

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА СТАНДАРТНЫХ И СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

ФИЗИЧЕСКИЕ

КОНСТАНТЫ

И СВОЙСТВА

ВЕЩЕСТВ

**Теплофизические
характеристики
веществ**

Выпуск

1

КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
при СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА
СТАНДАРТНЫХ И СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

*Серия: сборники „Физические константы и свойства
веществ“*

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВ

ВЫПУСК 1

ИЗДАТЕЛЬСТВО КОМИТЕТА СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ
ПРИБОРОВ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

Москва — 1968

*Ответственный редактор сборника
канд. техн. наук В. А. РАБИНОВИЧ*

ТП68 поз. 82
2—5—3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник представляет собой первую попытку Государственной службы стандартных и справочных данных (ГСССД) начать систематическую публикацию достоверной информации о теплофизических свойствах веществ и материалов, ориентируясь главным образом на практическое использование справочных данных.

Государственная служба стандартных и справочных данных о величинах фундаментальных физических констант и свойствах веществ и материалов создана в 1965 г. по постановлению Совета Министров СССР и призвана координировать и направлять деятельность научно-исследовательских учреждений по определению свойств веществ и материалов, сочетая задачи получения, научного анализа и распространения достоверных экспериментальных и расчетных данных о свойствах веществ и материалов.

Одной из важных задач ГСССД является подготовка и издание тематических сборников, справочных монографий, научных обзоров, отраслевых и фундаментальных справочников о свойствах веществ и материалов, которые находят широкое применение в современной технике и необходимы для успешного развития новых научно-исследовательских работ.

Появление изданий ГСССД вызвано наличием огромного количества противоречивых справочных данных о свойствах веществ и материалов, рассеянных по многим научно-техническим журналам, монографиям, сборникам, отчетам и публикациям ведомственного характера. Очень часто данные повторяют друг друга или значительно между собой расходятся. Такое положение объясняется стремительным развитием науки и техники, обилием разнообразных методов и средств измерения и желанием различных исследователей получить более точные значения величин. Потребителю самостоятельно приходится решать вопрос о том, как относиться к результатам новых исследований — должны ли они заменить старые или следует вывести среднее значение, или от новых результатов следует отказаться.

В связи с этим возникает сложная задача получения надежных справочных данных, под которыми будем понимать «оптимальные», критически выбранные значения свойств, полученные экспериментальными или расчетно-теоретическими методами. Решение этой задачи предусматривает внедрение стандартных методов измерения, сбор, анализ и критическую оценку громадного количества фактического материала, позволяющего судить о «лучшей» величине рассматриваемого параметра, о возможных ошибках определения этой величины. При этом следует иметь в виду, что научная публикация об экспериментальных исследованиях свойств веществ и материалов приобретает ценность только в том случае, если содержит необходимые характеристики исследованного вещества или материала; описание метода, средств и условий измерения; поправочные коэффициенты и значения использованных констант; оценку возможной погрешности измерения значения исследуемого свойства. В свою очередь, публикация о расчетно-теоретическом определении свойств веществ и материалов должна содержать анализ методов расчета, обоснование расчетных формул, сопоставление надежных экспериментальных данных с расчетными и указание точности последних. Такие сведения позволяют объективно оценить приведенные справочные данные и на этой основе выбрать оптимальные значения свойств веществ и материалов.

Получение справочных данных о теплофизических свойствах технически важных газов, жидкостей и твердых тел возложено на сеть базовых организаций ГСССД — научно-исследовательские учреждения министерств, ведомств, вузов и передовых предприятий. Естественно, что не по всем направлениям такая работа может быть сейчас начата и успешно развиваться. Однако имеется ряд научных проблем, по которым уже можно начать сбор и систематизацию справочных данных о теплофизических свойствах веществ и материалов. Так, в настоящее время советские ученые принимают активное участие в осуществлении программы Международного союза по теоретической и прикладной химии (ЮПАК), предусматривающей составление справочных таблиц для всего практически необходимого диапазона измерения параметров одно- и двухатомных веществ, щелочных металлов, некоторых углеводородов, фреонов и ряда других широко используемых веществ и материалов.

Сборники ГСССД будут в значительной мере активизировать исследования, связанные не только с получением отсутствующих данных, но и со сбором, обобщением и оценкой литературных данных о свойствах веществ и материалов.

