных состояниях непосредственно не проявляется. В кинетических процессах могут проявлять себя иные факторы; мир неравновесных процессов богаче и сложнее мира равновесной термодинамики. В какой мере в исследовании этого мира могут помочь методы теории термодинамического подобия, мы увидим из дальнейшего.

Рассмотрение эмпирического материала мы начинаем с вопроса о температурной зависимости вязкости разреженных газов. Под разреженным газом мы будем здесь понимать газ в области давлений, близких к атмосферному, газ, подчиняющийся уравнению состояния Клапейрона. Термин «разреженный» понимается, таким образом, не в смысле «сильно разреженный», в противном случае само понятие коэффициента вязкости стало бы сложным. Область плотностей, которая здесь рассматривается, по предположению соответствует области независимости вязкости от давления.

Безразмерное описание температурной зависимости вязкости в феноменологическом аспекте теории термодинамического подобия основывается на формулах вида

$$\eta/\eta^* = f(\tau), \quad (12.1)$$

где $\tau = T/T_{кр}$, а η^* — параметр с размерностью вязкости г/см·с, составленный из критических данных.

Одним из первых параметров η^* , предложенных и использованных в литературе был параметр Камерлинг-Оннеса [24]¹:

¹ В этой и ряде аналогичных формул ч. II мы опускаем постоянный множитель, определяемый единицами измерения.

$$\eta_k^* = \frac{M^{1/2} P_{кр}^{2/3}}{T_{кр}^{1/2}}. \quad (12.2)$$

С его помощью можно получить бесконечно большое многообразие параметров η^* путем умножения на произвольную степень критического параметра $z_{кр}$:

$$\eta^* = \eta_k^* z_{кр}^n. \quad (12.3)$$

Среди таких комбинаций представляет интерес, в частности, следующая:

$$\eta^* = \eta_k^* z_{кр}^{2/3} \sim \frac{T_{кр}^{1/2} M^{1/2}}{V_{кр}^{2/3}}, \quad (12.4)$$

содержащая вместо критического давления критический молярный объем.

К зависимости (12.1) может быть сведена и внешне иная форма безразмерного описания вязкости в работе Чусова [188], где рассматривался симплекс $\eta/\eta_{тв.сф}$, а вязкость «газа из твердых сфер» $\eta_{тв.сф}$ определялась формулами

$$\eta_{тв.сф} = \frac{5}{16 d^2} \left(\frac{k m T}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (12.5)$$

$$d = 0,56 A \left(\frac{k T_{кр}}{P_{кр}} \right)^{1/3} \quad (12.6)$$

(A — безразмерный фактор). Зависимость

$$\frac{\eta}{\eta_{тв.сф}} = f(\tau) \quad (12.7)$$

может быть записана в виде

$$\frac{\eta}{\eta_k} = \text{const } f(\tau) \tau^{1/2}. \quad (12.8)$$

Другой тип безразмерного описания температурной зависимости вязкости связан с исключением размерного параметра η^* из (12.1), с применением соотношения

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(\tau), \quad (12.9)$$

где $\eta_0 = \eta$ для $\tau = \tau_0$. Это обычный прием исключения размерной константы, описанный в § 3. Описание в форме (12.9) в отличие от (12.1) передает только температурную зависимость, тогда как (12.1) характеризует и абсолютные значения вязкости.

В литературе имеются довольно противоречивые суждения о степени единообразия соотношений типа (12.1). По работам Стиля и Тодоса [189, 190]

$$\frac{\eta}{\eta_k} = f(\tau) \quad (12.10)$$

описывается единой зависимостью для неполярных газов, и другой, но тоже общей, для полярных неассоциированных. Та же зависимость в форме (12.7), исследованная Чусовым [188], оказывается одинаковой в пределах 4% (фактор A формулы (12.6) изменяется от 1 до 1,02) для 50 неполярных и слабополярных веществ. В работе [191] сделан вывод, что единая формула типа (12.10) для многих веществ хорошо описывает эксперимент.

В работе [192] на основании анализа большого количества данных предложена целая серия формул типа (12.9), различных для разного типа соединений. При этом в качестве τ_0 выбрано $\tau = 1$ и, таким образом, $\eta_0 = \eta_{кр}^0$. Формулы (12.9) оказываются одинаковыми для неполярных веществ и полярных, не содержащих водорода; для полярных газов, содержащих водород, предлагается другое, но тоже единое соотношение.

Авторы исследовали также связь значений $\eta_{кр}$ и η_k^* и обнаружили, что универсальная пропорциональность этих величин, которая должна следовать из формулы (12.10)

$$\eta_{кр}^0 = f(1) \eta_k^* = \text{const} \eta_k^* \quad (12.11)$$

не имеет места и предложили ряд своих эмпирических формул, не являющихся безразмерными. Такие формулы предложены ими отдельно для: 1) неполярных газов и полярных, не содержащих водорода и не являющихся углеводородами; 2) для полярных газов, содержащих водород и не являющихся углеводородами; 3) для неполярных углеводородов; 4) для полярных углеводородов.

В целом вопрос о числе определяющих критериев и их роли остается пока открытым и требует изучения.

Для выяснения вопроса мы проделали вычисления комплекса

$$\frac{\eta_{кр}^0 T_{кр}^{1/6}}{M^{1/2} P_{кр}^{2/3}}$$

на основе известного нам достоверного экспериментального материала. Для $T_{кр}$ и $P_{кр}$ использованы значения из табл. 4.1. Значения $\eta_{кр}^0$ взяты на основе данных из работ [193 и 194] (углеводороды), [195] (ксенон), [196] (изомеры пентана), [197] (хлористый водород), остальные из [192]. На рис. 12.1 эти величины сопоставлены со значениями параметра A из табл. 4.1 (η в микропаузах, $P_{кр}$ в атмосферах, T в кельвинах). Сплошными кружками на этом рисунке изображены данные для неполярных нормальных веществ, незачерненные кружки соответствуют полярным веществам. Основной вывод, который можно сделать из этого рисунка, заключается в четком утверждении о *независимости* отношения $\eta_{кр}^0/\eta_k^*$ от параметра A во всем диапазоне изменений этого параметра.

Отношение $\eta_{кр}^0/\eta_{кр}^*$ является одинаковым и постоянным:

$$\frac{\eta_{кр}^0 T_{кр}^{1/6}}{M^{1/2} P_{кр}^{2/3}} = 3,43. \quad (12.12)$$

Для неполярных веществ отклонения от этой формулы не превышают 2%!

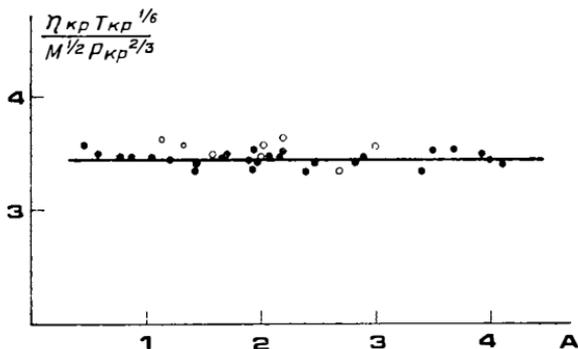


Рис. 12.1. — Зависимость комплекса

$$\frac{\eta_{кр}^0 T_{кр}^{1/6}}{M^{1/2} P_{кр}^{2/3}}$$

от параметра A

Для молекул, обладающих дипольными моментами, значения $\eta_{кр}^0/\eta_{кр}^*$, как можно видеть из рис. 12.1, в среднем располагаются несколько выше, однако и для них лишь в двух крайних случаях отклонения от (12.12) доходят до $\sim 4\%$. Сейчас трудно решить вопрос, действительно ли полярные вещества обнаруживают закономерные отклонения от (12.12), так как экспериментальных данных мало и отклонения лежат почти на границе погрешностей. В принципе не исключено, что влияние дипольного момента может носить регулярный характер. Можно считать, что изучение вязкости паров дает очень удобный способ обнаружить влияние второго определяющего критерия, поскольку роль первого критерия A здесь практически не проявляется. При исследовании термодинамических свойств влияние второго критерия остается замаскированным ролью параметра A , ответственного за основные различия в безразмерном описании веществ разной природы. Изучение вязкости паров может пролить свет на менее существенные проявления межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим следует считать важной организацию систематических прецизионных измерений вязкости паров полярных веществ (фреонов, сложных эфиров и т. п.) в широком диапазоне температур.

С позиций молекулярно-кинетических представлений установленный выше факт нечувствительности отношения $\eta_{кр}^0/\eta_{кр}^*$ к па-

раметру A означает малость влияния формы потенциала межмолекулярного взаимодействия на величину вязкости.

Далее рассмотрим температурную зависимость вязкости. Согласно анализу работ [188, 189, 192] безразмерные зависимости $\eta/\eta_{кр}$ от τ являются единообразными для неассоциированных веществ. Согласно [189]

$$\eta/\eta_{кр}^0 = \tau^{0,94} \text{ при } \tau \leq 1,5$$

и

$$\eta/\eta_{кр}^0 = 0,523 [4,58 \tau - 1,67]^{0,8} \text{ при } \tau > 1,5.$$

По данным работы [188], в пересчете к рассматриваемым переменным

$$\frac{\eta}{\eta_{кр}^0} = \frac{3 \tau^{3/2}}{1 + 2 \tau^{0,91}},$$

наконец в [192] рекомендуются формулы

$$\frac{\eta}{\eta_{кр}^0} = \tau^{0,965} \text{ для } \tau \leq 1 \text{ и } \frac{\eta}{\eta_{кр}^0} = \tau^{0,71} + \frac{0,29}{\tau} \text{ для } \tau \geq 1$$

(до 1000—1200 К).

Различие между этими формулами невелико в области от 0,5 до 10. Так, при $\tau=0,5$ формулы (12.13), (12.14) и (12.15) дают для $\eta/\eta_{кр}^0$ значения 0,521; 0,514; 0,512 соответственно, при $\tau=10$ —5,58; 5,50; 5,48.

Существование единой зависимости (12.10) вместе с (12.12) обеспечивает возможность предвычисления вязкости паров по сведениям о $T_{кр}$, $P_{кр}$ и M . В совокупности с основными методами предвычисления критических параметров {7} и {17} можно рекомендовать два наиболее удобных способа определения $\eta(T)$ на основе минимальных эмпирических сведений. Получаем:

Определяется: $\eta=\eta(T)$ — температурная зависимость вязкости паровой фазы, в дополнение к совокупности термодинамических свойств газов и жидкости.

Исходные данные: ρ , при t_1 , $t_{квп}$, Q при t , M .

Метод расчета: по формулам (12.12) и (12.14).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {7},

$\eta_{кр}^0$ определяется по формуле (12.12), $\eta(T)$ — по (12.14).

{33}

В качестве примера используем исходные данные 8. Результаты расчета даем в табл. 12.1 в сопоставлении с литературными данными, рекомендуемыми в качестве наиболее достоверных.

Согласие результатов расчета с экспериментом следует считать хорошим; расхождения не превышают различий между обобщениями разных авторов.

| T° | η , мкпз | | | | |
|-------------|---------------------|-------|-------|--------|-------|
| | литературные данные | | | расчет | |
| | [193, 194] | [200] | [201] | {33} | {34} |
| 50 | 68,0 | 70,4 | | 70,8 | 71,4 |
| 100 | 79,5 | 81,0 | 80,1 | 81,4 | 82,1 |
| 150 | 90,7 | 91,4 | | 91,6 | 92,5 |
| 200 | 101,7 | 102,8 | 101,9 | 99,2 | 100,1 |
| 250 | 112,3 | | | 110,8 | 111,8 |
| 300 | 122,7 | 122,5 | | 120,4 | 121,5 |

Второй метод.

Определяется: $\eta = \eta(T)$ — вязкость паровой фазы в зависимости от температуры в дополнение к совокупности термодинамических свойств газа и жидкости.

Исходные данные: Q_1 при t_1 , Q_2 при t_2 , p при t , M .

(34)

Метод расчета: по формулам (12.12) и (12.14).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {17}, $\eta_{кр}^0$ определяется по формуле (12.12), $\eta(T)$ — по (12.14).

В качестве примера используем 17.

Результаты расчета — в той же табл. 12.1. Они, как и следовало ожидать, близки к результатам расчета методом {33}, так как критические параметры получаются близкими в том и другом случае.

Найденные для вязкости паров закономерности интересно «примерить» к парам металлических веществ. Известно, что пары металлов являются диэлектриками (в области температур, где еще не начинается ионизация). Можно было бы ожидать для них выполнения тех же закономерностей, что и для вязкости неметаллических веществ, во всяком случае в той области давлений, где вязкость не зависит от плотности¹. В то же время не надо забывать и о другом — значения $P_{кр}$ и $T_{кр}$ относятся к области состояний, где, вероятно, еще не полностью потеряна металлическая специфика, роль электронного газа. (Вопрос об области перехода металл — диэлектрик является одним из наиболее интересных в проблеме природы жидких металлов.) Поэтому априори не исключено, что $P_{кр}$ и $T_{кр}$ относятся не совсем к тому (или даже совсем не к тому) веществу, каким являются пары металлов.

Обратимся к экспериментальным данным. Вязкость разреженных паров цезия, рассчитанная по критическим данным из табл. 4.1 при $T \sim 1000$ К ($\tau = 0,5$), оказывается приблизительно в два раза меньше экспериментального значения из [202, 203].

¹ В принципе зависимость от плотности может быть следствием эффекта димеризации при относительно низких температурах.

Для случая ртути мы имеем дело с противоположной картиной. Расчетные значения ($1,8 \cdot 10^{-3}$ пз) оказываются приблизительно в два раза выше экспериментальных [117] ($1,0 \cdot 10^{-3}$ пз).

Разный характер различий между расчетом и экспериментом для цезия и ртути может быть объяснен тем, что обе эффективные величины $P_{кр}$ и $T_{кр}$ паров отличаются от истинных критических параметров, причем в случае цезия превалирует роль различия в значениях $T_{кр}$, а для ртути — $P_{кр}$.

Действительно, реально из экспериментальных данных по вязкости металлических паров определяется отношение

$$\frac{\eta}{M^{1/2} T} \approx \frac{P_{кр}^{*2/3}}{T_{кр}^*} \quad (12.16)$$

(точнее $\frac{\eta}{T^{0,95} M^{1/2}} = \frac{P_{кр}^{*2/3}}{T_{кр}^{*1,117}}$, как это следует из (12.13) (12.15) и (12.12)). Это отношение может быть и больше и меньше соответствующего отношения для истинных критических параметров в зависимости от отношения между $P_{кр}^*/P_{кр}$ и $T_{кр}^*/T_{кр}$.

Итак, вывод, который мы делаем из обсуждения данных по вязкости паров металлов, заключается в том, что металлические пары это «другое» вещество в сравнении с жидким металлом и металлом в околочритической области.

* *
*

Обратимся теперь к *самодиффузии* газов. Из опыта и из сообщений молекулярно-кинетического характера следует, что для достаточно разреженных газов

$$D\rho = f(T), \quad (12.17)$$

т. е. произведение коэффициента самодиффузии на плотность не должно зависеть от давления. В этой области состояний следует рассматривать и безразмерные соотношения вида

$$\frac{D\rho}{\eta^*} = f(\tau), \quad (12.18)$$

где η^* — те же параметры с размерностью динамической вязкости, которые рассматривались выше. Относительно выбора η^* и характера зависимости (12.18) можно повторить все те же рассуждения, которые относились к вязкости. Зависимость

$$\frac{D\rho T_{кр}^{1/6}}{M^{1/6} P_{кр}^{1/3}} = f(\tau) \quad (12.19)$$

рассмотрена в работе Стиля и Тодоса [204]. На основании анализа

экспериментальных данных для 14 веществ выяснено, что зависимость эта является тождественной и может быть описана формулами

$$\frac{\rho D T_{\text{кр}}^{1/6}}{M^{1/2} P_{\text{кр}}^{2/3}} = 0,464 \cdot 10^{-5} (1,391 \tau - 0,381)^{2/3} \text{ для } \tau < 1,5$$

(12.20)

и

$$\frac{\rho D T_{\text{кр}}^{1/6}}{M^{1/2} P_{\text{кр}}^{2/3}} = 0,488 \cdot 10^{-5} \tau^{0,777} \text{ для } \tau \geq 1,5$$

(D в см²/с, P_{кр} в атм, ρ в г/см³).

Таким образом, получается, что как абсолютные значения коэффициента самодиффузии, так и их температурная зависимость не зависят существенным образом от определяющего критерия A, т. е. от вида межмолекулярного потенциала, как и для случая вязкости. Следовательно, и здесь изучение самодиффузии не может продвинуть нас существенно вперед в деле анализа потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Сопоставление (12.10), (12.12) и (12.19) позволяет убедиться в «стабильности» безразмерного комплекса, называемого числом Шмидта:

$$Sc = \frac{\eta}{D \rho} \quad (12.21)$$

(обозначение Sc взято из теории тепло-массообмена — см., например, [205]).

Число Шмидта для всех нормальных веществ должно быть универсальной функцией приведенной температуры. Эта функция согласно (12.12) и (12.20) должна передаваться формулами

$$\left. \begin{aligned} Sc &= \frac{\eta}{D \rho} = 0,740 \frac{\tau^{0,94}}{[1,391 \tau - 0,381]^{2/3}} \text{ для } \tau < 1,5; \\ Sc &= \frac{\eta}{D \rho} = 0,368 \frac{[4,58 \tau - 1,67]^{5/6}}{\tau^{0,777}} \text{ для } \tau \geq 1,5 \end{aligned} \right\} \quad (12.22)$$

(мы выбрали из формул (12.13)–(12.15) формулу именно тех авторов, которым принадлежит и (12.20)). Зависимость Sc от температуры согласно этим формулам очень слабая. В интервале от 0,6 до 3 отклонение от постоянного среднего значения

$$Sc = 0,750$$

составляет +3 — —1%, изменение в диапазоне τ от 3 до 10 — около 10%.

Слабая зависимость Sc от приведенной температуры не дает возможности использовать сведения о диффузии для получения дополнительной информации о природе вещей. Наоборот, сведения

о коэффициенты диффузии могут быть получены на основе «стандартных» исходных данных. Получаем следующие методы расчета:

Определяется: $D=D(T, \rho)$ — коэффициент самодиффузии разреженных газов в зависимости от температуры и плотности в дополнение к вязкости газа и совокупности термодинамических свойств газа и жидкости. [35]

Исходные данные: ρ_1 при t_1 , $t_{кпп}$, ρ при t , M .

Метод расчета: по формулам (12.20).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {7}, $QD(\tau)$ определяется по формулам (12.20).

Определяется: $D=D(T, \rho)$ коэффициент самодиффузии разреженных газов в зависимости от температуры и плотности в дополнение к вязкости газа и совокупности термодинамических свойств газа и жидкости. [36]

Исходные данные: ρ_1 при t_1 , ρ_2 при t_2 , ρ при t , M .

Метод расчета: по формулам (12.20).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {17}, $QD(\tau)$ определяется непосредственно по формулам (12.20).

* *
*

В применении методов теории термодинамического подобия к теплопроводности газов наиболее простым является вопрос о теплопроводности *одноатомных* инертных газов. Широкой известностью пользуется вывод кинетической теории о постоянстве так называемого комплекса Максвелла¹

$$\bar{f} = \frac{\lambda}{c_v \eta} = \frac{5}{2}. \quad (12.23)$$

Учитывая, что для одноатомных веществ теплоемкость не зависит от температуры, то же самое можно записать в виде

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15}{4} R, \quad (12.24)$$

а также в виде

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{2}{3}, \quad (12.25)$$

где Pr — число Прандтля, ν — кинематическая вязкость, a — температуропроводность.

Предпосылки, приводящие к соотношениям (12.23) — (12.25), являются настолько общими, что эти соотношения используются для взаимной увязки данных по кинетическим свойствам, в частности для определения теплопроводности по данным о вязкости [206, 207].

Наибольший практически интерес имеют эти формулы для анализа данных по теплопроводности паров металлов. В [117] напри-

¹ Строго говоря, этот комплекс должен быть слабой функцией приведенной температуры, однако зависимость эта столь слаба, что практически может не учитываться.

мер, такой анализ проведен для паров ртути, причем авторы пришли к выводу о неудовлетворительном согласовании существующих данных по вязкости и теплопроводности с точки зрения формулы (12.24). (Найденные различия составляют 7—8%).

Выводы молекулярно-кинетической теории относительно теплопроводности *многоатомных* газов дают мало оснований для оптимизма в отношении возможностей эффективного использования методов термодинамического подобия. Коэффициент f в соотношении Максвелла, согласно известной работе Мейсона и Мончика [208], зависит от целого набора индивидуальных параметров, таких, как теплоемкости колебательных и вращательных степеней свободы молекул, числа столкновений, приводящих к релаксации энергии внутренних степеней свободы, коэффициенты диффузии внутренних степеней свободы. Практически зависимость f от температуры оказывается разной для разных веществ.