Настоящий сборник содержит работы, посвященные расчетно-теоретическим и экспериментальным методам определения теплофизических характеристик веществ и материалов. Кроме того, в сборнике имеется ряд работ, в которых освещаются методика расчета и способы составления уравнений состояния для чистых веществ и газовых смесей.

Справочные данные, в отличие от существующих публикаций, представлены в сборнике в удобной для пользования форме; оценена их точность и оговорены пределы, в которых рекомендуемые величины могут изменяться. Достоверность данных, полученных расчетно-теоретическими методами, проверена путем сопоставления с надежными экспериментальными величинами или подтверждена справедливостью методов расчета.

По мере накопления опыта подготовки публикаций ГСССД требования к материалам, представляемым для издания, будут возрастать. Эти требования главным образом будут относиться к вопросам качественного представления справочного материала, обоснования гарантируемой точности, более глубокого анализа и оценки данных. В конечном итоге сборники ГСССД по теплофизическим характеристикам позволят обеспечить научных работников, конструкторов, технологов и проектировщиков достоверной информацией о теплофизических свойствах технически важных газов, жидкостей и твердых тел.

Замечания и рекомендации по подготовке очередных сборников ГСССД просим направлять по адресу: Москва, К-1, ул. Щусева, 4, ВНИЦ ССД.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУОКСИ УГЛЕРОДА НА ЛИНИЯХ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Известно несколько работ, выполненных до 50-х годов, в которых табулированы отдельные термодинамические свойства двуокиси углерода (CO_2) на линиях равновесия фаз. В монографии [1] нами были проанализированы и заново обобщены полученные до 1964 г. опытные данные о давлении насыщенного пара и плотности кипящей жидкости в интервале от тройной точки ($t_0 = -56,57^\circ\text{C}$) до критической ($t_{\text{кр}} = +31,05^\circ\text{C}$). Там же показана необходимость пересмотра табличных данных, относящихся к линиям сублимации и плавления.

Позднее эта работа была продолжена в связи с организацией ГСССД, а также с намеченной по инициативе ЮПАК программой составления Международных таблиц термодинамических свойств технически важных газов. В настоящей статье излагаются результаты, полученные для линии плавления.

Таблица 1

Экспериментальные работы по исследованию p, T -зависимости
на линии плавления двуокиси углерода

Год	Авторы	Интервал температур t , град	Интервал давлений p , бар	Источник
1899	Тамман	$-40 \div +11$	$908 \div 3958$	[2, 3]
1914	Бриджмен	$0 \div +93,5$	$3334 \div 11888$	[4]
1942	Михельс, Блайссе, Хогшаген	$-56,5 \div -7,1$	$9,3 \div 2868$	[5]
1960	Клузиус, Пиесбергген, Варде	$-56,5 \div -51,5$	$5,17 \div 241$	[6]

Экспериментальные данные. Зависимость температуры плавления CO_2 от давления исследована экспериментально в интервале от тройной точки до ~ 12000 бар (табл. 1). Как видно, первая и последняя работы отделены друг от друга периодом более чем в пятьдесят лет.

Поэтому сравнению имеющихся данных должно предшествовать исправление (в случае необходимости) значений p и T , приведенных в оригинальных работах, обусловленное изменением реперных точек температурной шкалы и шкалы давлений. Для оценки качества опытных данных необходимо также дать хотя бы краткую характеристику измерений.

Результаты исследования Тамманом кривой плавления CO_2 опубликованы, как видно из табл. 1, в двух статьях [2, 3]. В первой из них (а также в монографии [7], стр. 295) излагаются результаты измерений при давлении до 4800 бар и сообщается, что выше ~ 2730 бар существуют три кристаллические модификации CO_2 . В статье [3] приведены результаты новых измерений при $t = -16 \div +10^\circ\text{C}$ и показано, что CO_2 может иметь только одну стабильную кристаллическую модификацию. В дальнейшем было установлено [8, 9], что полученные Тамманом опытные данные для CO_2 и ряда других веществ недостаточно точны. Во втором издании своей монографии Тамман приводит для CO_2 только данные Бриджмена [10, стр. 102].