Укажем на несколько работ, пытавшихся в эмпирическом плане выяснить поведение безразмерных комплексов, включающих теплопроводность газов.

В работе [209], а затем [210] изучалась зависимость безразмерного комплекса

$\lambda \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{T_{кр}}{P_{кр}}\right)^{2/3}$ от τ , т. е. фактически рассматривалась функция

$$\frac{\lambda M}{\eta_k} (\tau), \quad (12.26)$$

где η_k^* определяется формулой (12.2). На соответствующих графиках явно видно отличие поведения группы инертных газов от группы двухатомных веществ.

В работе [211] рассмотрена температурная зависимость теплопроводности в форме соотношения

$$\frac{\lambda}{\lambda_{кр}^0} = \Phi(\tau) \quad (12.27)$$

и сделан вывод, что кривые функции (12.27) приблизительно одинаковы для веществ с одинаковым количеством атомов в молекуле, во всяком случае для одно-, двух- и трехатомных веществ. В работах [212 и 213] показано, что зависимость λ/λ_0 от τ является универсальной для алканов. Для нафтеновых и ароматических углеводородов в [214] рекомендуется формула

$$\frac{\lambda M}{\eta_k} = 0,445 \cdot 10^{-5} C_p \tau \quad (\tau < 1), \quad (12.28)$$

а для иных углеводородов

$$\frac{\lambda M}{\eta_k} = (14,52 \tau - 5,14)^{2/3} \cdot 10^{-6} C_p \quad (0,6 < \tau < 3), \quad (12.29)$$

где C_p — теплоемкость на моль. Формула (12.29) рекомендована и для нафтеновых и ароматических углеводородов при $0,6 < \tau < 3$.

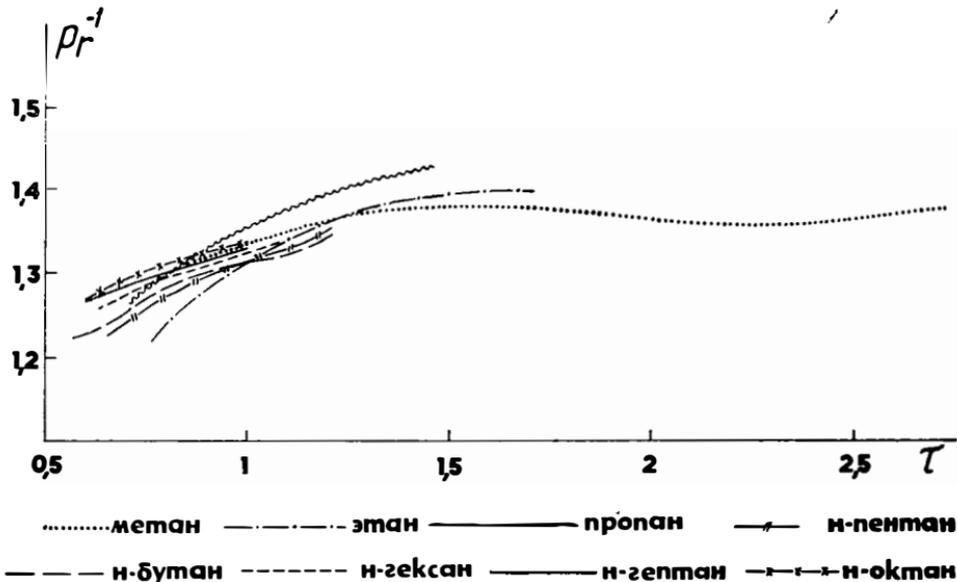


Рис. 12.2. — Семейство кривых $Pr^{-1}(\tau)$

В статье [201] рассмотрена температурная зависимость фактора Максвелла (12.23) для предельных углеводородов, причем найдено, что $f/\dot{f}_{кр}$ описывается единой функцией от τ для паров восьми изученных углеводородов.

Здесь мы рассмотрим несколько иную форму тех же соотношений, именно зависимость

$$\frac{\lambda}{c_p \eta} = \frac{1}{Pr} = f(\tau). \quad (12.30)$$

В отличие от (12.26), безразмерный комплекс здесь не включает критических параметров. Семейство кривых (12.30) для восьми предельных углеводородов от метана до октана включительно изображено на рис. 12.2. (Использованы данные из [201].) Близость всех кривых друг к другу весьма примечательна.

Существование закономерностей в поведении теплопроводности паров многоатомных веществ позволяет надеяться на возможность разыскания более или менее общих зависимостей для большого класса веществ на основе теории термодинамического подобия, несмотря на пессимизм, возникающий при знакомстве с выводами кинетической теории. Поиски общих закономерностей следует, вероятно, искать на пути изучения функции

$$\frac{\lambda M}{R \eta} = F\left(\frac{C_p}{R}, A, \tau\right). \quad (12.31)$$

Можно сразу же указать и конкретные «опорные» моменты. Так, для метана, имеющего значение A , близкое к таковому для инертных газов, основное отличие от (12.24) должно объясняться поведением теплоемкости. Другой момент — свойства изомеров пентана. Значения C_p у них весьма близки, а параметры A отличаются значительно (см. § 2). Изучение кинетических коэффициентов пентанов представляется в этой связи очень желательным. Не исключено, конечно, что детальное изучение функции (12.31) для достаточно широкого класса веществ приведет к необходимости ввести дополнительные определяющие критерии. Следует считать удачей, если число их будет невелико, один-два. Словом, работа в этом направлении возможна, нужна и, по-видимому, перспективна.

§ 13. Вязкость жидкости на линии насыщения

В работе [23] мы изучили безразмерную функцию

$$\frac{\eta}{\eta_{0,6}} = f(\tau), \quad (13.1)$$

где $\eta_{0,6}$ — значение вязкости при $\tau=0,6$, и пришли к выводу, что она является расслаивающимся однопараметрическим семейством:

$$\frac{\eta}{\eta_{0,6}} = \Phi(\tau, C). \quad (13.2)$$

Это семейство в хорошем приближении можно было представить в виде

$$\lg \frac{\eta}{\eta_{0,6}} = C \varphi(\tau^{-1}), \quad (13.3)$$

где φ — уже универсальная функция одной переменной, близкая к линейной.

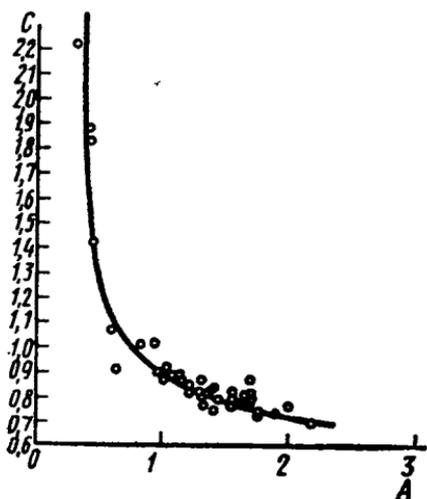


Рис. 13.1. — Корреляция параметров C и A

Изучение значений параметра C для большой совокупности веществ позволило убедиться в существовании заметной корреляции этого параметра с определяющим критерием A . Соответствующая зависимость изображена на рис. 13.1. Эта корреляция, как видно из рисунка, является довольно тесной, но остается все же именно корреляцией, а не четкой зависимостью. На фоне зависимости от определяющего критерия A здесь проявляется роль иного определяющего критерия. Это обстоятельство является очень важным с принципиальной точки зрения и требует изучения.

Роль иного «вязкостного» определяющего критерия особенно заметна на примере резких отклонений от зависимости

$$C = C(A) \quad (13.4)$$

для бензола и четыреххлористого углерода. На факт аномальности характера температурной зависимости вязкости этих веществ обратил внимание Андраде [215]. Андраде исследовал безразмерную величину

$$x = \frac{cM}{a}, \quad (13.5)$$

где a — константа уравнения Ван-дер-Ваальса, c — постоянная формулы Андраде для вязкости

$$\eta v^{1/3} = Ae^{-\frac{c}{vT}}. \quad (13.6)$$

Величина x оказалась в среднем близкой к 0,134. Отклонения от нее имели место для спиртов и кислот, что понятно, так как эти вещества ассоциированы, а также для сероуглерода, бензола и четыреххлористого углерода. Аномальный характер поведения вязкости бензола был отмечен и ранее Бачинским [216].

Зависимость типа (13.1) при $\tau=0,5$ для шести углеводородов была изучена позднее в работе [217]. Там же рассмотрена и зависимость

$$\frac{\eta}{\eta_{кр}} = f(\tau) \quad (13.7)$$

для жидкой и паровой фаз ряда веществ. Результаты представлены в форме маломасштабных графиков, и вывод авторов о хорошем согласии соответствующих формул с опытом следует считать лишь первым приближением к истине.

Следующий шаг на пути исследования вязкости жидкостей с позиций теории термодинамического подобия был сделан нами в работе [218]. Здесь мы изучили связь двух комплексов, не содержащих критических параметров:

$$\left. \begin{aligned} L &= L(K), \\ \text{где} \quad L &= \frac{\eta M^{1/6}}{\rho^{2/3} T^{1/2}} \text{ и } K = \frac{T \rho}{\rho M}. \end{aligned} \right\} \quad (13.8)$$

Комплекс L можно рассматривать как отношение η/η^* , где η^* — одно из характеристических значений вязкости, образованное не из критических, а из текущих значений (сравните с (12.4)). Было выяснено, что семейство кривых (13.8) является однопараметрическим:

$$L = \Phi(K, B). \quad (13.9)$$

Для введения этого критерия мы использовали задание ординаты кривой (13.9) при фиксированной абсциссе, а именно

$$B = \lg L \text{ при } K = 0,01. \quad (13.10)$$

(При расчетах L и K η в $\text{пз} \times 10^5$; ρ в мм рт. ст.; ρ в г/см^3 .) Такая процедура определения B аналогична введению критерия A в §2.

Важным моментом рассматриваемого описания вязкости является факт отсутствия заметной корреляции между параметрами B и A . Так, для ряда неразветвленных предельных углеводородов величина B почти постоянна (у пентана $B=1,665$, у нонана $1,649$, у ундекана $1,656$, у гептадекана $1,660$), в то время как параметр A меняется значительно (см. табл. 4.1). Далее, для малоатомных газов: кислорода, брома, имеющих большие (даже предельно большие) значения A , параметр B также мало отличается от $1,6$. Наряду с этим для отдельных веществ с приблизительно одинаковыми значениями A величины B могут заметно отличаться, как это имеет место, например, для разных изомеров насыщенных углеводородов. Здесь мы встречаемся с более или менее четким проявлением второго определяющего критерия, характеризующего какие-то более «интимные» качества вещества, нежели те, которые проявляются в термодинамических свойствах.

Для подавляющего большинства веществ (для 23 из 27 изученных) величина определяющего критерия B лежит в довольно узких пределах, от $1,56$ до $1,65$. Аномально большими величинами B обладают циклогексан, циклопентан, четыреххлористый углерод, бензол (для циклогексана, например, $B=1,92$).

Зависимость величины L от K является довольно крутой функцией и в этом отношении совсем не оптимальна. Ту же функциональную связь удобнее изучать, введя иные переменные, образовав комбинацию комплексов

$$I = LK^n \quad (13.11)$$

и подобрав показатель степени n таким, чтобы величина I изменялась с температурой по возможности меньше. Этому требованию удовлетворяет комплекс

$$I = \frac{\nu M^{1/2} \rho^{1/3}}{T^{3/8}}, \quad (13.12)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость.

Рассмотрим сначала зависимость $I(\lg K)$ для случая предель-

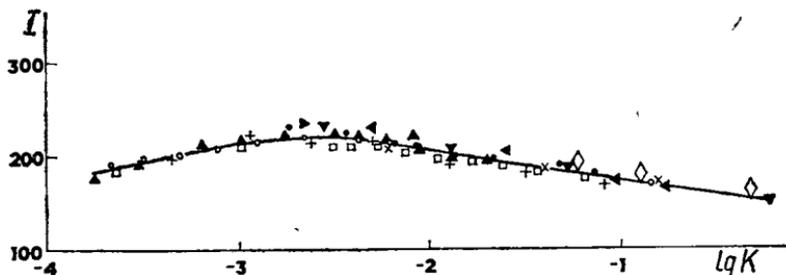


Рис. 13.2. — Зависимость $I(K)$ для предельных неразветвленных углеводородов: ● — бутан, + — пропан, ○ — пентан, ◀ — нонан, ◇ — декан, ▶ — ундекан, ▲ — гексан, □ — гептан, × — октан, ⊕ — додекан, ◀ — тридекан

ных неразветвленных углеводородов, обратившись к рис. 13.2 (использованы данные работ [65, 219—222]). Мы не включили в эту сводку данные для метана и этана ввиду противоречивости существующего экспериментального материала (сравните [65] и [223]).

Рис. 13.2 иллюстрирует нечувствительность безразмерного описания вязкости в переменных L (или I) и K к определяющему критерию A . Разнородный экспериментальный материал в широкой области температур на этом графике образует практически единую зависимость, причем диапазон изменений величины I сравнительно невелик, кривая $I(K)$ является очень пологой.

Зависимость эта, однако, не является универсальной. Уже рассмотрение разветвленных изомеров тех же насыщенных углеводородов позволяет убедиться, что нередки случаи, когда соответствующие кривые оказываются заметно отличными от единой кривой на рис. 13.2. Для иллюстрации этого положения мы приводим рис. 13.3 и 13.4 сводку данных для изомеров гексана и октана (использованы данные из [65, 224]). Сплошной кривой изображена зависимость для неразветвленных углеводородов. Наиболее высокие значения L обнаруживают сравнительно сильно разветвленные изомеры.

Наконец, на рис. 13.5 мы приводим кривые I ($\lg K$) для многих нормальных жидкостей. (Мы не привели данных для нескольких сложных эфиров, изомеров ксилола и галоидопроизводных бензола, так как они накладывались на уже изображенные.) Картина получается в первом приближении единообразной. Кривые для подавляющего большинства веществ подобны друг другу, имеют пологий максимум. В области низких температур (левая часть графика) кривые сближаются.

Рисунок 13.5 наглядно подтверждает и существование индивидуальности, присущей отдельным веществам в части поведения их кинетических характеристик. Для подавляющего большинства

веществ, образующих как бы «регулярное» семейство кривых $I(K)$, эта индивидуальность может быть охарактеризована одним определяющим критерием B (однозначно связанным, например, с ординатой максимума на графике). Однако можно видеть, что одного числа B может быть недостаточно для характеристики поведения вязкости, например, бензола и циклогексана.

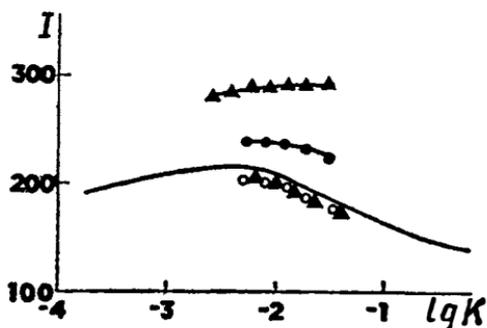


Рис. 13.3. — Зависимость $I(K)$ для изомеров гексана: \circ — 2-метилпентан, Δ — 3-метилпентан, \bullet — 2, 3-диметилбутан, \blacktriangle — 2,2-диметилбутан, сплошная кривая — для неразветвленных углеводородов

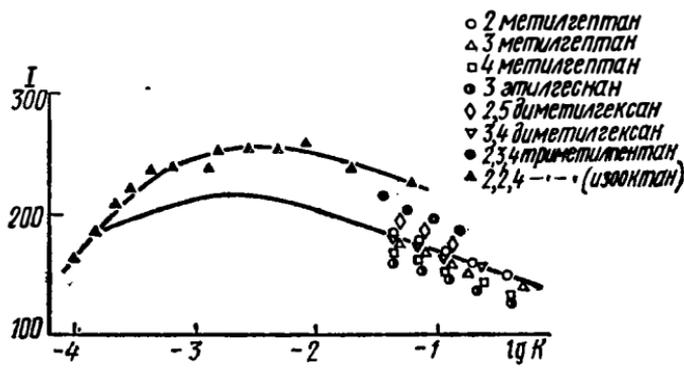


Рис. 13.4. — Зависимость $I(K)$ для изомеров октана

Еще один способ безразмерного описания вязкости жидкости был рассмотрен нами в работе [115]. Эвристической основой обсуждаемых соотношений явились представления о механизме переноса энергии и количества движения гиперзвуковыми волнами. Соображения такого рода приводят к формуле

$$\nu = \tilde{\nu} \left(\frac{u^2 M}{RT} \right)^{5/6} \psi, \quad (13.13)$$

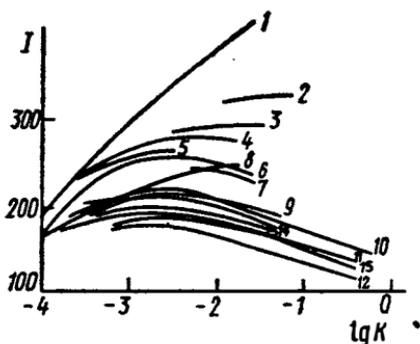


Рис. 13.5. — Сводка кривых $I(K)$ для нормальных жидкостей: 1 — циклогексан, 2 — триптан, 3 — 2,2-диметилбутан, 4 — циклопентан, 5 — аргон, 6 — изооктан, 7 — 2, 3-диметилбутан, 8 — бензол, 9 — этилформиат, 10 — зависимость $I(K/R)$ для предельных углеводородов, 11 — хлорбензол, 12 — *m*-ксилил, 13 — этилпропионат, 14 — 2-метилпентан, 15 — 3-этилгексан

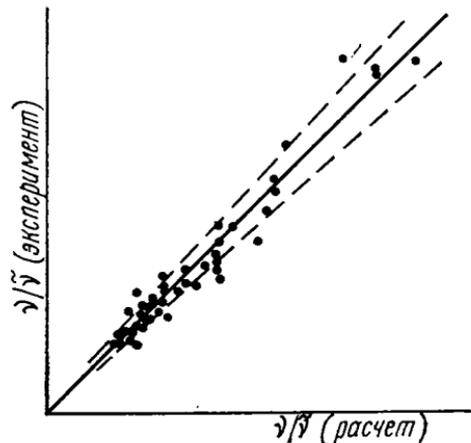


Рис. 13.6. — Сравнение расчетов по формуле (13.16) с экспериментом.

где
$$\tilde{v} = \left(\frac{kTu}{6\rho} \right)^{1/3}; \quad (13.14)$$

u — скорость продольного гиперзвука, ψ — фактор пропорциональности, который для не очень широкой области температур в первом приближении равен $2^{-3/2} (2\pi)^{-1/3} = 0,192$.

Формула
$$\frac{\tilde{v}}{v} = 0,192 \left(\frac{u^2 M}{RT} \right)^{5/6}, \quad (13.15)$$

как отмечается в [115], дает удовлетворительные результаты для сжиженных газов и нормальных органических жидкостей в области температур ниже температуры кипения, если в качестве u брать скорость ультразвука.

Несколько лучшие результаты дает эмпирическая формула

$$\frac{\tilde{v}}{v} = 1,85 e^{-\frac{1}{50} \cdot \frac{u^2 M}{RT}}. \quad (13.16)$$

Степень согласия этой формулы с данными эксперимента иллюстрируется на рис. 13.6 из [115]. Каждая точка на этом графике соответствует определенному веществу (при 20°). Пунктирные линии на рисунке ограничивают область десятипроцентной погрешности по одной из осей. Из рисунка видно, что рассматриваемая

Таблица 13.1

| t° | $\tilde{\nu} \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$ | | | |
|-------------|--|--------|--------|-------------|
| | толуол | гексан | гептан | этил-ацетат |
| 20 | 1,02 | 1,055 | 1,02 | 0,975 |
| 40 | 1,025 | 1,04 | 1,04 | 0,98 |
| 60 | 1,03 | 1,06 | 1,05 | 0,98 |
| 80 | 1,035 | 1,06 | 1,06 | 0,98 |
| 100 | 1,035 | 1,055 | 1,07 | 0,99 |
| 120 | 1,035 | 1,05 | 1,07 | 0,98 |
| 140 | 1,03 | 1,045 | 1,07 | 0,975 |

зависимость носит характер корреляционной зависимости, но корреляция оказывается довольно тесной.

Один из важных моментов, на который обращено внимание в [115], — это поведение комплекса $\tilde{\nu}$. Величина $\tilde{\nu}$, по порядку равная $1/10$ сСт, очень слабо зависит от температуры и мало меняется от вещества к веществу. Стабильность этого комплекса иллюстрирует табл. 13.1 из [115].