Для изучения кривой плавления CO_2 П. Бриджмен* применял метод «смещающегося поршня». Здесь в единичном опыте температуру образца поддерживают постоянной и измеряют давление p при различных положениях l поджимающего поршня. Индикатором фазового перехода является резкое изменение объема исследуемого вещества, которое при плавлении однокомпонентной системы происходит при $p = \text{const}$. При наличии примесей переходы размыты, плавление (или затвердевание) происходит при $p = \text{var}$, и точное определение скачка объема $\Delta v_{\text{пл}}$ при плавлении и $p_{\text{пл}}$ затруднено [8, гл. VII, и 12].

В работе [4] ничего не говорится о форме полученных кривых $l-p$ для двуокиси углерода, но подробно описана процедура подготовки испытуемого образца CO_2 , свободного от примесей (главным образом, H_2O и воздуха). Это позволяет думать, что примеси H_2O и воздуха отсутствовали.

Образец CO_2 был заключен в стальную ампулу с однократно действующим клапаном. Клапан — свинцовая пробка — выталкивается внутрь ампулы, когда внешнее давление превысит давление испытуемого вещества. Для отделения исследуемого вещества от передающей давление жидкости (керосина или петролейного эфира) используется ртуть. Для измерения давления Бриджмен применял манганиновый манометр, а $\Delta v_{\text{пл}}$ определял механическим путем по перемещению поршня мультипликатора.

В качестве реперной точки для калибровки манганинового манометра Бриджмен использовал точку плавления ртути при 0°C . По измерениям автора, выполненным в 1912 г. с помощью поршневого манометра, $p_{\text{пл}}$ ртути при этой температуре оказалось равным 7492 бар (7640 кгс/см^2). Длительное время эта цифра принималась всеми исследователями, хотя сам автор указывал на желательность ее проверки [9, стр 28]. Новые измерения кривой плавления ртути, выполненные с применением поршневых манометров Жоховским [13], Ньюхоллом с соавторами [14], Даусоном и Григом, показали, что более точным является значение 7568 ± 2 бар (среднее по данным четырех работ). Это означает, что полученные в работе [4] значения $p_{\text{пл}}$ для двуокиси углерода (как, впрочем, и для других веществ) должны быть увеличены на $\sim 1\%$.

* Работы Бриджмена подробно обсуждаются в известных книгах [8, 9] и изданы полностью в шеститомном собрании его трудов [11].

Основываясь на данных работ [13, 14], Бэбб [15] предложил скорректировать шкалу давлений Бриджмена вплоть до 30000 бар следующим образом: $p_{\text{нов}} = 1,01086 p_{\text{стар}}$. Мы воспользовались рекомендацией [15] и пересчитали опытные значения Бриджмена (p_B) для CO_2 (рис. 1 и табл. 2).

В табл. 2 приведены также значения скачка объема при плавлении $\Delta v_{\text{пл}}$ [4]. Следует обратить внимание на то, что в опытах Бриджмена непосредственно измерялись не $\Delta v_{\text{пл}}$, а перемещения поршня мультипликатора Δl , находящегося при иной температуре, чем была в измерительной камере. Поэтому, кроме обычных поправок, приходилось вносить поправку на изменение объема передающей давление жидкости в зависимости от температуры. Эта поправка достигала иногда 7—10% измеряемого эффекта [8, стр. 198], и для ее определения требовалось изучить p, v, T -зависимость передающей жидкости. В этом смысле более проста и надежна методика измерения $\Delta v_{\text{пл}}$, предложенная Жоховским и Богдановым [12].

А. Михельс с соавторами для изучения кривой плавления CO_2 применили метод «закупорки капилляра», предложенный Камерлинг-Оннесом в 1926 г. Исследуемое вещество помещается в два сосуда, соединенных капилляром, температура в котором понижается до тех пор, пока повышение давления в одном сосуде перестает передаваться в другой вследствие затвердевания исследуемого вещества в капилля-