Особенно интересен факт постоянства величины $\tilde{\nu}$ для углеводородов. Для 57 углеводородов, для которых удалось найти данные для скорости звука, величина $\tilde{\nu}$ отличается от значения $1,035 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ в среднем менее чем на 1%! 80% углеводородов имеют отклонения $< 1\%$. Максимальные отклонения от этой величины лишь в двух случаях достигают 2,5%. В число же углеводородов входят предельные, включая изомеры, непредельные, ароматические, циклические.

Второе обстоятельство, на которое обращено внимание в [115], — вопрос об отклонениях от рассматриваемых зависимостей. Как и для случая функций $I(K)$, отклонения и довольно значительные, от средней закономерности обнаруживают бензол, четыреххлористый углерод, циклические углеводороды.

Работа [115] дает, возможно, «ниточку» для распутывания причин таких отклонений, для анализа вопроса об определяющих критериях в явлениях переноса. С точки зрения формулы (13.13) различия в поведении разных веществ могут быть связаны, если не полностью, то хотя бы частично, с различием между значениями скорости гиперзвука u и используемыми на практике значениями скорости ультразвука. Речь идет, таким образом, о дисперсии гиперзвука. Известно, что эта дисперсия особенно велика у бензола и четыреххлористого углерода. Их аномальное поведение может быть объяснено с этих позиций. Однако для циклогексана, обладающего значительной аномалией вязкости с точки зрения соотношений (13.15) и (13.16), дисперсия гиперзвука, судя по работе [225], как будто бы невелика. (Хотя, с другой стороны, большая величина поглощения звука дает основание ожидать значительной дисперсии). Помимо этого, для хлорбензола, обладающего

заметной дисперсией звука [226], аномалии вязкости не обнаруживается, а отклонение вязкости еще одного вещества с большой дисперсией гиперзвука, сероуглерода, от (13.16) имеет вообще другой знак. Следует, однако, отметить, что данные о дисперсии гиперзвука пока еще не очень точны и довольно малочисленны.

В целом пока ясно одно: изучение вязкости с точки зрения теории термодинамического подобия связано с выяснением тех важных сторон поведения вещества, которые практически не проявляют себя в термодинамических характеристиках. Это те стороны, которые присущи тепловому движению молекул. В объяснении их проявлений в настоящее время нет должной ясности. Существующие концепции позволяют скорее интерпретировать результаты эксперимента (например, по поглощению звука), чем предсказывать их. Мы уверены, что анализ данных по вязкости может сыграть здесь не последнюю роль.

* *
*

Ниже рассматриваем вопрос о вязкости жидких металлов. Для описания температурной зависимости металлических расплавов наибольший интерес представляют соотношения, связывающие безразмерные комплексы, не содержащие критических параметров¹. В работе [229] мы изучили, в частности, зависимость $L(K)$ и нашли на этом пути ряд закономерностей. Ниже мы заново рассматриваем те же соотношения, основываясь на новом эксперимен-

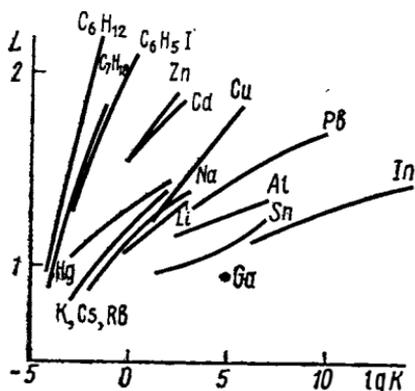


Рис. 13.7.—Зависимость $\lg L(\lg K)$ для жидких металлов

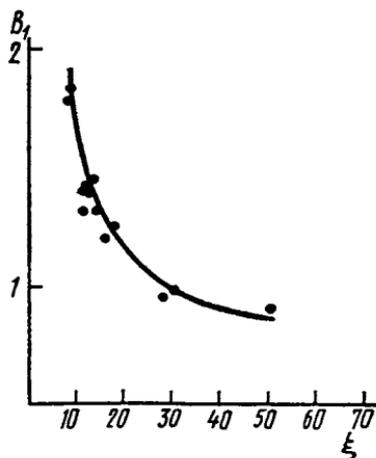


Рис. 13.8.— Корреляция параметров B_1 и ξ

¹ Оценка значений вязкости ртути, натрия и калия в критической точке путем далекой экстраполяции и рассмотрение поведения $\eta/\eta_{кр}$ в функции $T/T_{кр}$ имеется в работах [227, 228]. Результаты этих работ мы склонны считать скорее качественными, чем количественными.

гальном материале. Для вязкости щелочных металлов мы используем данные, рекомендуемые в монографии [68], для вязкости олова — результаты последней работы [230], для ртути — [117], для остальных металлов — работы [231—234] и цитированную в них литературу.

Кривые зависимости $\lg L$ от $\lg K$ приведены на рис. 13.7 (η в $\text{пз} \times 10^5$, ρ в мм рт. ст.). Для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные кривые для трех неметаллических веществ. Можно убедиться в том, что кривые безразмерной вязкости в рассматриваемых переменных очень сильно отличаются как от аналогичных кривых для неметаллов, так и друг от друга. В картине в целом имеется элемент порядка: более пологие кривые располагаются ниже. Это дает основание рассматривать всю картину в первом (но только в первом) приближении как регулярное семейство кривых. Положение отдельной кривой семейства можно характеризовать, как и в (13.10), заданием ординаты при фиксированной абсциссе. Для металлических расплавов это удобно сделать для $\lg K = 2$. Таким образом:

$$L = L(K, B_1),$$

где $B_1 = \lg L$ при $\lg K = 2$. (13.17)

В [229] мы обратили внимание на корреляцию аналогичного параметра с иной безразмерной характеристикой металлического вещества, параметром ξ , определяемым формулой

$$\xi = \frac{T}{T_{\text{пл}}} N. \quad (13.18)$$

Учитывая (5.27), то же самое выражение можно написать в виде

$$\xi = \frac{B}{T_{\text{пл}}}, \quad (13.19)$$

где B — постоянная в формуле (5.26) для температурной зависимости давления насыщенных паров

$$\lg p = a - \frac{B}{T}.$$

С другой стороны, учитывая связь параметра N с теплотой испарения l (формула 5.37), получаем

$$\xi = \frac{l}{RT_{\text{пл}}} \cdot \frac{1}{2,3026}; \quad (13.20)$$

смысл параметра ξ , таким образом, — относительная величина теплоты испарения при температуре плавления.

Ранее при обсуждении термодинамических свойств металлов, мы не рассматривали параметра ξ , так как не имели возможности поставить его в связь с каким-либо из иных термодинамических критериев; никакой корреляции ξ с другими характеристиками не обнаруживалось. В случае же вязкости корреляция ξ с B_1 является

довольно явной, что видно из рис. 13.8. Существование зависимости $B_1(\xi)$ дает возможность написать в общем виде (в первом приближении)

$$L = L(\lg K, \xi). \quad (13.21)$$

Вспомним, далее, о существовании довольно общей связи

$$N = N(\lg K) \quad (13.22)$$

(см., например, формулы (5.24) и (5.25)). Отсюда

$$L = L(N, \xi) \quad (13.23)$$

или с учетом (13.18)

$$L = L\left(\frac{T}{T_{пл}}, \xi\right). \quad (13.24)$$

В [229] мы обратили внимание, что роль ξ в зависимости (13.24)

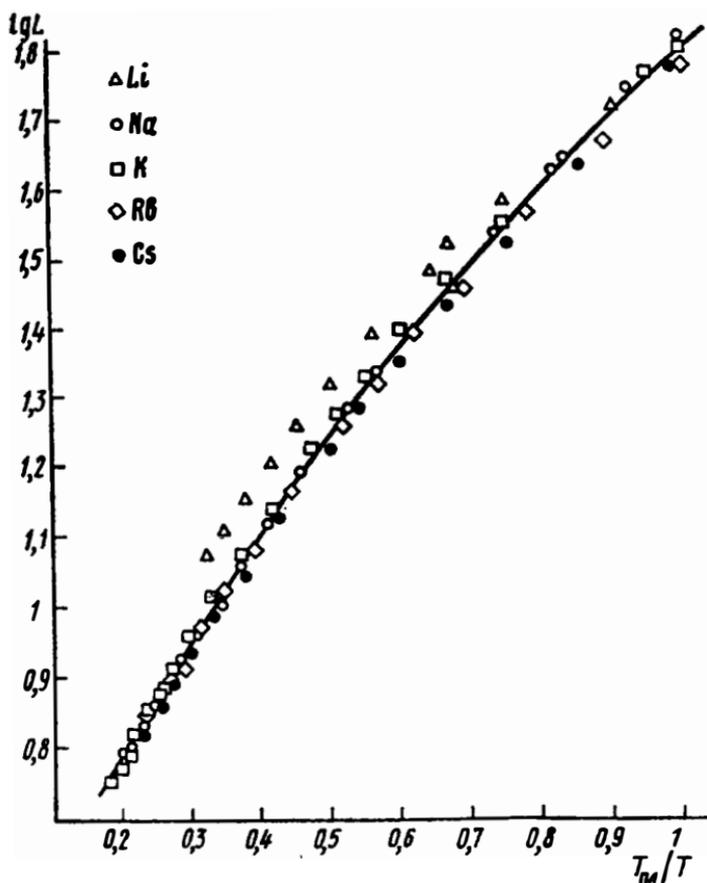


Рис. 13.9. — Зависимость $L(T_{пл}/T)$ для щелочных металлов

является мало заметной, для большой группы металлов, т. е. что существует более или менее общая зависимость

$$L = E \left(\frac{T_{пл}}{T} \right) \quad (13.25)$$

во всяком случае для металлов с компактной кристаллической решеткой. Зависимость (13.25) для группы щелочных металлов изображена на рис. 13.9. Очень тесную группу, практически одну и ту же кривую, образуют Na, K, Rb и Cs. Данные для Li также близки, они отличаются лишь в области достаточно высоких температур. (Обратим внимание, что на рис. 13,7 различия в значениях L были намного большими.)

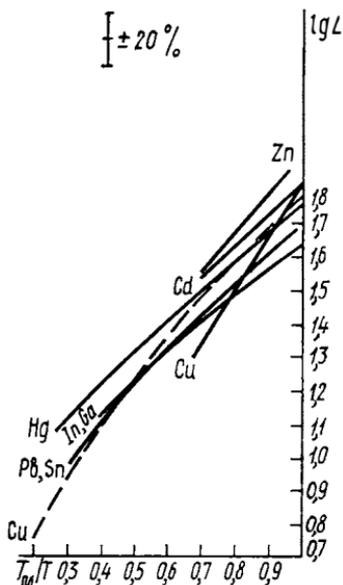


Рис. 13.10. — Зависимость $L(T_{пл}/T)$ для жидких металлов. Пунктир — щелочные металлы

На рис. 13.10 приведены аналогичные зависимости для других металлов. Пунктирная кривая — зависимость для щелочных металлов, перенесенная с рис. 13.9. В целом зависимость (13.25) нельзя считать единой, но кривые группируются все же довольно тесно друг относительно друга, в среднем в пределах 15—20%. (Данные для Zn мы склонны считать менее достоверными.)

Зависимость (13.25) кроме нас рассмотрел также Штраус в работе [235]. Он тоже пришел к выводу, что эта зависимость не является универсальной и для обобщения результатов встал на путь отказа от безразмерного описания, ввел эмпирическую функцию содержащую наряду с $T_{пл}/T$ также и $T_{пл}$.

Из (13.25) для $T = T_{пл}$ следует

$$\frac{\eta_{пл} M^{1/6}}{\rho_{пл}^{2/3} T_{пл}^{1/2}} \approx \text{const.} \quad (13.26)$$

Такая формула была предложена в свое время Андраде на пути рассуждений молекулярно-кинетического характера [215].

Учитывая (13.26), слабую зависимость L от ρ и приближенное соотношение¹

$$\frac{\rho}{\rho_{пл}} \approx f\left(\frac{T}{T_{пл}}\right), \quad (13.27)$$

зависимость (13.25) можно записать также в виде

$$\frac{\eta}{\eta_{пл}} = f\left(\frac{T_{пл}}{T}\right). \quad (13.28)$$

Связь таких переменных была изучена А. Н. Соловьевым в работе [237]; причем был сделан вывод, что зависимость (13.28) распадается на две ветви: на кривую для щелочных металлов и другую, вокруг которой группируются данные для Sn, Hg, Sb, Bi и Ga. Рассмотрение рис. 13.10 убеждает нас, однако, в том, что такое разбиение является довольно условным. Это обстоятельство иллюстрирует и рис. 13.11 непосредственно для зависимости (13.28). Зависимость

$$\frac{\eta M^{1/6}}{\rho_{пл}^{2/3} T_{пл}^{1/6}} = f\left(\frac{T}{T_{пл}}\right), \quad (13.29)$$

являющаяся следствием (13.26) и (13.28), для щелочных металлов проверялась в работе [238].

Еще один аспект вопроса о поведении вязкости жидких металлов мы видим в рассмотрении ее зависимости от удельного объема. Изучение безразмерной вязкости как функции именно этой переменной определяется важной ролью геометрического фактора — среднего расстояния между частицами, которая помимо общих соображений подсказывается и результатами, полученными в § 6 и 7. К этому приводит и известная формула Бачинского, согласно которой кинематическая текучесть $1/\nu$ прямо пропорциональна плотности

$$\frac{1}{\nu} = 1 - b\rho. \quad (13.30)$$

В работе [239] был сделан вывод, что формула Бачинского в первом приближении описывает поведение вязкости жидких металлов, но что по мере увеличения температуры наблюдаются все большие отклонения от этой формулы. Более поздние работы, где был охвачен значительно больший диапазон температур, привели к выводу о существовании больших отклонений от этой формулы.

¹ Согласно [236]

$$\frac{\rho}{\rho_{пл}} = \left[\frac{27}{25} - \frac{2}{25} \left(\frac{T}{T_{пл}} \right) \right].$$

Для широкого диапазона температур в [240 и 241] рекомендуется формула Дулитла:

$$\eta = \frac{b}{ce^{v-v_0}}. \quad (13.31)$$

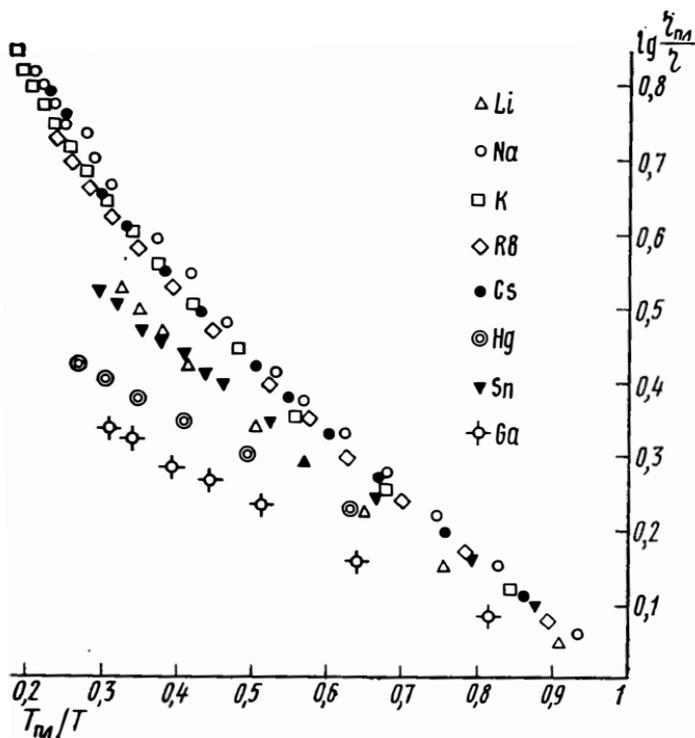


Рис. 13.11. — Зависимость приведенной вязкости жидких металлов от приведенной температуры

При использовании плотности как аргумента в безразмерных соотношениях возникает вопрос, к какому характеристическому параметру должна быть отнесена плотность. Использовать для этой цели плотность твердой фазы или жидкости в тройной точке кажется нам нецелесообразным, так как при этом в игру вступают трудноконтролируемые факторы, определяющие тип кристаллической решетки (см. § 11). Более разумным мы считаем использование в качестве безразмерной переменной симплекса ρ/ρ_0 , где ρ_0 — плотность жидкости, экстраполированная к абсолютному нулю.

В качестве одного из возможных вариантов для безразмерной вязкости мы выбрали $100/L$ (L в тех же единицах, что и выше).

Рассмотрение зависимости $100/L$ от ρ/ρ_0 для металлов, изученных в широком диапазоне температур, приводит к выводу, что линейная зависимость от плотности здесь выполняется в значительно

более широкой области изменения плотности, чем для обычной формы закона Бачинского. Для демонстрации этого факта на рис. 13.12 приведем зависимость $1/L$ от ρ и $\frac{1}{\nu} = \frac{\rho}{\eta}$ от ρ для ка-
 лия.

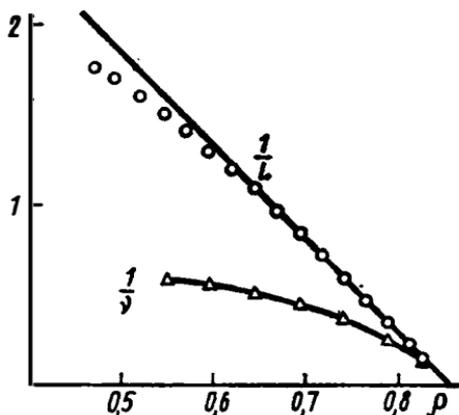


Рис. 13.12. — Сравнение зависимости $L^{-1}(\rho/\rho_0)$ и $\nu^{-1}(\rho/\rho_0)$ для жидкого ка-
 лия

Другой важный факт, на который мы хотим обратить внимание здесь, это то, что аппроксимация соответствующей зависимости к $1/L=0$ (к нулевой текучести, т. е. к бесконечно большой вязкости) дает значения ρ/ρ_0 заметно больше единицы¹ (см. рис. 13.13). Похоже на то, что на фазовой диаграмме существует некоторая линия, ограничивающая область существования переохлажденной жидкости, нечто вроде линии стеклования.

Величины $\frac{\rho(\eta=0)}{\rho_0}$ несколько различаются для разных веществ, они являются индивидуальными безразмерными параметрами, определяющими критериями вещества. Однозначной связи между ними и параметром, определяемым из зависимости $\frac{u^2 M}{RT} = f(K)$, как будто нет, но есть корреляция с параметром ξ , которую и следовало ожидать по логике вещей, так как рассматриваемая здесь форма связи переменных должна находиться в согласии с результатами изучения зависимости $L(K)$, обсуждавшимися выше.

Что касается наклона кривых зависимости $100/L$ от ρ/ρ_0 , то из рис. 13.13 видно, что более пологими являются кривые этого семейства, соответствующие меньшим отношениям $\frac{\rho(\eta=0)}{\rho_0}$. К сожалению, недостаточно высокая точность сведений о тепловом расши-

¹ Практически те же значения ρ/ρ_0 получаются и непосредственно для формулы Бачинского.

рении жидких металлов в широком диапазоне температур препятствует более детальному изучению рассматриваемых закономерностей.

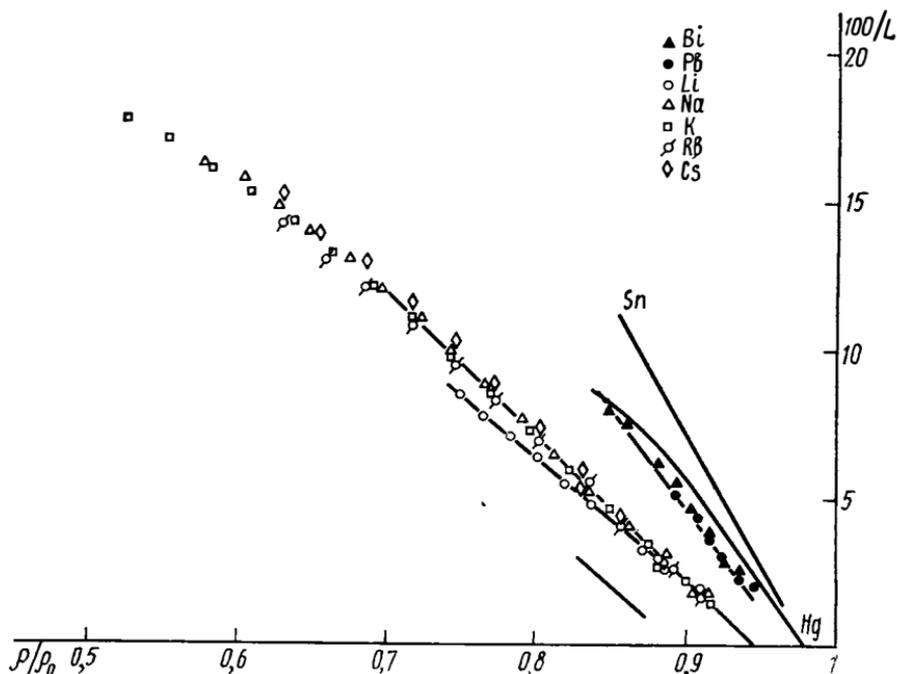


Рис. 13.13. — Кривые зависимости $L^{-1}(Q/Q_0)$ для жидких металлов

При дальнейшем обсуждении вопроса о вязкости жидких металлов целесообразно, вероятно, обратить внимание на существование у них заметного вклада электронной вязкости, т. е. на роль переноса количества движения электронным газом. Если для оценки электронной вязкости использовать формулу элементарной кинетической теории

$$\eta_{\text{э}} = \frac{1}{3} n m v l \quad (13.32)$$

(n — объемная концентрация электронов, m — масса электрона, v — скорость электронов на поверхности Ферми) и исключить величину длины свободного пробега l с помощью формулы Друде для электропроводности, то для электронной вязкости можно получить формулу

$$\eta = \frac{96 z^2 / s}{\gamma (M/\rho)^{2/3}} \cdot 10^{-3} \text{ пз}, \quad (13.33)$$

где γ — удельное электрическое сопротивление в мк Ом·см, z — валентность металла. (При выводе (13.33) использовано приближе-

ние свободных электронов.) Оценка по этой формуле для Li и Na дает значения η_0/η от 11 до 17% (в зависимости от температуры), для K от 5 до 11%, для Rb 2—5%, для Cs 2—1,5%, для Hg—11%.

В заключении этого раздела для полноты картины обратим внимание на одну из попыток построения молекулярно-кинетической теории, связанную с рассматриваемой зависимостью $L(\rho/\rho_0)$. В работе [242] Н. М. Герасимов для модели молекул— жестких шаров получил формулу

$$\eta = c \frac{dv}{b(v-b)} \frac{T^{1/2}}{M^{1/2}}, \quad (13.34)$$

где d — диаметр молекул, b имеет смысл постоянной уравнения Ван-дер-Ваальса¹. Формулу эту легко преобразовать к виду

$$L = \frac{\left[\frac{\rho(\eta=0)}{\rho} \right]^{2/3} \text{const}}{1 - \frac{\rho}{\rho(\eta=0)}}. \quad (13.35)$$

Эта формула в качестве эмпирической несколько хуже согласуется с результатами эксперимента в области больших температур, чем линейная зависимость

$$\frac{1}{L} = \text{const} \left[1 - \frac{\rho}{\rho(\eta=0)} \right]. \quad (13.36)$$

§ 14. Вязкость сжатых газов и жидкостей

Основной вопрос, который здесь подлежит рассмотрению, — это вопрос об описании зависимости вязкости от температуры и давления (или от температуры и плотности), в широком диапазоне состояний от газов, мало отличающихся от идеальных, до плотных жидкостей под давлением.

Существует довольно большое количество работ, где рассматриваются соотношения в приведенных переменных

$$\frac{\eta}{\eta^*} = f_1(\tau, \pi)$$

или

$$\frac{\eta}{\eta^*} = f_2(\tau, \varphi). \quad (14.1)$$

Они отличаются друг от друга в первую очередь выбором характеристической вязкости η^* . В качестве этой величины используются следующие:

$$\eta_{11} = \eta(1, 0), \quad (14.2)$$

¹ При выводе (13.32) в [242] допущена ошибка, в результате чего множитель $M^{1/2}$ оказался не в знаменателе, а в числителе.

$$\eta_2 = \eta_{кр} = \eta \quad (11), \quad (14.3)$$

$$\eta_3 = \frac{T_{кр}^{1/2} M^{1/2}}{V_{кр}^{2/3}}, \quad (14.4)$$

$$\eta_4 = \frac{M^{1/2} P_{кр}^{2/3}}{T_{кр}^{1/3}}. \quad (14.5)$$

Первая величина из этого перечня представляет собой вязкость разреженного пара при критической температуре, вторая — вязкость в критической точке (точнее, значение вязкости, экстраполированное к критическим параметрам; в самой критической точке, по-видимому, наблюдается некоторая особенность в поведении вязкости [243]). Величины η_3 и η_4 аналогичны рассмотренным в § 12 (см. 12.2), (12.4).

Рассмотрение отношений η_i/η_k для разных веществ можно считать способом удобной проверки степени выполнимости закона соответственных состояний. В монографиях [75] и [64] дан довольно детальный обзор работ такого рода, что позволяет нам здесь не останавливаться на подробностях.

Исходя из сведений, полученных в § 13, нельзя ожидать, чтобы функции (14.1) могли быть одинаковыми для широкого круга веществ, во всяком случае для плотных жидкостей. В общем случае можно утверждать, что функции f_1 и f_2 должны включать в себя два определяющих критерия: основной критерий подобия A и критерий B , проявляющий себя в явлениях вязкости

$$\begin{aligned} f_1 &= f_1(\tau, \pi, A, B), \\ f_2 &= f_2(\tau, \varphi, A, B). \end{aligned} \quad (14.6)$$

То же заключение должно в принципе быть справедливым и для отношений η_i/η_k :

$$\frac{\eta_i}{\eta_k} = f(A, B). \quad (14.7)$$

Роль параметра A в (14.7) зависит от выбора η_i и η_k . В целом эта роль не является очень большой, что следует из факта слабого влияния A в соотношениях для вязкости жидкостей на линии насыщения, рассмотренных в § 13.

Роль параметра B в (14.6) должна заметно изменяться от почти неощутимой для разреженных газов до вполне значительной для плотных жидкостей, как это следует из выводов § 12 и 13. Для суждений о том, насколько велика роль параметра B в области плотностей порядка критической (мы ниже разъясним, почему состояние имеет смысл характеризовать здесь именно плотностью), удобно рассмотреть отношение η_2/η_1 . В [244] мы обратили внимание на приближенное постоянство этой величины для широкого круга веществ. Ниже мы приводим таблицу, иллюстрирующую этот факт. Значения η_1 взяты из [192—194], значения η_2 определены на

основе экспериментальных данных путем их интерполяции (экстраполяции) с помощью формулы (14.9).

Отклонение индивидуальных значений отношения $\eta_{кр}/\eta_{кр}^0$ от среднего значения 2,25 лишь в одном случае, для гексана, достигает 10% и может быть в значительной мере отнесено за счет неточности величины $\eta_{кр}$. В целом, как видим, роль определяющих критериев подобия для вязкости вблизи критической точки сравнительно невелика.

Таблица 14.1

| Вещество | $\eta_1 = \eta_{кр}^0$ 10 ⁻⁴ пз | $\eta_2 = \eta_{кр}'$ 10 ⁻⁴ пз | $\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\eta_{кр}}{\eta_{кр}^0}$ |
|-----------------|---|--|---|
| Аг | 1,24 | 2,86 | 2,3 ₁ |
| СО ₂ | 1,52 | 3,38 | 2,2 ₃ |
| СО | 0,874 | 1,88 | 2,1 ₅ |
| N ₂ | 0,86 | 1,95 | 2,2 ₇ |
| O ₂ | 1,16 | 2,6 | 2,2 ₄ |
| Этилен | 0,975 | 2,20 | 2,2 ₅ |
| Гексан | 1,07 | 2,68 | 2,4 ₈ |
| Гептан | 1,08 | 2,53 | 2,3 ₄ |
| Бензол | 1,42 | 2,95 | 2,0 ₈ |

Конкретный способ анализа поведения вязкости в широком диапазоне состояний связан с рассмотрением важной закономерности, характерной для так называемой избыточной вязкости, т. е. для разности между вязкостью вещества при данных температуре и давлении и вязкостью разреженного (в указанном выше смысле) газа при той же температуре.

В [244] мы установили, что избыточная вязкость в широком диапазоне состояний от слабо сжатого газа до плотной конденсированной жидкости представляет собой однозначную функцию одной переменной — удельного объема (или плотности):

$$\eta(p, T) - \eta(0, T) = f(v). \quad (14.8)$$

Довольно сложная зависимость вязкости от температуры и давления передается монотонной функцией объема. Это соотношение оказывается справедливым с точностью, близкой к точности лучших экспериментальных данных; оно получило довольно широкое распространение (см., например, [245, 305]). Здесь мы вновь встречаемся с особой ролью удельного объема как важнейшего фактора, определяющего поведение вещества, с особой ролью геометрии в природе неупорядоченных состояний. (Вспомним важную роль объема в поведении сжимаемости — см. § 7.)

В качестве простой функции, аппроксимирующей (14.8), мы предложили следующую:

$$\Delta\eta = \eta(p, T) - \eta(0, T) = \frac{c}{v^{1/3}(v-b)}. \quad (14.9)$$

При относительно малых удельных объемах эта функция мало отличается от формулы Бачинского; в области сжатого газа роль множителя $v^{1/3}$ в знаменателе становится существенной.

С точки зрения теории термодинамического подобия представляет интерес рассмотреть безразмерные комплексы, включающие константы c и b формулы (14.9), аналогично тому, как это было сделано в свое время Бачинским для параметров его знаменитого уравнения. В [244] мы рассмотрели следующие комплексы:

$$\frac{cM^{1/3}}{T_{кр}^{1/2} b^{2/3}} \quad (14.10)$$

и

$$\frac{b}{V_{кр}}. \quad (14.11)$$

Значения этих комплексов мы приводим в табл. 14.2.

Т а б л и ц а 14.2

| Вещество | $\frac{cM^{1/3}}{T^{1/2} b^{2/3}} \cdot 10^3$ | $b/V_{кр}$ |
|-----------------|---|------------|
| CO ₂ | 4,8 | 0,305 |
| CO | 4,8 | 0,30 |
| N ₂ | 5,1 | 0,30 |
| O ₂ | 5,0 | 0,3 |
| Этилен | 5,5 | 0,323 |
| Гексан | 5,8 | 0,307 |
| Гептан | 5,8 | 0,309 |
| Бензол | 4,2 | 0,328 |

По-видимому, стоило бы провести более обстоятельное изучение этих комплексов с тем, чтобы выяснить, на чем в первую очередь сказывается роль критериев A и B , на величине b , характеризующей некий «собственный» объем, или на параметре c .

В связи с результатами табл. 14.2 стоит еще раз обратить внимание на то, что нулевая текучесть должна иметь место при удельных объемах, заметно (на $\sim 20\%$) больших, чем объемы жидкой фазы, экстраполированные к абсолютному нулю (см. табл. 6.3), что свидетельствует о существовании некоторого предела на фазовой диаграмме переохлажденной жидкости, как это было отмечено и выше в § 13 для жидких металлов. Не случайно Бачинский называет соответствующую величину «предельным объемом» [216].

Средняя величина отношения $b/V_{кр}$ оказывается близкой к числу 4/13, найденному Бачинским [216].

Несколько иной способ применения теории подобия к соотношению (14.9) рассмотрен в [246 и 247], где та же зависимость представлена в форме связи безразмерных комплексов:

$$\sigma = \alpha - \beta \omega, \quad (14.12)$$

$$\sigma = \frac{\rho^{4/3} T_{кр}^{7/6}}{\Delta\eta P_{кр}^{2/3} M^{5/6}} \quad (14.13)$$

и

$$\omega = \frac{\rho T_{кр}}{P_{кр} M}. \quad (14.14)$$

Обработкой данных для восьми газов (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , метан, этилен, этан и пропан) получено:

$$\alpha = 5,33, \beta = 38,7 \quad (14.15)$$

для η в миллипуазах, ρ в $г/см^3$, p в атмосферах.

В монографии [200] зависимость (14.12) проверена для семи насыщенных углеводородов (до октана) и найдено:

$$\alpha = 5,06, \beta = 33,3. \quad (14.16)$$

Разброс точек относительно усредняющих прямых в [246, 247 и 200] соответствует погрешности вязкости в 3—5%.

Формула (14.12) с тем или иным набором параметров может быть рекомендована для приближенных расчетов вязкости сжатых газов и жидкостей. Речь идет здесь, конечно, именно о приближенных расчетах, так как соотношения (14.12) с постоянными коэффициентами не учитывают роли определяющих критериев и могут давать достаточно хорошие результаты лишь для плотностей, меньших критической. Сформулируем методы расчета.

Определяется: вязкость сжатого газа и жидкости (приближенный расчет) в дополнение к вязкости идеального газа и совокупности термодинамических свойств газа и жидкости.

Исходные данные: давление насыщенного пара p при t_1 , $t_{кнп}$, ρ жидкости на линии насыщения при t_2 , M .

Метод расчета: по формуле (14.12).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {7}, плотность $\rho = \rho(p, T)$ — методом {29}. По формуле (14.12) определяется $\Delta\eta = \eta(p, T) - \eta(0, T)$; $\eta(0, T)$ определяется методом {31}.

{37}

Определяется: вязкость сжатого газа и жидкости (приближенный расчет) в дополнение к вязкости идеального газа и совокупности термодинамических свойств газа и жидкости.

Исходные данные: ρ_1 и ρ_2 при t_1 и t_2 (плотности жидкой фазы на линии насыщения), p при t_3 , (давление паров), M .

Метод расчета: по формуле (14.12).

Последовательность расчета: $T_{кр}$ и $P_{кр}$ находятся методом {17}, плотность $\rho = \rho(p, T)$ — методом {30}. По формуле (14.12) определяется $\Delta\eta$; $\eta(0, T)$ определяется методом {32}.

{38}

В качестве примеров для расчета используем совокупности исходных данных для *n*-гексана 8 и 17. Расчет проводим для изотермы 275° — наивысшей из экспериментально изученных. Результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3

| p, атм | η , мпз | | |
|--------|-------------------|-------------------|----------------------|
| | расчет | | эксперимент [200] |
| | {37} | {38} | |
| 50 | 0,28 ₆ | 0,28 ₆ | 0,320 |
| 100 | 0,54 ₂ | 0,54 ₂ | 0,525 |
| 150 | 0,66 ₅ | 0,66 ₃ | 0,651 |
| 200 | 0,78 ₃ | 0,77 ₂ | 0,745 |
| 250 | 0,86 ₆ | 0,83 ₅ | 0,835 |

Возможность расчетов при более высоких давлениях ограничена диапазоном табл. 8.1—8.6. Согласно оценок с экспериментом следует считать вполне удовлетворительным. Наибольшие расхождения имеют место при давлении 50 атм, т. е. в околоскритической области, где велики и погрешности интерполяции как экспериментальных, так и расчетных данных.

Отдельного исследования заслуживает вопрос об *объемной вязкости жидкостей и сжатых газов*. Соображения теории подобия здесь ограничиваются одноатомными веществами, поскольку для многоатомных веществ объемная вязкость существенно зависит от процессов релаксации внутренних степеней свободы молекул. обстоятельное изучение поведения объемной вязкости в аргоне, криптоне и ксеноне имеется в работе [303], где показано, в частности, существование подобия температурной зависимости объемной вязкости на линии насыщения. О подобии объемной вязкости этих же веществ говорится в работе [304], однако сопоставление проведено авторами только для тройной точки, а анализ их экспериментальных данных не дает оснований для уверенного заключения такого рода.

§ 15. Теплопроводность жидкостей и сжатых газов

Рассмотрим сначала вопрос о теплопроводности жидкостей на линии насыщения. Температурная зависимость теплопроводности в форме связи симплексов

$$\frac{\lambda}{\lambda^*} = f(\tau), \quad (15.1)$$

где λ^* — значение теплопроводности при фиксированной приведенной температуре, была изучена впервые в работе Риделя [248], который пришел к выводу, что эта зависимость является одинаковой для класса неассоциированных жидкостей и может быть описана формулой

$$\frac{\lambda}{\lambda_{кр}} = 1 + 6,7(1 - \tau)^{2/3}. \quad (15.2)$$

Для той же зависимости Шнайдер [249] предложил позднее иную формулу:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{кр}} = 1 + 4,20(1 - \tau)^{5/6}. \quad (15.3)$$

Выполнимость соотношений типа (15.1) проверялась также в работах [250—253].

Другой подход к рассмотрению того же вопроса связан с выявлением корреляции между температурными коэффициентами теплопроводности

$$-\alpha_\lambda = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dT} \quad (15.4)$$

и плотности

$$-\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}. \quad (15.5)$$

Такая корреляция была обнаружена работами Мак-Лаклина и др. [254—257] и рассматривалась как подтверждение предложенной молекулярной модели переноса тепла в жидкостях.

Связь величин α_λ и α становится понятной с точки зрения формулы А. С. Предводителя, связывающей теплопроводность жидкости с плотностью [258]:

$$\lambda = B\rho^{4/3}. \quad (15.6)$$

Эта формула хорошо описывает экспериментальный материал по теплопроводности органических жидкостей в области температур приблизительно до точек кипения [259]. В более широком интервале температур она должна быть заменена более общей формулой

$$\Delta\lambda = \lambda(p, T) - \lambda(0, T) = f(\rho), \quad (15.7)$$

передающей тот важный эмпирический факт, что избыточная теплопроводность жидкостей и сжатых газов (т. е. разность между теплопроводностью вещества при заданных давлении и температуре и теплопроводностью разреженного газа при той же температуре) является однозначной (и монотонной) функцией плотности.

Формула (15.7) по своему содержанию аналогична формуле (14.8) для вязкости. Зависимость теплопроводности от температуры и давления она сводит к зависимости от одной переменной — плотности или объема. Здесь мы опять встречаемся с проявлением

исключительности переменной ν , с особой ролью геометрического фактора в описании свойств жидкого состояния вещества в широком смысле этого слова.

Формула (15.7) справедлива в обширной области состояний, однако вблизи критической точки изотермы расслаиваются в связи с проявлением аномального поведения теплопроводности; слабое расслоение по изотермам остается и в жидкой фазе. Не вызывает сомнения справедливость (15.7) в области значений $\tau > 1,3$ [212].

Проверка универсальности формулы (15.7) в безразмерных переменных проводилась Я. М. Назиевым и И. Ф. Голубевым путем изучения соотношений

$$\frac{\lambda(p, T) - \lambda(0, T)}{\lambda(p_{кр}, T_{кр}) - \lambda(0, T_{кр})} = F\left(\frac{p}{p_{кр}}\right). \quad (15.8)$$

Общие закономерности, свойственные зависимости теплопроводности жидкостей от температуры и от плотности, не вызывают сомнений. Сложнее обстоит дело с вопросом о подобии абсолютных значений теплопроводности. Для изучения этого вопроса можно рассмотреть безразмерный комплекс

$$\kappa = \frac{B p_{кр}^{2/3} M^{1/6}}{T_{кр}^{1/6}}, \quad (15.9)$$

где B — постоянная, определяемая соотношением (15.6). Анализ этого комплекса для нормальных органических жидкостей приводит к выводу, что величина κ изменяется довольно сильно (почти в два раза) от вещества к веществу и слабо коррелирует с параметром A . Мы имеем здесь дело с проявлениями иных определяющих критериев, что не является удивительным, если учесть сложный характер механизма переноса тепла в жидкостях, участие внутренних степеней свободы молекул в этом процессе.

Не приводят к достаточно хорошим результатам и рассуждения Риделя [260], который сопоставил комплекс Q с размерностью молярной теплоемкости

$$Q = \frac{\lambda_{0,6} V_0^{1/6} M^{1/2}}{p_{кр}^{1/2}} \quad (15.10)$$

($\lambda_{0,6}$ — значения теплопроводности при $\tau = 0,6$, V_0 — молярный объем жидкости, экстраполированный к $T = 0$) с величиной своего определяющего критерия α_R . Связь Q и α_R по Риделю передается формулой

$$Q = 0,315 + 0,130 (\alpha_R - 7). \quad (15.11)$$

Зависимость эта, однако, должна рассматриваться лишь как корреляция. На графике $Q(\alpha_R)$ Риделя для ряда веществ имеются отклонения порядка 10%; по Шнайдеру [249] эти отклонения мо-

гут достигать 40% и даже более. Значительно лучшие результаты дает рассмотрение безразмерных соотношений, описывающих поведение не теплопроводности, а температуроводности

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}. \quad (15.12)$$

С точки зрения феноменологического аспекта теории подобия это можно объяснить тем, что введение в соответствующие формулы теплоемкости является фактически введением своей особой размерной единицы для описания количества тепла; количество тепла измеряется для каждого вещества своим индивидуальным масштабом, а не выражается автоматически через кинетическую энергию, чего мы могли бы требовать для механической системы без внутренних степеней свободы, но что не является обязательным и безусловным для рассматриваемых сложных систем. Роль внутренних степеней свободы тем самым хорошо ли, плохо ли, но учитывается величиной теплоемкости.

Еще более результативно применение теории подобия совместно с соображениями молекулярно-кинетического характера. В монографии [259] мы изложили свой подход к описанию теплопроводности в жидкостях на основе представлений о переносе энергии коллективными движениями среды, гипер акустическими волнами. Эти соображения привели нас к формуле

$$\lambda = \psi u (c_p \rho)^{2/3} k^{1/3}, \quad (15.13)$$

где u — скорость гиперзвука, k — постоянная Больцмана. Безразмерный параметр ψ в этой формуле остался до конца не раскрытым, поскольку он определяется недостаточно известными деталями процесса. В его расшифровке значительную помощь оказывает теория подобия.