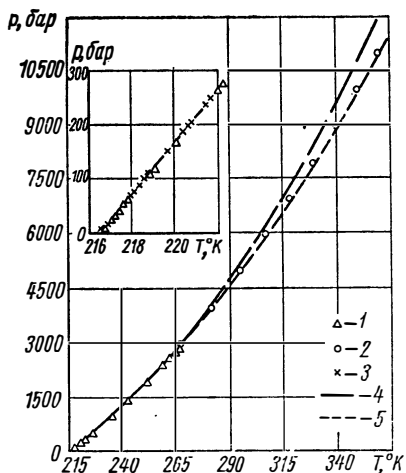


Рис. 1. Кривая плавления двуокиси углерода:

по экспериментальным данным: 1 — Михельса с соавторами; 2 — Бриджмена (скорректированные значения $p_{\text{пл}}$); 3 — Клузиуса с соавторами; по расчетным данным, полученным по формулам: 4 — по (12), 5 — по (8).

Таблица 2
Зависимость температуры и скачка объема при плавлении CO_2 от давления по данным [4, 5]

Данные Бриджмена [4]			Данные Михельса с соавторами [5]			
$p, \text{ бар}$ (скорректированные)	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta v_{\text{пл}}$ $\text{см}^3/2$	$p, \text{ бар}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$p, \text{ бар}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$
2974	— 5,5	0,1071	9,32	—56,47	261,9	—51,17
3967	+ 8,5	0,0979	26,24	—56,13	267,0	—51,08
4958	21,4	0,0896	25,7	—56,12	479,4	—46,86
5948	33,1	0,0822	31,7	—56,01	958,6	—37,86
6940	44,2	0,0755	41,0	—55,81	1380,7	—30,45
7931	55,2	0,0697	41,0	—55,80	1959,6	—20,86
8922	65,8	0,0644	50,5	—55,58	2402,4	—14,02
9910	75,4	0,0602	57,9	—55,44	2411,3	—13,91
10900	84,6	0,0564	111,4	—54,30	2570,4	—11,49
11888	93,5	0,0531	117,5	—54,16	2842,8	— 7,44
			168,0	—53,13	2867,7	— 7,10

ре. В качестве нуль-прибора использован электрический дифференциальный манометр. Его разбаланс при небольшой вариации давления газа служит внешним признаком затвердевания исследуемого вещества в капилляре.

Для измерения общего давления авторы [5] использовали поршневой манометр, а температуру измеряли платиновым термометром сопротивления, расположенным на внешней поверхности капилляра внутри газонаполненной защитной рубашки. Внутренний диаметр этого капилляра 0,1 мм, а внешний — 1 мм. Рабочий термометр сопротивления тарировался в установке по образцовому термометру сопротивления, который, в свою очередь, калиброван по тройным точкам H_2O и CO_2 , по точке плавления Hg и точке сублимации CO_2 при $p = 1$ атм.

Благодаря высокой чувствительности схемы регулирования температуры ($0,3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$) и электрического дифференциального манометра авторы [5] смогли добиться того, что разность давлений по обе стороны капилляра в момент затвердевания (плавления) была меньше 1 бар.

Для исследования применялась CO_2 , полученная после очистки коммерческого газа по обычной для лаборатории ван дер Ваальса схеме [1, стр. 41—42]. Установка заполнялась с надлежащими предосторожностями, так что испытуемый образец CO_2 должен быть достаточно чистым. Высокое качество измерительных приборов и безупречная, на наш взгляд, техника измерений дают основание считать опытные данные Михельса, Блайссе и Хогшагена, относящиеся к кривой плавления CO_2 (см. табл. 2), вполне надежными.

Заметим, что, по мнению ряда авторов, метод закупорки капилляра является наилучшим для исследования зависимости $p_{пл} = f(T_{пл})$. Но, к сожалению, этот метод не позволяет определить другие характеристики фазового перехода, например, $\Delta v_{пл}$.

В работе Клузиуса с соавторами [6] ставилась задача точного определения наклона кривых плавления CO_2 и N_2O на начальном участке (до ~ 240 бар). Использован метод закупорки капилляра, но температуру плавления CO_2 определяли по измеряемому при $t_{оп}$ давлению насыщенного пара пропана (C_3H_8). Зависимость $p = f(T)$ для пропана принята по данным [16]:

$$\lg p, \text{ мм рт. ст.} = 10,64920 - \frac{1325,358}{\Theta} - 11,8950 \cdot 10^{-3}\Theta + 13,420 \cdot 10^{-6}\Theta^2, \quad (1)$$

где $\Theta, \text{ }^\circ\text{K} = 273,10 + t, \text{ }^\circ\text{C}$.