Из общих соображений следует ожидать, что величина ψ должна быть функцией безразмерных параметров, характеризующих состояние вещества. Для линии насыщения можно считать, в частности, что

$$\psi = \psi(\tau). \quad (15.14)$$

Проверке этого заключения посвящен рис. 15.1, где каждому веществу соответствует одна точка или две точки при разных температурах. Для 28 изученных неассоциированных жидкостей среднее квадратичное отклонение от аппроксимирующей прямой на рис. 15.1 составляет 3,8%. Максимальные отклонения (в трех случаях) не превосходят 8%. Другую форму той же зависимости представляет выражение

$$\lambda = 2,12 u (c_p \rho)^{2/3} k^{1/3} \left(\frac{\rho_{кр}}{\rho} \right)^{5/3} = 2,12 u (c_p \rho_{кр})^{2/3} k^{1/3} \frac{\rho_{кр}}{\rho}, \quad (15.15)$$

где функция ψ выражена через приведенную плотность.

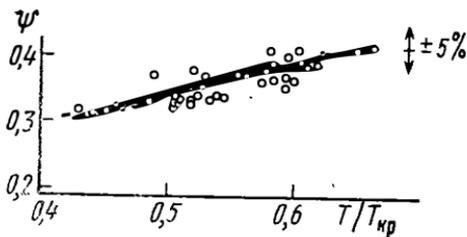


Рис. 15.1. — Зависимость параметра ψ от приведенной температуры

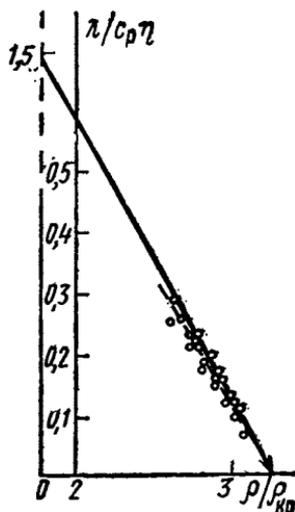


Рис. 15.2. — Зависимость $\frac{\lambda}{\eta c_p}$ от $\rho/\rho_{кр}$

В работах [115 и 261] мы рассмотрели и иные формы того же соотношения:

$$\lambda = 0,51 u (c_p \rho)^{2/3} k^{1/3} (\alpha T)^{1/3}; \quad (15.16)$$

$$\lambda = 1,32 R^{1/2} k^{1/3} \frac{T^{1/2} (c_p \rho)^{2/3}}{M^{1/2} (\alpha T)^{2/3}}; \quad (15.17)$$

α — коэффициент расширения. В последней формуле скорость звука исключена путем использования безразмерного соотношения

$$\frac{u^2 M}{RT} = f(\alpha T) \quad (15.18)$$

(см. (7.49)).

Приведенные здесь формулы (15.15) — (15.17) хорошо согласуются с экспериментом и могут быть рекомендованы для практических расчетов, в частности, на основе методов, описанных в предыдущих параграфах.

Рассмотрим два из предлагаемых методов расчета, основанных на формуле (15.15). Эти методы дополняют основные методы расчета комплекса свойств.

Определяется: теплопроводность жидкости на линии насыщения в зависимости от температуры в дополнение к комплексу термодинамических свойств, вязкости и коэффициенту самодиффузии газов.

Исходные данные: ρ_1 при температуре t_1 ; q при температуре t , $t_{кип}$, M .

Метод расчета: на основе формулы (15.15).

Последовательность расчета: $Q(T)$ и $Q_{кр}$ определяются методом {39}

{12}; методом {30} находятся теплоемкости C_p и C_v , отношение C_p/C_v определяется из этих расчетов или по формуле (9.5), изотермическая сжимаемость вычисляется методом {27} или {27а}, скорость звука u определяется по формулам (7.43) и (7.44); для вычисления теплопроводности служит формула (15.15).

В качестве примера расчета этим методом используем 8. Результаты расчетов скорости звука и теплопроводности сопоставлены с экспериментом в табл. 15.1.

Таблица 15.1

| t , ° | u , м/с | | | λ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ | | |
|---------|-----------|------|------------|---|-------|-------|
| | {39} | {40} | {324, 326} | {39} | {40} | [259] |
| 0 | 1192 | 1176 | 1189 | 0,132 | 0,130 | |
| 10 | 1144 | 1132 | 1143 | 0,130 | 0,128 | |
| 20 | 1096 | 1091 | 1098 | 0,128 | 0,127 | 0,125 |
| 30 | 1052 | 1053 | 1054 | 0,126 | 0,126 | 0,123 |
| 40 | 1012 | 1019 | 1010 | 0,124 | 0,125 | 0,120 |
| 50 | 967 | 973 | | 0,122 | 0,123 | 0,118 |
| 60 | 926 | 932 | 921 | 0,120 | 0,121 | 0,116 |
| 70 | 881 | 887 | | 0,118 | 0,119 | |
| 80 | 840 | 846 | 834 | 0,116 | 0,117 | |

Определяются: теплопроводность жидкости на линии насыщения в зависимости от температуры в дополнение к комплексу термодинамических свойств, вязкости и коэффициенту самодиффузии газов. **Исходные данные:** p при температуре t , q_1 при температуре t_1 , q_2 при температуре t_2 , M .

Метод расчета: на основе формулы (15.15).

Последовательность расчета: $q(T)$ и $q_{кр}$ определяются методом {40} {17}; методом {31} находятся теплоемкости C_p и C_v и отношение C_p/C_v . Изотермическая сжимаемость определяется методом {28} или {28а}; скорость звука u определяется по формулам (7.43) и (7.44); для вычисления теплопроводности служит формула (15.15).

Примером расчета служит 17; результаты расчетов в табл. 15.1.

Согласие расчетов с экспериментальными данными является, как видно, вполне удовлетворительным.

Разработанные методы расчета без труда могут быть распространены на жидкости под давлением большим давления насыщенного пара. Для этой цели можно использовать формулу (15.6), определив коэффициент B по одному из вычисленных значений на линии насыщения. Уточнение способов расчета $\lambda(0, T)$ позволит в дальнейшем проводить вычисления теплопроводности во всем диапазоне жидко-газового состояния вещества на основе формулы (15.7).

Другой аспект вопроса о теплопроводности жидкостей — выяснение связи теплопроводности с вязкостью. Здесь представляет интерес, в частности, рассмотрение безразмерного комплекса, аналогичного комплексу Максвелла для газов

$$f = \frac{\lambda}{\eta c_v} \quad (15.19)$$

или числу Прандтля

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}. \quad (15.20)$$

Для первого из этих комплексов А. С. Предводителевым [262] из соображений молекулярно-кинетического характера было получено

$$\frac{\lambda}{\eta c_v} = f_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right), \quad (15.21)$$

где b — постоянная, аналогичная постоянной Ван-дер-Ваальса или константе формулы Бачинского, f_0 — значение комплекса Максвелла для газов. При сопоставлении этой формулы с экспериментом для органических жидкостей А. С. Предводителев разбил жидкости на две группы. Для первой из них (15.21) согласуется с экспериментом при $f_0 = 2,3$, для второй при $f_0 = 1,8$. При внимательном рассмотрении соответствующего материала можно заметить, что вещества, выделенные А. С. Предводителевым во вторую группу, имеют пропорционально меньшие значения отношения теплоемкостей c_p/c_v (по расчетам А. С. Предводителева), чем вещества первой группы. Отсюда следует, что (15.21) может быть записана в виде

$$\frac{1}{Pr} = \frac{\lambda}{\eta c_p} = f'_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \quad (15.22)$$

с одинаковым для широкого класса веществ множителем f'_0 [244].

Для проверки формулы (15.22) на рис. 15.2 мы построили зависимость $\lambda/\eta c_p$ от $\rho/\rho_{кр}$. Каждому веществу на этом графике соответствует одна точка или две точки при крайних значениях температуры. Точки в целом неплохо группируются вокруг общей прямой, соответствующей формуле (15.22) в выбранных переменных. Отмечаем, что ординате, равной нулю, соответствует значение

$$\rho_0/\rho_{кр} = 3,2 (2), \quad (15.23)$$

которое практически совпадает с тем же отношением, найденным Бачинским из его формулы. Это совпадение не является сколь угодно удивительным, если учесть, что именно вязкость в первую очередь определяет характер изменения комплекса

$$\frac{1}{Pr} = \frac{\lambda}{\eta c_p} = 1,5 \left(1 - \frac{1}{3,22} \cdot \frac{\rho}{\rho_{кр}} \right). \quad (15.24)$$

Не следует, однако, думать, что эта формула может описать всю область состояний, от плотной жидкости до слабо сжатого газа, на том основании, что она дает удовлетворительные результаты для этих крайних областей. Есть основания полагать, что для плотных сред ее справедливость ограничивается значениями $\rho/\rho_{кр}$ порядка 2. В области значений приведенной плотности, меньших 1,5, судя по данным для этана, наблюдается «провисание» экспериментальных данных в сравнении с линейной зависимостью (15.24). При этом возникает и расслоение по изотермам. «Провисание» кривых увеличивается по мере приближения к критической изотерме. Отклонение от (15.24) в этой области явным образом связано с поведением теплоемкости c_p , со значительным подъемом этой величины даже в сравнительно далекой окрестности критической точки. В связи с этим возникает естественное желание изучить поведение комплекса $\lambda/\eta c_v$, учитывая более слабый характер околочритических аномалий теплоемкости при постоянном объеме. К сожалению, эти намерения приходится отложить на будущее, так как существующий экспериментальный материал для этого недостаточен. Что касается поведения комплекса $\lambda/\eta c_v$ для плотных жидкостей, то картина здесь не очень сильно отличается от таковой для $\lambda/\eta c_p$.

§ 16. Самодиффузия в жидкостях и сжатых газах

Вопрос о подобии коэффициента самодиффузии в умеренно сжатых газах довольно детально рассмотрен в работах [204 и 263]. В первой из них на основе анализа экспериментальных данных для Ag, Kг, N₂ и CO₂ сделан вывод о постоянстве произведения коэффициента самодиффузии D на плотность при постоянной температуре в области приведенных температур 1—2,3 до плотностей $\rho/\rho_{кр}$ 1 ÷ 1,5:

$$D \rho = \text{const} \quad (16.1)$$

или $D = D_0$, где D_0 — коэффициент самодиффузии идеального газа той же плотности. Такая простая закономерность позволяет использовать для расчетов самодиффузии формулы (12.18), найденные для разреженных газов, и распространить методы расчета {31} и {34} на случай самодиффузии сжатых газов. Появившиеся позднее экспериментальные данные дают основание считать, что формула (16.1) не является очень точной, но вполне пригодна для описания самодиффузии в первом приближении. Так, по данным работы [264], зависимость $D\rho$ от ρ для Kг при 25° имеет минимум, глубина которого, однако, не превышает 2%. В работе [265] для SF₆ было выявлено монотонное убывание $D\rho$ в зависимости от плотности, но до $\rho/\rho_{кр} \sim 1$ отклонение от постоянства не превышает приблизительно 10%.

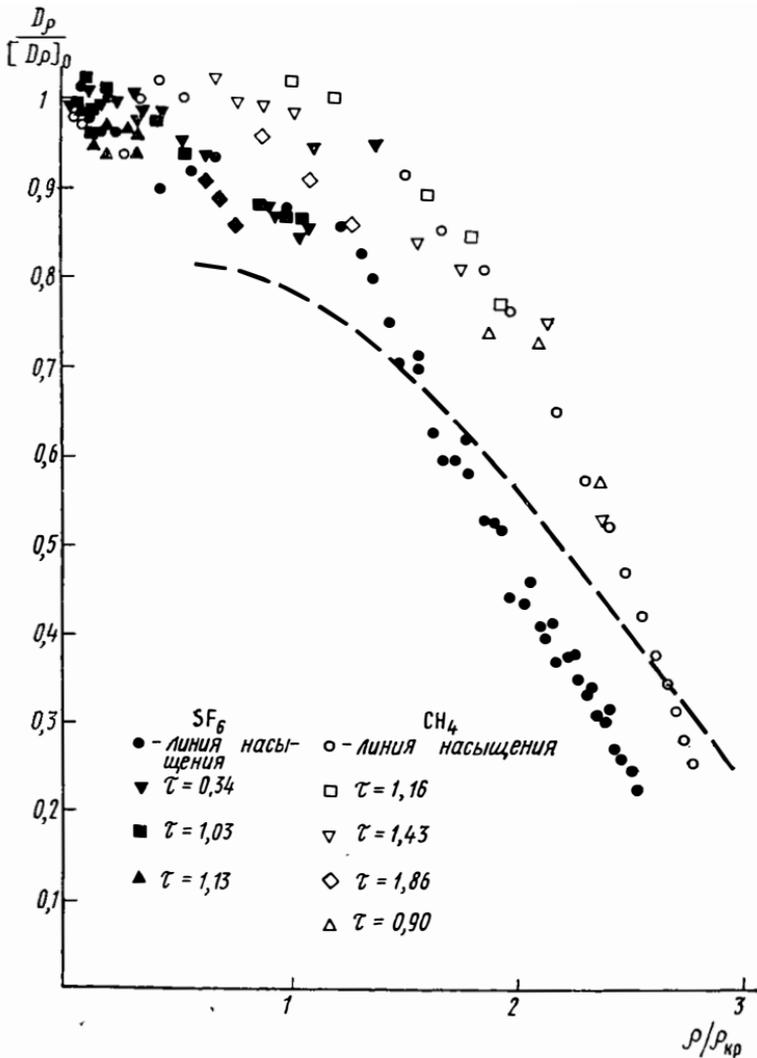


Рис. 16.1. — Зависимость $\frac{D\rho}{[D\rho]_0}$ от $\rho/\rho_{кр}$

Соотношение (16.1) в работе [263] было представлено в другой форме:

$$D \frac{M^{1/2} P_{кр}^{1/3}}{T_{кр}^{5/3}} \cdot \frac{\rho}{\rho_{кр}} = 10,7 \cdot 10^{-5} \frac{T}{T_{кр}} \quad (16.2)$$

для $\rho/\rho_{кр} \leq 1,5$. Для зависимости от температуры здесь, как видим, взято соотношение, упрощенное в сравнении с (12.18).

В той же работе имеется и формула, предназначенная для описания самодиффузии в жидкой фазе:

$$D \frac{M^{1/2} P_{кр}^{1/2}}{T_{кр}^{3/2}} = 3,67 \cdot 10^{-5} \frac{\tau^{3,5}}{\pi^{0,5}}. \quad (16.3)$$

Эта формула получена на основе небольшого экспериментального материала (данные для трех инертных газов); ее значение не следует переоценивать.

Полутеоретический подход к вопросу о самодиффузии в плотных газах и жидкостях приведен в работе [266]. Автор работы основывается на теории Энскога для явлений переноса для газа из молекул — твердых сфер, вводя в нее поправку, учитывающую корреляцию движений молекул. Эта поправка вводится эмпирически на основе результатов машинных расчетов. В результате получается формула

$$10^8 D = 1,530 \left(\frac{T}{MI} \right)^{1/2} [V^{2/3} - I]. \quad (16.4)$$

Здесь V — молярный объем, а I — параметр, определяемый как результат экстраполяции зависимости $D(V)$ к $D=0$. Этот параметр, вводимый эмпирически, имеет, однако, и простой смысл

$$I = 1,256 V_0^{2/3}, \quad (16.5)$$

где V_0 — объем плотной упаковки жестких сфер. Формула (16.4) справедлива до значений $V/V_{кр} < 1,4$. Рассмотренный автором экспериментальный материал согласуется с (16.4) в части зависимости от V : в переменных $D - V^{2/3}$ получаются прямые линии, однако величина I оказывается зависящей от температуры, во всяком случае для $T/T_{кр} < 0,85$.

Для суждений об изменении коэффициента диффузии с плотностью во всем диапазоне состояний от идеального газа до плотной жидкости на рис. 16.1 мы привели экспериментальные данные по самодиффузии в веществах с простыми симметричными молекулами CH_4 и SF_6 в форме связи

$$\frac{D\rho}{[D\rho]_0} = f(\rho/\rho_{кр}). \quad (16.6)$$

В этой зависимости $[D\rho]_0$ рассматривается как величина, подчиняющаяся законам идеальных газов, в частности формулам (12.8). Пунктиром на рисунке изображена кривая (16.4) при условии $(V_{кр}/V_0)^{2/3} \approx 3$ в согласии с [266]. Экспериментальный материал взят нами из работ [264—266]. На рисунке изображены данные, полученные для разных изотерм и для линии насыщения.

В целом видно, что в первом приближении D/D_0 зависит именно от плотности (удельного объема).

Второе, что бросается в глаза при рассмотрении рис. 16.1 — различие в поведении метана и шестифтористой серы. В области

плотной жидкости при $\rho/\rho_{\text{кр}} \sim 2,5$ это различие достигает двукратного. Налицо заведомое нарушение термодинамического подобия, проявление какого-то определяющего критерия, специфического для процесса диффузии. Сразу же возникает вопрос, не является ли этот определяющий критерий тем самым критерием, который проявлял себя в явлении вязкости. В связи с этим следует обратить внимание на известную формулу Стокса — Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6 \pi \eta r}. \quad (16.7)$$

Формула эта имеет вполне четкий смысл для диффузии макрочастиц, для описания броуновского движения, когда к движению в жидкости шарика радиуса r можно применить уравнения макроскопической гидродинамики и использовать понятие о вязкости как макроскопической характеристике такого движения. Применение этой формулы для самодиффузии представляет собой экстраполяцию, законность которой не может быть строго аргументирована. Смысл величин r при этом остается открытым, хотя по порядку величины из (16.7) получаются вполне разумные значения атомных масштабов.

Наряду с (16.7) имеется и иная форма того же закона:

$$D = \frac{kT}{4 \pi \eta r}, \quad (16.8)$$

получающаяся из тех же соображений при учете проскальзывания частиц. Существуют и ряд других подобных формул, отличающихся коэффициентами [267].

Соотношение Стокса — Эйнштейна используется чаще всего для сопоставления значений энергии активации диффузии u_D в формуле

$$D = D_0 e^{-\frac{u_D}{RT}} \quad (16.9)$$

и энергии активации вязкости u_η в аналогичной формуле

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{u_\eta}{RT}}. \quad (16.10)$$

Здесь надо обратить внимание на источник возможного недоразумения. Дело в том, что формулы (16.7), (16.9) и (16.10) с постоянными значениями энергий активации несовместимы. Значения u_η или u_D или, по крайней мере, одно из них обязано быть функцией температуры, иначе формула (16.7) не будет выполняема. Логично определить энергии активации не как показатели в экспоненциальных формулах (16.9) и (16.10), а через производные

$$-\frac{\tilde{u}_D}{R} = \frac{d \ln D}{d(1/T)} \quad (16.11)$$

и

$$\frac{\tilde{u}_\eta}{R} = \frac{d \ln \eta}{d 1/T}. \quad (16.12)$$

При таком определении из (16.7) следует

$$\tilde{u}_D = \tilde{u}_\eta + RT, \quad (16.13)$$

что отнюдь не тождественно формуле

$$u_D = u_\eta + RT, \quad (16.14)$$

которую иногда пишут (см., например, [179]).

Вопрос о степени справедливости соотношения (16.13) изучен недостаточно хорошо. По сводке данных для жидких металлов в [267] автором сделан вывод о несправедливости (16.13), а согласно работе [268] для щелочных металлов параллелизм температурной зависимости вязкости и диффузии прослеживается довольно четко. В работе [269] для органических жидкостей найдено, что

$$\tilde{u}_D = \tilde{u}_\eta.$$

Следует сказать несколько слов по поводу изучения симплексов с участием энергии активации самодиффузии. Одна из работ такого рода была проведена Ненисом и Бокрисом [270], сопоставивших значения u_D и температуры плавления для инертных газов, жидких металлов и расплавов солей. При этом ими было обнаружено существование общей явной корреляции (типа пропорциональности) между этими величинами, хотя отдельные значения для некоторых веществ отличались даже в два раза.

По тому же вопросу есть сведения в [268], см. также обобщение, основанное на соображениях модельного характера в [271].

Еще один аспект использования соотношения типа Стокса — Эйнштейна для оценок диффузии в жидких металлах связан с применением соотношения (13.26) для вязкости при температуре плавления. Из (16.7) и (13.26) можно получить

$$D_{пл} \sim \frac{T_{пл}^{1/2}}{M^{1/6} \rho_{пл}^{1/3}}. \quad (16.15)$$

Соотношения такого типа выполняются удовлетворительно [267, 268].

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидких металлах нередко лишь по традиции связывается с экспоненциальной формулой (16.13). Вопрос о наиболее общей и точной форме функции $D(T)$ не прост. Модель активированных скачков для частиц простой конфигурации в последнее время считается если не просто неверной, то во всяком случае сомнительной. Энергия активации оказывается слишком малой по сравнению с RT , чтобы такие представления имели смысл. Механизм активационных перескоков не подтверждается и исследованиями метода-

ми молекулярной динамики. В противовес модели Френкеля [272] выдвигаются иные схемы, приводящие к степенной зависимости коэффициента самодиффузии от температуры (см., например, [267]). Существующий экспериментальный материал, как правило, не дает возможности отдать явного предпочтения одной из нескольких формул для температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Так, в работе [268] экспериментальные данные для щелочных металлов с одинаковым успехом могут быть описаны тремя различными формулами:

$$D = D_0 e^{-3,09 T_{пл}/T}, \quad (16.16)$$

$$D = D_0' \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^{2,46}, \quad (16.16')$$

$$D = D_0'' \left(\frac{T}{T_{пл}} - 0,725 \right). \quad (16.17)$$

В обзоре [273] также в ряде случаев сделан вывод о близости результатов разных формул, а в тех случаях, где различие заметно, остается опасение, что при этом не полностью учтена достаточно большая погрешность соответствующих данных. Расхождения между данными отдельных авторов в области высоких температур достигают иной раз многих десятков процентов (сравните, например, работы [274] и [275]).

Далее вновь вернемся к соотношению Стокса — Эйнштейна в связи с основным поставленным вопросом — об определяющих критериях процесса самодиффузии. Для безразмерного описания вязкости в § 13 мы использовали безразмерный комплекс L , не содержащий критических параметров:

$$L = \frac{\nu \rho^{1/3} M^{1/6}}{T^{1/2}} \quad (16.18)$$

(ν — кинематическая вязкость). Аналогичный комплекс может быть составлен и для коэффициента самодиффузии

$$L_D = \frac{D \rho^{1/3} M^{1/6}}{T^{1/2}}. \quad (16.19)$$

Существование «антипараллелизма» вязкости и диффузии подсказывает и связь между этими двумя комплексами в форме зависимости

$$L_D = F \left(\frac{1}{L} \right) \quad (16.20)$$

или, что удобнее, в форме зависимости

$$L_D L = F(L). \quad (16.21)$$

Результаты обработки имеющегося экспериментального мате-

риала в переменных $L_D L$ и L изображены на рис. 16.2. Используются данные из работ [267, 274—278, 290]. Разброс точек на этом графике характеризует не столько плохое выполнение зависимости (16.20), сколько качество данных по самодиффузии. В целом с разбросом в $\sim 15\%$ налицо постоянство произведения LL_D :

$$LL_D = \text{const}, \quad (16.22)$$

что эквивалентно соотношению Стокса — Эйнштейна (16.7), в котором роль радиуса r играет величина

$$r \sim \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}}, \quad (16.23)$$

$$\frac{D \eta}{T} \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}} = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \quad (16.24)$$

(для D в $\text{см}^2/\text{с}$, η в пз) ¹.

Заслуживает внимания, что (16.24) выполняется в равной мере для расплавленных металлов и неметаллических жидкостей. Это обстоятельство свидетельствует о фундаментальном характере соотношения (16.24). Мы склонны полагать, что причиной этого является коллективный характер процесса самодиффузии в плотных жидкостях, сводящийся в значительной мере к микрогидродинамическим пульсационным движениям, для которых вязкость является одним из определяющих параметров.

Подчеркнем, что (16.24) выполняется как на линии насыщения, так и довольно далеко за ее пределами.

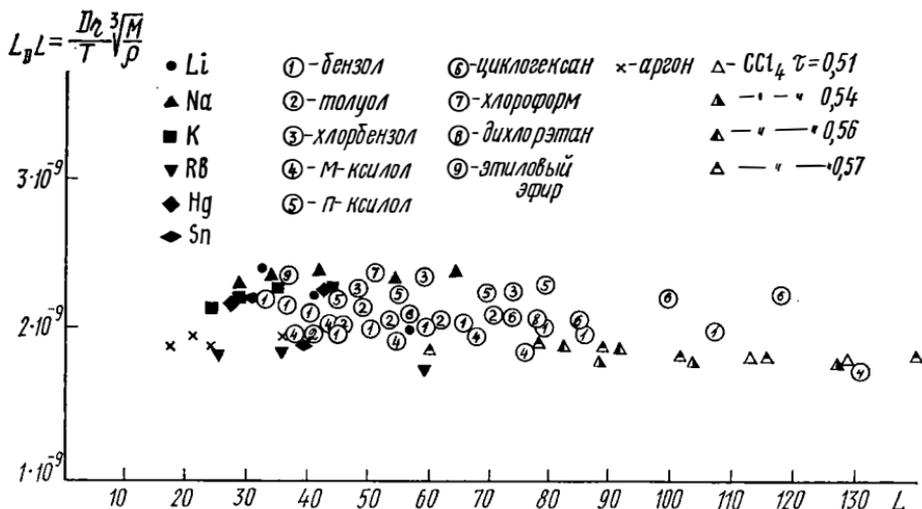


Рис. 16.2. — Связь комплексов L_D и L в форме зависимости $L_D L$ от L

¹ По [279] $L \eta L_D = 2,2 \cdot 10^{-9}$.

Соотношение (16.22) вполне удовлетворительно выполняется и для ассоциированных жидкостей (спиртов, кислот), для которых, однако, константа оказывается несколько меньшей, около 1,6. До удивления хорошо удовлетворяется формула (16.24) для воды, по данным [275—285], в широком диапазоне температур и давлений.

Еще один частный повод для рассмотрения безразмерных соотношений, связанных с коэффициентом самодиффузии жидких металлов, дает работа [280], в которой автор на основе довольно примитивной модели получил следующую формулу для коэффициента самодиффузии при температуре плавления:

$$D = \frac{1}{96} \cdot \frac{k}{h} d_0^2 \Theta_D, \quad (16.25)$$

где k и h — постоянные Больцмана и Планка, d_0 — расстояние между узлами кристаллической решетки, Θ_D — температура Дебая. Эта формула, судя по [280], качественно верно передает распределение значения D в семействе жидких металлов. В [271] получена несколько более сложная формула такого же типа, учитывающая изменение частоты колебательных движений при плавлении по Мотту.

Из общих физических соображений нам кажется, что в области состояний, где статистическое вырождение отсутствует, не должна проявляться роль квантовых эффектов, и формулы, имеющие реальный физический смысл, не должны содержать постоянной Планка, с одной стороны, и температуры Дебая — с другой. И на самом деле, при расшифровке Θ_D в формуле (16.25) постоянная Планка исчезает, и формула (16.25) сводится к утверждению пропорциональности

$$D \sim ul, \quad (16.26)$$

где u — эффективная скорость, а l — характеристическая длина. Такого типа связь следует из соображений размерности и должна в конечном счете фигурировать в любой кинетической теории. Конкретным содержанием (16.25) при этом является утверждение о том, что u является скоростью дебаевских волн, т. е. эффективной скоростью звука в твердом теле, а l — размер порядка расстояний между частицами.

В свете изложенных соображений нам представляется логичным выяснить возможность иной, но сходной расшифровки формулы (16.26), изучив корреляцию типа D с аналогичной величиной, относящейся уже не к твердой фазе, как в [280], а непосредственно к жидкой, также вблизи точки плавления. Итак, речь идет о выяснении корреляции

$$D \sim \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} u \quad (16.27)$$

при температурах вблизи точки плавления. Используя для D сводку данных из [280], а для u — результаты работ [281, 150], полу-

чаем картину, изображенную на рис. 16.3. Корреляция (16.27) действительно имеет место, причем коэффициент корреляции по ориентировочной оценке приблизительно одинаков для (16.25) и (16.27), т. е. создается впечатление, что связь (16.27) не хуже, чем (16.25).

Существование двух корреляций для коэффициента самодиффузии вблизи температур плавления и рассмотренной выше (16.15) делает естественным сопоставление соответствующих выражений. Легко видеть, что обе формулы будут давать тождественный результат, переходить одна в другую, если вблизи температуры плавления одинакова безразмерная величина

$$\frac{uM^{1/2}}{(RT)^{1/2}}, \quad (16.28)$$

равная квадратному корню из молекулярной скорости звука. На самом деле это условие выполняется довольно плохо. Комплекс (16.28) меняется довольно заметно от металла к металлу, от ~ 7 для щелочных металлов до 15 для ртути (среднее значение близко к 11). Такой разброс значений (16.28) отражает качество соответствующих корреляций для коэффициентов самодиффузии.

Стоит сказать, однако, что поведение (16.28) заслуживает, по-видимому, более внимательного изучения. Сопоставление этих величин надо, однако, проводить отдельно для металлов, кристаллизующихся в решетках разного типа и с учетом их положения в периодической системе. Во всяком случае одна закономерность здесь видна сразу же: значение комплекса (16.28) для четырех щелочных металлов Na, K, Rb и Cs практически, с точностью до 2%, постоянно, равно 7,0(1). У лития эта величина, однако, на 15% меньше.

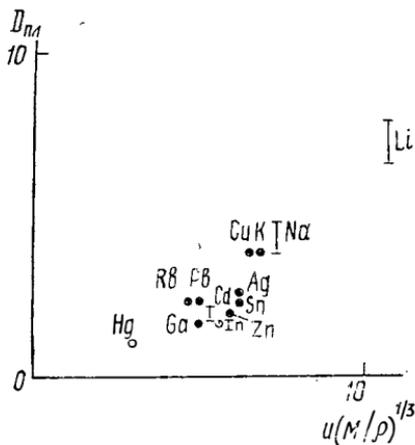


Рис. 16.3. — Корреляция коэффициента самодиффузии вблизи температуры плавления D_m с комплексом $u(M/\rho)^{1/3}$

В заключительном параграфе мы подведем некоторые итоги, дадим краткую информацию о некоторых работах, выполненных уже после написания основного материала книги и обсудим программу работ на будущее.

Что мы считаем самым важным из рассмотренного материала?

1. Мы надеемся, что на многих конкретных примерах смогли убедить читателей в эффективности использования методов теории термодинамического подобия для систематизации и обобщения эмпирических данных.

2. В первом приближении реализована программа описания термических свойств нормальных жидкостей и сжатых газов на основе минимальной эмпирической информации, не требующей сведений о критических параметрах. Эта программа, изложенная в § 4, осуществлена в форме двух «генеральных» методов расчета, первый из которых основан на знании двух значений давления насыщенного пара и одного значения молярного объема (методы {17}, {12}, {20}, {27} или {27A}, {31}, {33}, {35}, {37}, {39}), второй — на знании двух значений объема и одного значения давления (методы {17}, {21}, {28} или {28A}, {32}, {34}, {36}, {38}, {40}). Эти методы обеспечивают расчеты давления насыщенных паров, ортобарической плотности жидкости и пара, сжимаемости жидкости, изотерм плотной жидкости и сжатого газа, теплоемкостей c_p и c_v . Те же исходные данные позволяют определять вязкость, коэффициент самодиффузии разреженных газов в функции температуры и теплопроводность жидкостей.

3. Сделаны первые шаги на пути использования теории термодинамического подобия для описания свойств жидких металлов, позволяющие говорить о плодотворности последующей работы в этом направлении.

4. Нельзя не отметить ряд молекулярно-кинетических следствий из обобщений, сделанных методами теории термодинамического подобия: трехпараметричность потенциала межмолекулярного взаимодействия для нормальных веществ, подход к молекулярно-кинетической расшифровке критерия термодинамического подобия, уяснение того положения, что пары жидких металлов и собственно жидкие металлы должны рассматриваться фактически как разные вещества.

5. С точки зрения физики жидкости особого внимания заслуживает вывод об исключительности роли удельного объема в описании свойств жидкости.

Этот вывод является естественным следствием простоты и общности соотношений, в которых в качестве переменной используется приведенный объем: соотношений, связывающих ортобарические плотности жидкости и пара (§ 6), сжимаемость жидкости (§ 7), фактор (коэффициент) сжимаемости газов (§ 8), вязкость и теплопроводность газов и жидкостей (§ 16).

Особая роль удельного объема должна быть поставлена в связь с принципиальными вопросами теории жидкого состояния вещества.

6. Наконец, мы считаем особо важной ту часть работы, которая посвящена сочетанию обобщающих выводов, полученных на основе методологии теории подобия, с соображениями молекулярно-кинетического характера. На этом пути удастся установить соотношения, связывающие структурные характеристики молекул с макроскопическими параметрами, и использовать результаты этой работы как основу для создания алгоритмов прогнозирования свойств веществ. Примером одного из таких соотношений служит формула (3.30). Функция $f(A)$ для расчетов может быть представлена в аналитическом виде [327]:

$$f(A) = 35 - 22,83 \lg A + 7,778 (\lg A)^2 - 9,26 (\lg A)^3 \quad (17.1)$$

Оптимальный набор инкрементов c_{ik} таков: $c_{C-C} = 1,29$; $c_{C-H} = 0,463$; $c_{H-H} = 0,1$; $c_{C-F} = 0,42$; $c_{F-H} = 0,59$; $c_{F-F} = 0,42$; $c_{C-Cl} = 2,53$; $c_{H-Cl} = 1,35$; $c_{F-Cl} = 1,04$; $c_{Cl-Cl} = 5,06$ (в Дж·(нм)⁶/моль). Значения c_{C-C} и c_{C-H} в этом наборе соответствуют данным, полученным из сведений об адсорбции [328].

Второе соотношение, связывающее микро- и макросвойства, выражает определяющий критерий подобия A (для $A > 1$) через два структурных параметра: d — удвоенное расстояние от центра масс молекулы до периферийного атома и σ — характерный размер последнего:

$$A = 4 - 8 \left(\frac{d}{d + \sigma} \right)^2. \quad (17.2)$$

Те же два параметра просто связаны с критическим молярным объемом:

$$d + \sigma = 1,111 \cdot V_{кр}^{1/3} (d \text{ в } \text{Å}). \quad (17.3)$$

Значения диаметров σ , дающие минимальный разброс в соотношениях (17.2) и (17.3) ($\sigma_F = 3,06$, $\sigma_{Cl} = 3,55$, $\sigma_{Br} = 3,6$, $\sigma_O = 2,8$, $\sigma_N = 2,9$, $\sigma_C = 3,4$, $\sigma_{CH_2} = \sigma_{CH_3} = \sigma_{CH_4} = 3,505 \text{ Å}$), близки к соответствующим параметрам потенциалов атом-атомных взаимодействий из [293] и ван-дер-ваальсовским диаметрам из [329].

Соотношения (17.2) и (17.3) чрезвычайно интересны с физической точки зрения. Они отражают тот важный факт, что в макроскопических свойствах вещества проявляют себя отнюдь не все детали структуры молекул, а лишь самые характерные и, как выясняется, очень простые геометрические характеристики. Формула (17.2) дает молекулярную расшифровку определяющего критерия подобия. Ее сочетание с (17.3) приводит к формуле, которая связывает A с $d/V_{кр}^{1/3}$ и является обобщением и уточнением соотношений, рассмотренных в § 3.

Явный вид связи определяющего критерия подобия со струк-

турными характеристиками молекул дает возможность рекомендовать ввести видоизмененный критерий термодинамического подобия

$$\Omega = \frac{4-A}{8} = \left(\frac{d}{d+\sigma} \right)^2, \quad (17.4)$$

который (для $A > 1$) более просто и непосредственно связан с микроскопическими параметрами. Критерий Ω удобен тем, что обращается в 0 для одноатомных веществ. Использование буквы Ω отражает идейную связь этого критерия с «ацентрическим фактором» Питцера ω . (При малых ω имеется прямая пропорциональность $\omega \sim \Omega$). Не менее существенно соотношение (17.3). Заслуживает внимания и требует объяснения тот факт, что при равных $d + \sigma$ одинаковый критический объем имеют вещества с молекулами очень разной формы: и компактными сферически-симметричными, и вытянутыми, и существенно асимметричными. Это утверждение, конечно, должно иметь свой «уровень точности» и в принципе нельзя думать, что более тонкие детали структуры вообще не сказываются на величине критического объема (определенные эффекты, например, можно заметить при анализе данных для изомеров алканов). Указанный «уровень точности», однако, довольно высок. Среднее квадратичное отклонение данных от формулы (17.3) для сотни веществ лишь немногим превышает процент.

Формулы (17.2) и (17.3) решают одновременно две задачи — определяют макроскопические величины по микроскопическим и, наоборот, дают структурные характеристики по сведениям о макроскопических свойствах. Последняя процедура дает, в частности, хорошую иллюстрацию того факта, что именно периферийный атом и его характерные размеры σ являются определяющим в соотношениях (17.2) и (17.3). Рассмотрим для примера группу веществ, у которых периферийным является атом или атомы фтора. Значения σ , найденные по величинам A и $V_{кр}$ путем исключения d из (17.2) и (17.3), оказываются следующими:

для CHFCl_2 (один атом F на периферии) $\sigma = 3,03$; для F_2 $\sigma = 3,13$; для CHF_2Cl $\sigma = 3,01$ (по 2 атома F на равном расстоянии от центра масс); для CF_3Cl $\sigma = 3,29$; для SiClF_3 $\sigma = 2,90$ (по 3 атома F); для CF_4 $\sigma = 3,01$; для C_2F_4 $\sigma = 3,14$ (4 атома F); для WF_6 $\sigma = 3,10$; для SF_6 $\sigma = 3,13$ (6 атомов F), для C_4F_8 (8 атомов F) $\sigma = 3,11$ Å. Как видно, систематического отличия в значениях σ для молекул очень разной структуры и для разных количеств атомов F не обнаруживается.

Далее обратим внимание на то важнейшее обстоятельство, что соотношения (17.1) — (17.3) существенны не только сами по себе, но и непосредственно для молекулярно-кинетической теории, как средство апробирования, испытания модельных эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Под модельными потенциалами мы имеем здесь в виду потенциалы, геометрические параметры которых могут быть поставлены в связь со структурой

молекул. К модельным потенциалам, например, могут быть отнесены известный потенциал Кихары, в котором размеры «сердечника» должны быть связаны с реальными размерами молекул, потенциал «жесткого ящика», положение передней стенки которого также должно соответствовать «габаритам» молекулы, потенциал «сферической оболочки», в котором элементарный точечный потенциал «размазывается» по сферам, размеры которых должны быть равными размерам молекул. Путь такой «проверки» потенциалов лежит через вычисление вторых вириальных коэффициентов. Результаты этих расчетов дают возможность связать параметры потенциала, и т. о. структурные характеристики молекул, с макроскопическими параметрами, фигурирующими в формулах эмпирической систематизации сведений о температурной зависимости вторых вириальных коэффициентов. Таким образом, для каждого из модельных потенциалов получаются свои функции $A(d/\sigma)$,

$$(d+\sigma)/V_{кр}^{1/3} = \varphi(d/\sigma) \text{ и } \frac{T_{кр}^{3/2}}{P_{кр} \sqrt{\varepsilon \sigma^6}} = f(A). \text{ При этом оказывается,}$$

что формулы (17.1)—(17.3) ближе всего соответствуют расчетам для потенциала сферической оболочки. (Функция $A(d/\sigma)$ для $A > 2,5$ практически совпадает с (17.2), функция φ отличается от (17.3) на $\sim 10\%$.) Этот факт представляется не случайным. Потенциал сферической оболочки во многом отвечает рассмотренной в § 3 схеме аддитивных атом-атомных потенциалов. (Усреднение атом-атомных потенциалов по взаимным ориентациям молекул «размазывает» точечный потенциал взаимодействия атомов по сферам, причем на близких расстояниях из-за крутого характера сил отталкивания оказываются эффективными сферы именно периферийных атомов). Наконец, важнейший прагматический результат установления связей микро- и макропараметров — создание алгоритма прогнозирования свойств. Три соотношения (17.1)—(17.3) вместе с (6.4) позволяют определить четыре основных макроскопических параметра $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ и A на основе знания структуры молекул, определяющей σ , d и c_{ik} , или даже на основе знания только структурной формулы, по таблицам характерных размеров структурных связей. Реальность такой схемы прогнозирования свойств подтверждается априорными оценками и примерами конкретных расчетов (см. [327]). Разработка методов прогнозирования свойств нормальных жидкостей и газов — важнейшее достижение, подготовленное методологией термодинамического подбора.

Далее рассмотрим основные задачи и пути дальнейшего развития основных направлений исследования из числа обсуждаемых. Мы сосредоточим свое внимание на следующих основных пунктах:

1. Углубление, уточнение, совершенствование методов, разработанных ранее.
2. Проведение изучения термического уравнения состояния нормальных веществ на новом качественном уровне, раскрытие

закономерностей второго порядка: выявление роли второго и последующих определяющих критериев.