Измеренные значения температуры плавления CO_2 авторы работы [6] аппроксимировали уравнением

$$\Theta, \text{ }^\circ\text{K} = 216,49 + 2,1505 \cdot 10^{-2}p - 1,860 \cdot 10^{-6}p^2, \quad (2)$$

которое передает опытные данные с погрешностью, не превышающей $\pm 0,01$ град. В этом уравнении и во всех последующих давление выражается в барах.

По результатам исследования давления насыщенного пара двуокиси углерода над твердой и жидкой фазами, приведенным в табл. 3, температура в тройной точке CO_2 по термодинамической температурной шкале $t_0 = -56,57^\circ\text{C}$ или $T_0 = 216,58 \pm 0,01^\circ\text{K}$.

По данным [6] $\Theta_0 = 216,60^\circ\text{K}$. Этот результат кажется прекрасно согласующимся с данными других измерений, но в действительности несовпадение составляет 0,07 град, если учесть разницу между Θ и $T, \text{ }^\circ\text{K}$.

**Экспериментальные значения температуры, давления и теплоты
плавления в тройной точке CO₂***

Год	Авторы	t_0 , °C	P_0 , бар	λ_0 , кал/г	Источник
1895	Виллард, Джерри	-56,7	5,168	—	[17]
1902	Кюнен, Робсон	-56,24	5,168	—	[18]
1907	Зелени, Смит	-56,4	5,178	—	[19]
1926	Маас, Барлес	-56,2	—	45,22	[20]
1928	Эйкен, Хаук	-57,5	—	43,17	[21]
1933	Майерс, Ван Дузен	-56,60	5,180	—	[22]
1950	Михельс, Вассенаар, Цвистеринг, Смит	(-56,57) (-56,57)	5,186	—	Найдено нами по данным [23]
1960	Клузиус, Пиесберген, Варде	-56,50	5,168	—	[6]

* В скобки заключены значения t_0 по термодинамической температурной шкале, без скобок даны значения t_0 по Международной практической температурной шкале.

Авторы [6] объясняют эту разницу неточностью найденного по давлению пара C₃H₈ значения абсолютной температуры по формуле (1), но считают, что при этом значение $\frac{dp_{C_3H_8}}{dT}$ искажено незначительно.

Это позволяет нам достаточно уверенно использовать значения $\frac{dp_{пл}}{dT}$, найденные по формуле (2), но полученные в работе [6] значения $T_{пл}$ следует временно исключить из рассмотрения.

Интерполяционные уравнения. Для описания зависимости температуры плавления CO₂ от давления в разное время было предложено несколько уравнений, отличающихся по форме или основанных на различных опытных данных. Тамман [2] аппроксимировал опытные данные, полученные им при давлении до 4000 бар, уравнением вида

$$t = -56,8 + 2,038 \cdot 10^{-2} p - 0,780 \cdot 10^{-6} p^2. \quad (3)$$

Симон и Глатцель [24] установили, что эмпирическое уравнение вида

$$\lg(p + a) = c \lg T + b \quad (4)$$

очень хорошо передает зависимость $p-T$ на линии плавления, и подобрали константы этого уравнения для 19 веществ, исследованных в работе [4]. В частности, для CO₂ по измерениям Бриджмена при давлении от 3000 до 12000 бар

$$\lg(p + 3922,7) = 2,64 \lg T - 2,5728. \quad (5)$$

Позднее Планк [25] по тем же исходным опытным данным составил уравнение

$$p, \text{ бар} = 3373,5 + 70,608t + 0,196t^2. \quad (6)$$

Михельс с соавторами [5] аппроксимировали свои опытные данные при давлении от 9 до 2900 бар уравнением типа (4)

$$\lg(p + 3561,6) = 2,86702 \lg T - 3,14441665. \quad (7)$$

Отклонения вычисленных по формуле (7) значений $p_{пл}$ от опытных [5] по абсолютной величине небольшие (среднее отклонение—1,5 бар, а максимальное—3 бар), но имеют закономерный характер, увеличиваясь по мере приближения к тройной точке до 6—10%.