3. Расширение «ассортимента» свойств, охватываемых исследованием на основе теории термодинамического подобия.

4. Распространение теории термодинамического подобия на случай многокомпонентных систем.

5. Детальный анализ свойств жидких металлов на основе теории термодинамического подобия.

1-й пункт этой программы подразумевает возвращение к уже проведенной работе и уточнение и расширение полученных соотношений на основе привлечения большего количества экспериментального материала, в том числе новых данных. Важным элементом этой работы должно явиться выяснение вопроса о точности расчетов. Здесь следует решить две задачи: получить количественные характеристики точности аппроксимирующих соотношений (как бы систематическая погрешность) и погрешности, обусловленной неточностью исходных данных в конкретных методах расчета (как бы случайная погрешность). Примеры анализа второй из этих задач имеются в [327]. Там же можно найти случай анализа первой задачи, который привел к уточнению одного из элементов I-го генерального метода расчета свойств. При разработке оптимальных вариантов расчетных алгоритмов необходимо рассмотреть совокупность формул разных авторов и сравнить их эффективность на основе применения к одинаковому большому многообразию веществ. Анализ точности расчетных методов может быть распространен не только на равнозначные методы. Представляется целесообразным сопоставить, например, эффективность двух основных «генеральных» методов расчета. Первые результаты такого анализа позволяют утверждать, что эти две основные схемы расчета должны не противопоставляться друг другу, а рассматриваться как взаимно дополняющие.

В работе по пересмотру и уточнению результатов эмпирической систематизации может оказаться полезным переход к определяющему критерию Ω ; функции, содержащие Ω , могут (а, в принципе, и должны) быть более простыми, чем соответствующие функции, выраженные через другие определяющие критерии.

При этом уточнение соотношения (17.2) в принципе даст возможность предложить и уточнение (17.4).

Результатом уточнения и расширения расчетных схем должна быть программа машинных расчетов, выдающая не только результаты вычислений, но и оценку их вероятной погрешности. Работа в этом направлении не имеет каких-либо неясных мест.

2-й пункт является не менее важным пунктом всей программы. Это — по сути дела второе приближение к вопросу, к выяснению природы вещей. Изучение второго приближения возможно только при условии повышения точности, что в свою очередь требует отказа от использования критических характеристик в качестве параметров приведения. В методах, рассмотренных нами, мы не об-

ходились без критических характеристик даже в тех случаях, когда они были исключены и непосредственно не использовались.

Для создания методов исследования и расчетов, совсем не опирающихся на критические параметры, необходимо провести большую работу. Одно из направлений такой работы было намечено нами в конце § 8. Оно связано с использованием в качестве опорных величин значений v и p на линии насыщения. Соотношения в форме (8.30) и (8.31) позволяют изучать термическое уравнение состояния с точностью, определяемой точностью самих p , v , T данных, а не их критических значений. На этом пути возможно удастся увидеть роль следующих определяющих критериев. В числе первых из них следует ожидать появления критерия, определяемого дипольными моментами, специфического критерия полярных веществ, роль которого не удастся увидеть в первом, исследованном приближении.

3-й пункт программы хотя и посвящается ответвлению работы в сторону молекулярно-кинетической теории, не имеет прочную связь с обобщениями на основе методологии теории подобия, сохранить которую по меньшей мере желательно. Первые элементы этой программы должны быть посвящены детализации эффективного потенциала. Предстоит уяснить, в первую очередь, в силу каких конкретных особенностей потенциала энергетическая константа (C) определяется ролью всех атомов молекулы, тогда как геометрические факторы зависят лишь от периферии. Применительно к потенциалу сферической оболочки надо выяснить, как и когда сказываются внутренние оболочки, какова роль больцмановского фактора в «размазывании» потенциала по сфере, как влияет добавление мультипольных взаимодействий, каков более точный вид потенциалов атом-атомного взаимодействия. В процесс опробывания модельных потенциалов должны быть подключены и кинетические характеристики, что сделает такое опробывание более многосторонним и критичным.

Уточнение вида эффективных потенциалов взаимодействия открывает возможность продвинуться в важнейшем вопросе современной молекулярной физики — в создании теории многоатомных газов и жидкостей. Здесь, вероятно, можно указать и аппарат такой теории — метод возмущений. В основу нулевого приближения теории можно положить потенциал одноатомных веществ, а роль многоатомности рассматривать как возмущение аналогично тому, как сейчас строятся схемы описания простых жидкостей, отталкивающиеся от модели потенциала жестких сфер; в этой методике можно, по-видимому, будет пользоваться разложением по параметру Ω .

Один из аспектов развития молекулярно-кинетической теории — создание обобщений, касающихся взаимодействия разнородных молекул, и построение на этой основе теории многокомпонентных систем — смесей и растворов. В принципе, здесь можно продвинуть-

ся и по чисто феноменологическому пути, но ясно, что оптимальным будет сочетание того и другого.

4-й пункт программы, как должно быть ясно, связан с предыдущим, поскольку успехи в развитии молекулярно-кинетической теории должны автоматически приводить как к уточнению основ алгоритма прогнозирования, так и к разработке конкретных вычислительных схем. Однако совершенствование практики прогнозирования едва ли стоит на сто процентов увязывать с развитием молекулярной концепции. Может принести плоды, во всяком случае на данном этапе, и путь привлечения эмпирических обобщений. Так, наряду с рассмотренным выше и в [327] методом прогнозирования, основанном на соотношениях (17.1) — (17.3), возможно имеет смысл рассмотреть методики, в которых эти соотношения сочетаются с известными в литературе способами оценки критических параметров по инкрементам. Анализ вариантов таких прогнозирующих алгоритмов позволил бы рекомендовать оптимальные для тех или иных случаев.

Задача подбора веществ со свойствами, наиболее близкими к заданным, является по своей сущности задачей, обратной прогнозированию, и разработка методов прогнозирования вплотную подводит нас к решению этой важнейшей научно-технической задачи. Основные элементы решения этой задачи для класса нормальных веществ достаточно четко видны уже сейчас. Первый элемент — обращение задачи расчета свойств, определение трех макроскопических характеристик, отвечающих заданным свойствам. Сведения, изложенные в настоящей книге, позволяют достаточно простыми средствами решить эту задачу и указать, как задавать свойства вещества, чтобы требования не оказались в противоречии с известными закономерностями [327]. Второй элемент программы — нахождение формул вещества, макроскопические параметры которых отвечали бы найденным. Здесь важна разработка программ целенаправленного варьирования состава молекул с одновременным расчетом необходимых структурных параметров. Принципиальных сложностей здесь также не видно. Программа подбора веществ типа фреонов может быть создана уже сегодня.

Мы сформулировали и обсудили лишь самые существенные компоненты программы работ. Они, конечно, далеко не исчерпывают многообразия задач, для решения которых можно и нужно использовать методы теории подобия. Важной задачей является, например, задача детального исследования свойств ассоциированных веществ. В § 10 мы отмечали, что именно на фоне закономерностей, свойственных нормальным веществам, наиболее четко проявляют себя отличия, вызванные ассоциацией. Здесь, безусловно, имеются возможности для обстоятельного изучения этих эффектов и создания методов количественного описания и прогнозирования свойств ассоциированных веществ. В этом вопросе чрезвычайно желательны привлечение соображений молекулярно-кинетического характера. С их помощью рассмотрение вопроса о веществах ас-

социированных несомненно может быть проведено на более высоком уровне.

Не менее важна задача дальнейшего, углубленного изучения свойств жидких металлов. Мы подчеркнули уже, что в деле описания свойств жидких металлов сделаны лишь первые шаги. Следующим важнейшим шагом является четкое выявление определяющих критериев подобия и их молекулярно-кинетической расшифровки. Последняя требует выявления минимального перечня независимых индивидуальных параметров, фигурирующих в электронной теории металлов в качестве независимых индивидуальных характеристик металла и установления взаимосвязи этих первичных параметров с критериями подобия. Нахождение этой взаимосвязи может быть проведено феноменологически, без привязки к конкретным молекулярно-кинетическим схемам, на основе рассмотрения жидкого металла как «черного ящика». Результаты такой работы могут помимо практического иметь еще и эвристическое значение, позволяя отделить существенные молекулярные параметры от мало- или несущественных, или, наоборот, подсказывая необходимость вовлечения в теорию дополнительных исходных параметров.

В целом, перспективы работы представляются очень большими. Ясно что и как делать, что можно получить. Успешное развитие намеченной программы требует усилий большого коллектива. Автор надеется, что эта книга поможет расширить круг участников таких исследований.

1. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М., «Наука», 1972.
2. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. М., «Высшая школа», 1973.
3. Бриджмен П. В. Анализ размерностей. М.—Л., ОНТИ, 1934.
4. Кирпичев М. В., Конаков П. К. Математические основы теории подобия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
5. Теория подобия и моделирование. М., Изд-во АН СССР, 1951.
6. Эйгенсон Л. С. Моделирование. М., «Советская наука», 1952.
7. Клайн С. Дж. Подобие и приближенные методы. М., «Мир», 1968.
8. Конаков П. К. Теория подобия и ее применение в теплотехнике. М.—Л., Госэнергоиздат, 1959.
9. Веников В. А. Теория подобия и моделирование применительно к задачам электротехники. М., «Высшая школа», 1966.
10. Бирон Е. В. Учение о газах и жидкостях. М., Госиздат, 1923.
11. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.—Л., Энергоиздат, 1948.
12. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955.
13. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М., Новиков И. И., Федянский О. С. Жидкометаллические теплоносители. М., Атомиздат, 1958.
14. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. М., «Машинностроение», 1972.
15. Meissner H. P., Seferian R. "Chem. Eng. Progress", 1951, **47**, № 11, 579.
16. Лу Цзя-си, Тянь Чжао-у. «Хуасюэ сюэбао», 1955, **21**, № 1, 1.
17. Su. "Ind. Eng. Chem.", 1946, **38**, 800.
18. Чу П. Л., Чин С. С. ЖФХ, 1951, **21**, № 1, 110.
19. Riedel L. "Chemie-Ing-Techn.", 1954, **26**, № 2, 83.
20. Riedel L. "Chemie-Ing-Techn.", 1954, **26**, № 5, 259.
21. Pitzer K. S. "Journ. Amer. Chem. Soc.", 1955, **77**, № 13, 3427.
22. Pitzer K. S., Lippmann D. Z., Curl R. F., Huggins Ch. M., Petersen D. E. "Journ. Amer. Chem. Soc.", 1955, **77**, № 13, 3433.
23. Филиппов Л. П. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физика», 1956, № 1, 111.
24. Kamerlingh-Onnes H. "Amst. Akad. Verh.", 1881, **21**, № 1.
25. De Boer J., Michels A. "Physica", 1938, **5**, № 10, 945.
26. Pitzer K. S. "Journ. Chem. Phys.", 1939, **7**, 583.
27. Guggenheim E. A. "Journ. Chem. Phys.", 1945, **13**, № 7, 253.
28. TerHaar, "Physica", 1953, **19**, 375.
29. Danon F., Pitzer K. S. "Journ. Chem. Phys.", 1962, **36**, 425.
30. Rowlinson J. S. "Trans. Faraday Soc.", 1954, **50**, 647.
31. Rowlinson P. S. "Faraday Soc.", 1955, **51**, № 10, 1317.
32. Altenburg K. "Zs. f. Elektrochemie", 1961, **65** № 9, 801.
33. Altenburg K. "Zs. f. Elektrochemie", 1961, **65**, № 9, 805.
34. Вук А. "Ann. Phys.", 1921, **66**, 157.
35. Gibbons R. M. "Journ. Phys. Chem.", 1968, **72**, № 7, 2567.
36. Bewilogua L. Ch. Gladun. "Contemp. Phys.", 1968, **9**, № 3, 277.
37. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличеева, вып. 1—4. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
38. Оболенцев Р. Д. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
39. Gallnt R. W. "Hydrocarbon Process", 1968, **47**, № 3, 89; 1968, **47**, № 4, 128; 1969, **48**, № 6, 141.
40. Kobe K. A., Linn R. E. "Chem. Rev.", 1953, **52**, 117.
41. Краткая химическая энциклопедия. М., «Советская энциклопедия», 1961—1967.

42. Freyland W. F., Hensel F. "Ber. Bunsenges. Phys." 1972, **76**, № 1, 16.
43. Buback M., Franck E. U. "Ber. Bunsenges. Phys. Chem.", 1972, **76** № 3—4, 350.
44. Малышев В. В. «Атомная энергия», 1972, **32**, № 4, 313.
45. Cornfeld A. V., Carr H. Y. "Phys. Rev. Lett.", 1972, **29**, № 1, 28.
46. Rau H., Kuttu T.R.N., G. de Carvalho J.R.F. "J. Chem. Thermodynamics", 1973, **5**, 291.
47. Груздев В. А., Шелудяков Е. П., Кирияненко А. А., Шестова А. И., Шумская А. И. В сб.: Теплофизич. свойства жидкостей. М., «Наука», 1973, с. 143.
48. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1957, **31**, № 3, 582.
49. Казавчинский Я. З. ДАН СССР, 1965, 161, 1127.
50. Казавчинский Я. З. ИФЖ, 1965, **9**, № 3.
51. Недоступ В. И. Тр. конф. по термодинамике. ЛИХП, 1970, с. 240.
52. Bowman D. H., Aziz R. A., Lim C. C. "Canad. Journ. Phys." 1969, **47**, 267. «Наука», 1973, с. 75.
53. Lucas K. "Int. Heat Mass Transfer.", 1973, **16**, № 2, 371.
54. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
55. Нгуен Ань-Хай. В сб.: Теплофизические свойства газов. М., «Наука», 1970, с. 130.
56. Сердюк Л. С., Слынько А. Г., Таран В. Н. В сб.: Теплофизические свойства газов. М., «Наука», 1970, с. 128.
57. Слынько А. Г. В сб.: Теплофизические свойства газов. М., «Наука», 1973, с. 75.
58. Шиманский Ю. И., Равикович С. Д. ЖФХ, 1955, **29**, № 1, 48.
59. Филиппов Л. П. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физика», 1956, № 2, 95.
60. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1958, **32**, № 5, 1136.
61. Филиппов Л. П. В сб.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 2. Изд-во МГУ, 1973, с. 118.
62. Bowman D. H., Aziz R. A., Lim C. C. "Canad. Journ. Phys." 1969, **47**, 267.
63. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. М., «Советская энциклопедия», 1927.
64. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М., «Химия», 1971.
65. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского. М., Гостоптехиздат, 1960.
66. Заалишвили Ш. Д. ЖФХ, 1952, **26**, № 6, 882.
67. Филиппов Л. П. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физика», 1957, № 3, 85.
68. Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А., Тоцкий Е. Е., Тимрот Д. Л., Фомин В. А. Теплофизические свойства щелочных металлов. М., Изд-во стандартов, 1970.
69. Honig R. E., Kramer D. A. "RCA Rev.", 1969, **30**, № 2, 285.
70. Воляк Л. Д. Автореф. докт. дисс. МАИ, 1969.
71. "Nucl. Science and Eng.", 1964, **18**, 280.
72. Pollack G. L. "Phys. Rev.", A. 1971, **3**, № 6, 2083.
73. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1957, **31**, № 9, 1999.
74. Bretszneider S. Własności gazów i cieczy. Warszawa, 1962.
75. Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей. М.—Л., «Химия», 1966.
76. Landolt-Börnstein Physikalische Tabellen, 5. 6. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg. Springer Verlag.
77. Riedel L. "Chemie-Ing.-Techn.", 1954, **26**, № 12, 679.
78. Ермаков Г. В., Скрипов В. П. В сб.: Теплофизика, вып. 1. Свердловск, 1971, с. 44.
79. Чуканов В. Н., Скрипов В. П. В сб.: Теплофизика, вып. 1. Свердловск, 1971, с. 3.
80. Riedel L. "Chemie-Ing.-Techn.", 1955, **27**, 475.
81. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1963, **37**, № 1, 201.

82. Филиппов Л. П. В сб.: "Физика и физико-химия жидкостей, вып. 2 Изд-во МГУ, 1973, с. 133.
83. Lucas L. D., "Mem. Scient. Rev. metallurg.", 1964, 61, № 1, 1.
84. McGonical P. J., Cahill J. A., Kirschenbaum A. D. "J. Inorg. Nucl. Chem.", 1962, 24, 1012.
85. Köster H., Hensel F., Franck E. U. "Ber. d. Bunsen-Gesellschaft", 1970, 74, № 1, 43.
86. Lucas L. D. "C. R. Acad. Sc." (C). 1969, 268, № 12, 1082.
87. Гольцова Е. И. ТВТ, 1966, № 2, 483.
88. Филиппова Г. П., Филиппов Л. П. ЖФХ, 1965, 39, № 12, 2932.
89. Филиппова Г. П. «Изв. вузов. Сер., химия и химич. технология», 1967, № 10, 1120.
90. Шиманский Ю. И. ЖФХ, 1958, 32, № 8, 1893.
91. Riedel L. "Chem.-Ing.-Techn.", 1955, 27, № 4, 209.
92. Филиппова Г. П. Сб. трудов МЭСИ, 1972, 136.
93. Doolittle A. K. "J. Chem. and Eng. Data", 1964, 9, № 2, 275.
94. Благой Ю. П., Сорокин В. А. ЖФХ, 1970, 44, № 11, 2745.
95. Eduljee H. E., Newitt D. M., Woole K. S. "J. Chem. Soc.", 1951, 3086.
96. Кирьяков Б. С., Шойтов Ю. С. «Уч. зап. Курского гос. ун-та», 1971, 91, № 5, 209.
97. Бадалян А. Л., Отпущенников Н. Ф. «Уч. зап. Курского гос. ун-та», 1971, 91, № 5, 27.
98. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1973, № 8, 1942.
99. Lippold H. "Cryogenics", 1969, № 4, 112.
100. Kelso E. A., Felsing W. A. "Journ. Amer. Chem. Soc.", 1940, 62, № 11, 3132.
101. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
102. Мамедов А. М., Ахундов Т. С., Абдуллаев Ф. Г., Иманов Ш. Ю. В сб.: Термодинамические свойства веществ, Л., 1969.
103. Мамедов А. М. «Уч. зап. Азнефтехим», 1971, сер. IX, № 4.
104. Путилов К. А. В сб.: Исследования по термодинамике. М., «Наука», 1973, с. 120.
105. Путилов К. А. Закон сжимаемости жидкостей Бачинского. — В сб.: Избранные труды А. И. Бачинского. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 251.
106. Путилов К. А. В сб.: Исследования по термодинамике. М., «Наука», 1973, с. 105.
107. Ермаков Г. В., Буланов Н. В., Скрипов В. П. В сб.: Теплофизика, вып. 1. Свердловск, 1971, с. 11.
108. Pasternak A. D. "Mater. Sci. Eng.", 1968/1969, 3, 65.
109. Jound D. A., Alder V. J. "Phys. Rev.", A., 1971, 3, № 1, 3, 364.
110. Филиппов Л. П. В сб.: «Ультразвук и физико-химич. св-ва вещества», № 10. Курск, 1976, с. 100.
111. Ноздрев В. Ф. «Уч. зап. МОПИ», 1951, 18, № 2, 46.
112. Ноздрев В. Ф. «Вестн. Моск. ун-та», 1953, № 12, 69.
113. Авдусь З. И. «Уч. зап. МОПИ», 1955, 33, 25.
114. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
115. Филиппов Л. П. В сб.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 1. Изд-во МГУ, 1972, с. 17.
116. Carnevale E. H., Litovitz T. A. "J. Acoust. Soc. Amer.", 1955, 27, 547.
117. Вукалович М. П., Иванов А. И., Фокин Л. Р., Яковлев А. Т. Теплофизические свойства ртути. М., Изд-во стандартов, 1971.
118. Михайленко С. А., Благой Ю. П., Родштейн И. Я. Физика конденсированного состояния, вып. 14. Киев., изд. Физико-технич. ин-та низких температур АН УССР, 1971, с. 104.
119. Seemann H. J., Klein F. K. "Z. f. angew. Phys.", 1965, 19, № 4, 368.
120. Turner R., Crozier E. D., Cochran J. E. "Prepr. Phys. Dep. Simon Fraser University". Canada, 1973.

121. Пронин Л. А. Автореф. канд. дисс. Моск. ин-та стали, 1964.
122. Chan J. P. "Phys. and Chem. of Liquids", 1972, 3, 55.
123. Трелин Ю. С., Васильев И. Н., Проскурин В. Б., Цыганова Т. А., ТВТ, 1966, 4, № 3, 364.
124. Riedel L. "Chemie-Ing.-Techn.", 1956, 28, № 8/9, 557.
125. Гиршфельдер Дж., Кертисс У., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
126. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
127. Gladun S. "Cryogenics", 1971, № 6, 205.
128. Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. Изд-во МГУ, 1967.
129. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. Изд-во МГУ, 1970.
130. Пчелкин И. М. В сб.: Вопросы теплообмена, М., 1959, с. 46.
131. Мардыкин И. П. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1970.
132. Аталла С. Р. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1971.
133. Банчила С. Н. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1973.
134. Chapman T. W. "Mater. Sci. Eng.", 1966, 1, 65.
135. Orr R. L., Gland H. J., Hultgren R. H. "Trans. Amer. Soc. Metals", 1962, 60, 349.
136. Банчила С. Н., Филиппов Л. П. ТВТ, 1973, 11, № 3, 668.
137. Ахматова И. А. «Измерительная техника», 1967, № 7.
138. Braun M., Kohlhaas R., Volmer O. "Z. angew. Phys.", 1968, 25, № 6, 365.
139. Hultgren R., Orr O. L., Anderson P. D., Kelley K. K. Selected Values of Thermod. Prop. of Metals and Alloys. "J. Wiley and Sons Inc." N. Y., 1963.
140. Liquid Metals Handbook, ed. Lyon R. N. Dep. Navy and U.S. At En. Comission, Washington.
141. Boitrad E., Bros J.-P. Laffitte M. "J. Chem. Phys. et phys.-chem. biol.", 1969, 66, № 1, 166.
142. Berg J. R., Spedding F. H., Daane A. H. "U.S. Atomic. Energy Comission Report", IS-327. Amer. Laboratory, Ames, Iowa, 1961.
143. Spedding F. H., McKeown J. J., Daane A. K. "J. Phys. Chem.", 1960, 64, № 3, 289.
144. Bell H., Hultgren R. "Met. Trans.", 1971, 2, 3230.
145. Vollmer O., Kohlhaas R., Braun M. "Z. Nafurforsch.", 1966, 21a, 181.
146. Treverton J. A., Margrave J. L. "J. Phys. Chem.", 1971, 75, № 24, 3737.
147. Филиппов Л. П. В сб.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 1. Изд-во МГУ, 1972, с. 5.
148. Endo H., Tamaki S. "Phys. Lett.", 1965, 16, 41.
149. Kor S. K., Pandey S. K. "Acustica", 1973, 29, № 1, 63.
150. Клера О. J. "J. Chem. Phys.", 1950, 18, 1331.
151. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехиздат, 1956.
152. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1958, 32, № 4, 760.
153. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., Изд-во АН СССР, 1955.
154. Воронель А. В. ЖФХ, 1955, 29, № 2, 392.
155. Saito T., Sakuma Y. "J. Japan. Inst. Metals", 1965, 31, 1140.
156. Физико-химические свойства элементов, справочник под ред. Самсонова Г. В. Киев, «Наукова думка», 1965.
157. Trappeniens N. J. "C. R. reunion ann. avec comm. tremodynam." (Paris), 1952, 241.
158. Pathak P. D., Vasavada N. G. "Acta Cryst.", 1970, A26, 655.
159. Patkah P. D., Vasavada N. G. "J. Phys.", 1970, C3, № 4, L77.
160. Pathak P. D., Trivedi J. M., Vasavada N. G. "Acta Cryst.", 1973, A29, 477.
161. Pathak P. D., Vasavada N. G. "J. Phys.", 1970, C3, № 2, 244.

162. Манжелый В. Г., Толкачев А. М., Гаврилко В. Г. В сб.: «Тр. физико-технич. ин-та низких температур», вып. II. Киев, Изд-во АН УССР, 1968, 41.
163. Нешпор В. С. ФММ, 1959, 7, № 4, 559.
164. Hidnert P., Sounder W. US NBS Circ. 486, 1950.
См.: Кинджери В. Д. Измерения при высоких температурах. М., Металлургиздат, 1963.
165. Амоненко В. М., Вьюров П. Н., Гуменюк В. С. ТВТ, 1964, 2, № 1, 29.
166. Petukhov V. A., Chekhovskoi V. Ya. "High Temp-High Pressures", 1972, 4, 671.
167. Неймарк Б. Е., Бродский Б. Р. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел, т. I. М., «Наука», 1969, с. 76.
168. Halvorson J. J., Wimber R. T. "J. Appl. Phys.", 1972, 43, N 6, 2519.
169. Hahn T. A., Kriby R. K. "Therm. Expans.-1971". 3-rd AIP Symp. N. Y., 1972, 87.
170. Мартынюк М. М., Цапков В. И., Пантелейчук О. Г., Каримходжаев И. Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева. М., Изд. Ун-та Дружбы народов, 1973.
171. Цапков В. И. Автореф. канд. дисс. Ун-та Дружбы народов им. П. Лумумбы. М., 1973.
172. Margrave J. L. "High Temp-High Press.", 1970, 2, 583.
173. Березин Б. Я. Автореф. канд. дисс. ИВТАН. М., 1973.
174. Sheindlin A. E., Beresin V. Ya., Chekhovskoi V. Ya. "High Temp-High Pressures", 1972, 4, 611.
175. Traverterton J. A., Margrave J. L. "Proc. Fifth Symp. on Thermophys. Prop.", ASME., N. Y., 1970, 489
176. Traverterton J. A., Margrave J. L. "J. Chem. Thermodynamics", 1971, 3, 473.
177. Braun M., Kohlhaas R., Vollmer O. "Z. angew. Phys.", 1968, 25, № 6, 365.
178. Vollmer O., Kohlhaas R. "Z. Metallkunde", 1968, 59, № 4, 273.
179. Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1972.
180. Филиппов Л. П., Юрчак Р. П. ИФЖ, 1971, 21, № 3, 561.
181. Иванова Л. И. ЖФХ, 1961, 35, № 9, 2120.
182. Cordoba G., Brooks C. R. "Phys. Stat. Sol.", (a), 1971, 6, 581; 1972, 13, № 2, kIII.
183. Martin D. L. "Phys. Rev.", 1965, 139, № 1A, 150.
184. Manning M., Chodorov M. "Phys. Rev.", 1939, 56, 787.
185. Krebs K. "Phys. Lett.", 1963, 6, № 1, 31.
186. Shimizu H., Takahashi T., Tatsuki A. "J. Phys. Soc. Japan.", 1962, 17, 1740.
187. Shimizu H. "J. Phys. Japan.", 1961, 16, 1114.
188. Чусов М. А. ЖТФ, 1968, 38, № 7, 1157.
189. Stiel L. I., Thodos G. "Am. Inst. Chem. Eng. J.", 1961, 7, 611.
190. Stiel L. I., Thodos G. "Am. Inst. Chem. Eng. J.", 1962, 8, 229.
191. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.
192. Голубев И. Ф., Гнездилов Н. Е. Вязкость газовых смесей. М., Изд-во стандартов, 1971.
193. Жданов А. Г. Автореф. канд. дисс. ИВТ АН СССР. М., 1971.
194. Жданов А. Г., Люстерник В. Е. Вязкость газообразных предельных углеводородов. М. ВИНТИ, 2160-70.
195. Rigby M., Smith E. B. "Trans. Farad. Soc.", 1966, 62, 1, N517, 54.
196. McCoubrey J. C., Singh N. M. "J. Phys. Chem.", 1963, 67, № 2, 517.
197. Ellis C. P. "South Afr. J. of Science", 1962, № 4, 115.
198. Лойко А. Э. Автореф. канд. дисс. УПИ, Свердловск, 1973.
199. Смирнов Б. М., Чибисов М. И. ТВТ, 1971, 9, № 3, 513.
200. Голубев И., Агаев Н. Вязкость предельных углеводородов. Баку,

- «Азербешр», 1964.
201. Назнев Я. М. ЖФХ, 1965, 39, № 6, 1359.
 202. Сидоров Н. И. Автореф. канд. дисс. МАИ, 1973.
 203. Варгафтик Н. Б., Тарлаков Ю. В., Сидоров Н. И. ТВТ, 1972, 10, № 6, 1203.
 204. Stiel L. I., Thodos G. "Canad. J. Chem. Eng.", 1965, № 8, 186.
 205. Гребер Г., Эрк С., Григуль У. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.
 206. Kestin J., Ro S. T., Wakeham W. A. "J. Chem. Phys.", 1972, 56, № 8, 4119.
 207. Faubert F. M., Springer G. S. "J. Chem. Phys.", 1972, 57, № 6, 2333.
 208. Mason E. A., Monchick L. "J. Chem. Phys.", 1962, 36, № 6, 1622.
 209. Weber S. "Ann. d. Phys", (4), 1917, 54, 437.
 210. Saxena S. C. "High Temp. Science", 1971, 3, 168.
 211. Losenicky Z. "Čs. Čas. Fys.", 1959, 9, 257; "Czechosl. Journ. Phys.", 1959, 9, 399.
 212. Тарзиманов А. А. Автореф. докт. дисс. КХТИ, Казань, 1972.
 213. Назев Я. М., Алиев М. А. «Изв. вузов», сер. нефть и газ, 1973, № 7, 73.
 214. Misić D., Thodos G. "Am. Inst. Chem. Eng. J.", 1961, 7, 264.
 215. Andrade E. "Phyl. Mag", 1934, 17, 497, 698.
 216. Бачинский А. И. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 217. Мамедов А. А., Гусейнов К. Д. ЖФХ, 1969, 13, № 2, 413.
 218. Филиппов Л. П. ЖФХ, 1957, 31, № 11, 2435.
 219. Doolittle A. K., Peterson R. H. "J. Amer. Chem. Soc.", 1951, 73, 2145.
 220. Халилов Х. ЖЭТФ, 1939, 9, № 3.
 221. Халилов Х. Автореф. докт. дисс. МГУ, 1956.
 222. Керамиди А. С. Автореф. канд. дисс. ОТИХП. Одесса, 1972.
 223. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей М., «Наука», 1972.
 224. Eicher L. D., Zwolinski B. J. "Jorn. Phys. Chem.", 1972, 76, № 22, 3295.
 225. Шорошев Ю. Г. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1968.
 226. Eastman D. P., Hollaner A., Kenemuth J., Rank D. H. "J. Chem. Phys.", 1969, 50, № 4, 1567.
 227. Grosse A. V. "J. Phys. Chem.", 1964, 68, № 11, 3419.
 228. Grosse A. V. "J. Inorg. Nucl. Chem.", 1965, 27, 979.
 229. Филиппов Л. П. «Вестн. Моск. ун-та», Сер. физика, 1957, № 5, 81.
 230. Генрих В. Н. В сб.: Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск, Изд-во СОАН СССР, 1970, с. 40.
 231. Offe D., Wittenberg L. J. "Trans. Metallurg. Soc. of AIME" 1963, 227, 706.
 232. Cahill J. A., Grosse A. V. "J. Phys. Chem.", 1965, 69, № 2, 518.
 233. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. Из-во МГУ, 1955.
 234. Авалиани М. И., Каплун А. Б. «Изв. СО АН СССР», 1973, вып. 1, № 3, 139.
 235. Strauss S. W. "Nucl. Sciens and Eng.", 1962, 16, 436.
 236. Strauss S. W. "Nucl. Sciens and Eng.", 1964, 18, 280.
 237. Соловьев А. Н. «Атомная энергия», 1957, 3, 550.
 238. Осминин Ю. П. ЖФХ, 1970, 44, № 5, 1177.
 239. Швидковский Е. Г., Присс Л. С. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физика», 1954, № 2, 57.
 240. Каплун А. Б. Автореф. канд. дисс. МЭИ, 1967.
 241. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск, «Наука», 1970.
 242. Gerasimov N. "Phys. Zs.", 1928, 29, 575.
 243. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования, под ред. Г. Темперли и др. М., «Мир», 1973.
 244. Филиппов Л. П. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1951.
 245. Ткачев А. Г., Бутырская С. Т. В сб.: Теплофизические свойства жидкостей. М., «Наука», 141.

246. Филиппова Г. П. Автореф. канд. дисс. МЭИ, 1962.
247. Филиппова Г. П., Ишкин И. П. ИФЖ, 1961, 4, № 10, 9.
248. Riedel L. "Chem-Ing-Techn.", 1951, 23, № 13, 321.
249. Schneider M. "Luff- und Kältetechnik", 1971, 2, 84.
250. Зенкевич В. Б. Автореф. канд. дисс. МЭИ, 1961.
251. Зенкевич В. Б. ИФЖ, 1961, 4, № 7, 35.
252. Гусейнов К. Д. Автореф. канд. дисс. АПИ, Баку, 1967.
253. Абас-Заде А. К., Гырманов А. А., Ахундов С. К. «Уч. зап. Азерб. ун-та», сер. физика, 1966, № 4, 83.
254. Horrocks J. K., McLaughlin E. "Trans Faraday Soc.", 1963, 59, 1708.
255. McLaughlin E. In coll.: Progress in Inst. Research on Thermod. and Transport Properties". N. Y., 1962.
256. McLaughlin E. "Chem. Rev.", 1964, 64, 289.
257. McLaughlin E. "Bull. Inst. Intern. Froid.", Paris, 1965, № 2, 119.
258. Предводителев А. С. В сб.: Памяти П. П. Лазарева. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 84.
259. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. Изд-во МГУ, 1970
260. Riedel L. "Chemie-Ing-Techn.", 1955, 27, № 4, 209.
261. Filippov L. P. "Int. J. Heat Mass Transfer.", 1973, 16, 865.
262. Предводителев А. С. ЖЭТФ, 1934, 4, 68.
263. Mathur G. P., Thodos G. "Am. Inst. Chem. Eng. Journ.", 1965, № 7, 613.
264. Tranpeniers N. J., Michels J.P.J. "Chem. Phys. Letters", 1973, 18, № 1, 1.
265. Зыков П. Т. Автореф. канд. дисс. УПИ. Свердловск, 1973.
266. Dymond J. H. "J. Chem. Soc. Far. Trans.", II, 1972, 68, 1789.
267. Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М., Атомиздат, 1970.
268. Larsson S. J., Roxbergh C., Lodding A. "Phys. and Chem. of Liquids", 1972, 3, 137.
269. Самигуллин Ф. М. ЖСХ, 1973, 14, № 4, 611.
270. Nanis L., Voskris O. M. "J. Phys. Chem.", 1963, 67, № 12, 2859.
271. Ощерин Б. Н. Автореф. докт. дисс. ЛТИ, 1973.
272. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
273. Nachtrieb N. H. "Conference on the Prop. of Liquid Metals. Adv. Phys.", 1967, 16, № 16, 309.
274. Харьков Е. И., Звягинцев А. Л., Оноприенко Г. И. «Физика металлов и металловедение», 1971, 31, № 1, 220.
275. Davis K. G., Fryzuk P. "J. Appl. Phys.", 1968, 39, № 10, 4848.
276. Naghizadeh Y., Rice S. A. "J. Chem. Phys.", 1962, 36, № 10, 2710.
277. McCool M. A., Woolf L. A. "J. Chem. Soc. Far. Trans.", I, 68, № 10, 1972, 1971.
278. Самигуллин Ф. М. «Уч. зап. Казанского гос. пед. ин-та», 1973, № 111, 24.
279. Самигуллин Ф. М. «Уч. зап. Казанского гос. пед. ин-та», 1973, № 111, 18.
280. Jindal V. K. "Acta Met.", 1973, 21, № 8, 1029.
281. Цыганова Т. А. Автореф. канд. дисс. МИФИ, 1973.
282. Date K. "Rev. phys. chem. Japan", 1973, 43, № 1, 17.
283. Шляков А. А. Автореф. канд. дисс. ИТФ. Новосибирск, 1971.
284. Лысов В. И., Петренко П. В., Федоров В. Е., Харьков Е. И. УФЖ, 1974, 19, № 2, 322.
285. Кисельник В. В., Малюк Н. Г., Торянин А. И., Торянин В. М., ЖСХ, 1973, 14, № 6, 963.

286. Жуков А. А. ЖФХ, 1974, 48, № 3, 562.
287. Савватимский А. И. ТБТ, 1973, 11, № 6, 1182.
288. Лебедев С. В., Савватимский А. И., Смирнов Ю. Б. ТБТ, 1971, № 3, 635.
289. Лебедев С. В., Савватимский А. И., Смирнов Ю. Б. ЖТФ, 1972, 42, № 8, 1752.
290. Gillen K. T., Douglass D. S., Malmberg M. S., Maryott A. A. "J. Chem. Phys.", 1972, 57, 5170.
291. Кятайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971.
292. Тезисы II Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Волгоград, ВПИ, 1974.
293. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М., «Химия», 1974.
294. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
295. McKinley M. D., Reed T. M. "Journ. chem. phys.", 1965, 42, № 11, 3891.
296. Brelvi S. W., O'Connell J. P. "AIChE Journal", 1972, 18, № 6, 1239.
297. Gubbins K. E., O'Connell J. P. "J. Chem. Phys.", 1974, 60, № 9, 3449.
298. Банчила С. Н., Филиппов Л. П. ТБТ, 1973, 11, № 6, 1301.
299. Younglove W. A. "Yourn. of Research NBS", 1974, 78A, № 3, 401.
300. Moldover M. R. "Journ. Chem. Phys." 1974, 61, № 5, 1766.
301. Савватимский А. И. Автореф. канд. дисс. ИВТ. М., 1975.
302. Stephaes N. P. "High Temp. Science", 1974, 6, 156.
303. Михайленко С. А., Дударь Б. Г., Шмидт В. А. «Физика низких температур», 1975, 1, № 2, 224.
304. Baharudin B. Y., Jackson D. A., Shoen P. E. "Phys. Let.", 1975, 51A, № 7, 409.
305. Курин В. И. Автореф. канд. дисс. ГИАП. М., 1975.
306. Lucas K. Proc 6-th. Symp. Thermophys. Prop. Atlanta, 1973, № 4. 1973, p. 168.
307. Holleran E. M. "Cryogenics, 1975, № 3, 137.
308. Hoch M. "Rev. Int. Htes Temp. et Refract.," 1975, 12, 8.
309. Holleran E. M., Walker R. E., Ramos C. M. "Cryogenics," 1975, № 4, 210.
310. Chan J. S. "Proc 6-th, Symp. Thermophys Prop.", № 4. 1973, 238.
311. Алтуни В. В., Гадецкий О. Г. В сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов, вып. 7. М., Изд-во стандартов, 1973, с. 115.
312. Peck Y., Fenichel H., "Phys. Let.", 1974, 49A, № 2, 97.
313. Соколова Т. Д., Голубков Ю. В., Нисельсон Л. А. В. сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов. М., Изд-во стандартов, 1972, с. 133.
314. Sheindlin A. E., Kats S. A., Berezin B. Ya., Chekhovskoy V. Ya., Kenisarin M. M. "Rev. Int. Htes Temp. et Refract", 1975, 12, 12.
315. Томановская В. Ф., Колотова Б. Е. Фреоны. Свойства и применение. «Химия», М.—Л., 1970.
316. Kudchadker A. P., Alani G. H., Zwolinski B. J. "Chem. Rev.", 1968, 68, № 6, 659.
317. Благой Ю. П., Зозуля В. Н. Физика конденсированного состояния, вып. 33, Харьков, 1974, с. 67.
318. Mousa A.H.N. "J. Flur. Chem.", 1975, 6, № 3, 221.
319. Алтуни В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Изд-во стандартов, 1975.
320. Landol-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Bd. 11, 1 Teil, 1971, Springer Verlag Berlin—Heidelberg—New York.
321. Yarzyński J. "Phys. Mag." 1975, 831, № 6, 1258.

322. Ахундов Т. С. Автореф. докт. дисс. Азинефтехим. Баку, 1975.
323. Абовский В. А., Рабинович В. А. В сб.: Теплофизические свойства веществ, вып. 6. М., Изд-во стандартов, 1973, с. 45.
324. Киреев Б. Н. В сб.: Ультразвук и физико-химические свойства вещества, вып. 6. Курск, 1972, с. 113.
325. Вашченко Д. М. Автореф. канд. дисс. ОТИХП. Одесса, 1971.
326. Неручев Ю. А., Зотов В. В., Отпущенников Н. Ф. ЖФХ, 1969, № 11, 2843.
327. Филиппов Л. П. В кн.: «Обзоры по теплофизич. св-вам веществ», № 2. М., Изд. ИВТ, 1977.
328. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975.
329. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. ЖСХ, 1974, 15, 118.

Лев Петрович Филиппов
ПОДОБИЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Зав. редакцией *А. А. Локшин*
Редактор *Р. А. Бунатян*
Художник *Е. П. Михельсон*
Технический редактор *Г. Д. Дегтярева*
Корректоры *С. С. Мазурская, И. С. Хлыстова*

Тематический план 1977 г. № 111
ИБ № 655

Сдано в набор 12.04.77. Подп. в печать 19.05.78. Д-77271.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 16,0.
Уч.-изд. л. 16,75. Изд. № 2917. Заказ 652. Тираж 1950 экз.
Цена 2 р. 70 к.

Издательство Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
1-я тип. Профиздата. Москва, Крутицкий вал, 18