Из рис. 2 видно, что этот недостаток в большей или меньшей степени присущ уравнениям (5) — (7), а также уравнению

$$\lg^2(p - p_0 + 4000) = 2,60 \lg T - 2,470443, \quad (8)$$

коэффициенты которого найдены в работе [26] методом наименьших квадратов по нескорректированным опытным данным [4]. Заметим попутно, что при $p > 3000$ бар уравнения (5) и (8) дают практически одинаковые результаты (расхождение не превышает 0,5%).

Результаты обработки опытных данных для большого количества веществ [26, 27 и др.] свидетельствуют от том, что при отсутствии полиморфных превращений уравнение Симона—Глатцеля можно достаточно уверенно использовать для далекой экстраполяции кривой плавления. Исключение составляют «падающие» кривые плавления, для описания которых уравнение (4) непригодно [26]. Хотя для CO_2 новой кристаллической модификации обнаружено не было, однако описать опытные данные [4, 5] уравнением типа (4) с одним набором постоянных не удается.

Уравнения (5) и (8), составленные по данным Бриджмена, плохо передают опытные данные Михельса с соавторами и при $p < 25$ бар

расхождения достигают 15—26%, а уравнение (7), в свою очередь, дает большие отклонения от опытных данных Бриджмена, и при 12000 бар расхождение составляет около 800 бар.

Для полного совпадения вычисленных по уравнению (7) значений $p_{пл}$ с опытными данными Бриджмена потребовалось бы в последнем случае уменьшить $T_{пл}$ на 2° при давлениях 6000 бар, на 4° при 8000 бар и на 6° при 12000 бар.

К сожалению, это расхождение не может быть объяснено а priori только несовершенством применяемого уравнения или только вероятной (см. выше) неточностью опытных данных [4]. При этих условиях стремление удовлетворить явно неравноточным измерениям [4, 5] и охватить весь экспериментально исследованный интервал давлений вплоть до 12000 бар было бы неоправданным. Поэтому ниже обсуждаются результаты обработки только опытных данных [5], которые признаны вполне достоверными, т. е. рассматривается интервал давлений от p_0 до ~ 3000 бар.

Ранее отмечалось, что уравнение (7) дает большие отклонения вблизи тройной точки (см. рис. 2).

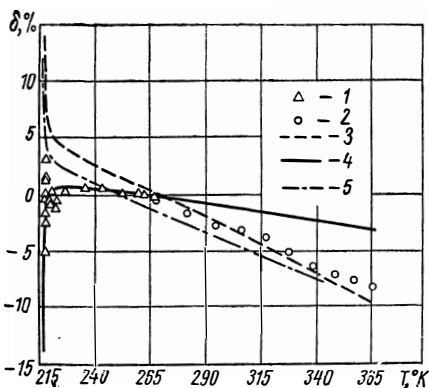


Рис. 2. Отклонения $\delta = \frac{p - p_{мэи}}{p_{мэи}} \cdot 100\%$ вычисленных по уравнению (12) значений давления плавления:

от опытных данных: 1—Михельса с соавторами; 2—Бриджмена (скорректированных);
от расчетных, полученных по формулам: 3—по (6); 4—по (7); 5—по (8).

Для корректировки уравнения (7) при давлениях до 250 бар в работе [6] была применена формула

$$p_{оп} - p_{(7)} = -0,689T + 150,57, \quad (9)$$

где $p_{оп}$ — опытные данные [5];

$p_{(7)}$ — данные, вычисленные по уравнению (7).

Но это лишь частичное решение задачи.

В 1958 г. Жоховский показал, что уравнение Симона—Глатцеля может быть усовершенствовано, а эмпирические константы этого уравнения могут быть заменены величинами с вполне определенным физическим значением* [27].

Усовершенствованное уравнение кривой плавления имеет вид [27]:

$$p - p_0 = a_0 \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \right], \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{где} \quad a_0 &= \frac{1}{c} \cdot \frac{\lambda_0}{\Delta v_0} \\ c &= \ln \left[\frac{\lambda}{\Delta v} / \frac{\lambda_0}{\Delta v_0} \right] \left(\ln \frac{T}{T_0} \right)^{-1} \\ \text{или} \quad c &= \frac{1}{p - p_0} \left[\frac{\lambda}{\Delta v} - \frac{\lambda_0}{\Delta v_0} \right] \end{aligned} \right\}; \quad (11)$$

здесь λ — теплота плавления, а индексом «0» обозначены величины в тройной точке.

Как видно, уравнение (10) в отличие от формулы (4) применимо непосредственно в тройной точке и содержит по существу одну регулируемую константу (вместо трех).

Из соотношений (11) с необходимостью следует, что при $c = \text{const}$ отношение теплоты плавления к фазовому скачку объема $\frac{\lambda}{\Delta v_{пл}}$ является линейной функцией давления, а зависимость $\ln \frac{\lambda}{\Delta v_{пл}} = f(\ln T)$ выражается прямой (рис. 3).

Указанные закономерности хорошо соблюдаются для подавляющего большинства исследованных в работе [4] веществ во всем интервале давлений от 200 до 12000 бар. Такая же картина получается и по опытным данным Михельса с соавторами для CO_2 при $p < 3000$ бар. Это означает, что уравнение (10) можно использовать для сравнительно далекой экстраполяции при $c = \text{const}$, вычисленной по начальному участку кривой плавления.

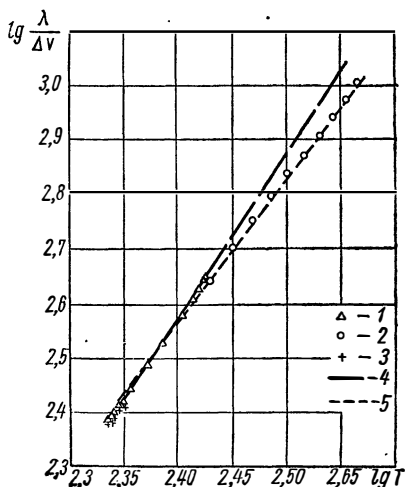


Рис. 3. Зависимость логарифма отношения теплоты плавления к фазовому скачку объема (в кал/см³) от логарифма температуры:

по данным авторов: 1—Михельса с соавторами (по уравнению (7)); 2—Бриджмена (скорректированные); 3—Клузуса с соавторами; по расчетным данным, полученным по формулам: 4—по (12), 5—по (8).

* Аналогичный вывод сделан в работе [28]. Позднее Воронель применил усовершенствованное уравнение Симона—Глатцеля к случаю аномальных веществ, расширяющихся при кристаллизации [29].

Необходимые для отыскания постоянных a_0 и c значения $\frac{\lambda}{\Delta v}$ могут быть найдены по уравнению Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\lambda}{\Delta v} = T \frac{dp}{dT}.$$

Для вычисления производных $\frac{dp}{dT}$ по измерениям [5, 6] мы воспользовались соответственно уравнениями (2) и (7), причем в последнем случае при $p < 250$ бар вносилась поправка с помощью формулы (9).

Оказалось, что в тройной точке по данным [5] $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_0} = 46,52$ бар, а

по данным [6]—46,53 бар. Это соответствует $\frac{\lambda_0}{\Delta v_0} = 240,7 \pm 0,1$ кал/см³*

Первоначально константы a_0 и c уравнения (12) были найдены нами по опытными данным [5] с помощью соотношений (11), а затем несколько изменены с тем, чтобы уменьшить отклонения при низких давлениях. Окончательно принято: $a_0 = 3360,6$ бар, $c = 3,0$.

Учитывая, что согласно уравнению (10)

$$\lg(p - p_0 + a_0) = c \lg T + \lg a_0 - c \lg T_0,$$

получим

$$\lg(p + 3355,42) = 3,0 \lg T - 3,480438. \quad (12)$$

В отличие от (7) уравнение (12) выполняется в тройной точке и несколько лучше передает опытные данные [5] при низких давлениях (при $p < 500$ бар средние отклонения составляют $\pm 0,5$ бар и не имеют закономерного характера). Правда, при более высоких давлениях отклонения возрастают, однако не превышают 0,6%.

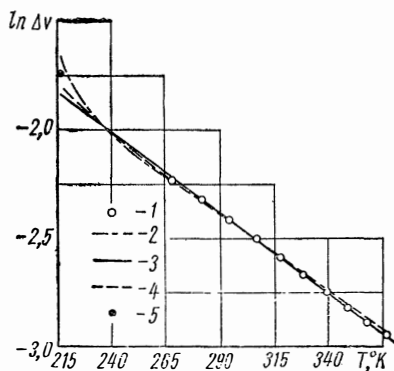
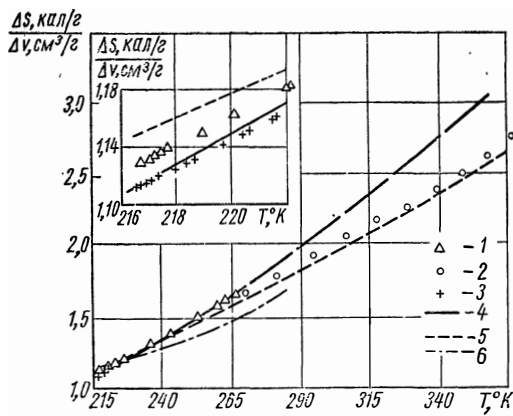


Рис. 4. Зависимость отношения энтропии плавления к фазовому скачку объема от температуры:

по данным авторов: 1—Михельса с соавторами [по уравнению (7)]; 2—Бриджмена (скорректированные); 3—Клаузиуса с соавторами; по расчетным данным, полученным по формулам: 4—по (12); 5—по (8); 6—по (3).

Рис. 5. Зависимость логарифма скачка объема при плавлении (в см³/г) от температуры:

по данным: 1—Бриджмена; 2—[30]; по расчетным данным, полученным по формулам: 3—(17а); 4—(15); 5—найденно автором по calorиметрическим измерениям и зависимости $p_{пл} = f(T_{пл})$.

* Найденные ранее другими способами значения $\frac{\lambda_0}{\Delta v_0}$ принимались равными 252,9 [1, стр. 252] и 246,8 [30].

Из уравнений (11) и (12) получим следующие расчетные формулы для теплоты плавления и энтропии, отнесенных к $\Delta v_{\text{пл}}$:

$$\frac{\lambda}{\Delta v_{\text{пл}}} = (p + 3355,42) \cdot 0,071654 \text{ кал/см}^3 \quad (13)$$

$$\frac{\Delta s_{\text{пл}}}{\Delta v_{\text{пл}}} = \frac{\lambda}{\Delta v_{\text{пл}}} \cdot \frac{1}{T}. \quad (14)$$

Сравнение вычисленных по этим уравнениям значений $\frac{\lambda}{\Delta v}$ и $\frac{\Delta s}{\Delta v}$ с данными других авторов сделано на рис. 3 и 4.

Для аппроксимации полученных Бриджменом значений $\Delta v_{\text{пл}}$ двуокиси углерода Тамман и Моритц [31] предложили уравнение вида

$$\Delta v_{\text{пл}}, \text{ см}^3/\text{г} = 0,5071 - 0,1101 \lg(p + 1304). \quad (15)$$

Экстраполяция этого уравнения от $p = 3000 \text{ бар}$ к тройной точке дает $\Delta v_0 \approx 0,164 \text{ см}^3/\text{г}$, что на $\sim 13\%$ ниже принимавшегося ранее [1, 25, 30 и др.] значения, равного $0,188 \text{ см}^3/\text{г}$. Может показаться, что расхождение объясняется только несовершенством уравнения (15), но это не так.

На основе обработки опытных данных о $\Delta v_{\text{пл}}$ для большого количества различных по химической природе веществ Жоховским [32] было установлено, что вдоль кривой плавления отношение производной скачка объема по температуре к $\Delta v_{\text{пл}}$ сохраняется постоянным, т. е.

$$\frac{1}{\Delta v_{\text{пл}}} \cdot \frac{d\Delta v_{\text{пл}}}{dT} = \text{const}. \quad (16)$$

Отклонение от этой закономерности наблюдалось у нескольких веществ (7 из 29) и, по крайней мере, в двух случаях из семи явилось следствием экспериментальных ошибок в исходных данных [4], что подтверждено непосредственными измерениями [12]. Согласно уравнению (16) в диаграмме $\ln \Delta v_{\text{пл}} - T$ опытные точки располагаются на прямой, а уравнение для $\Delta v_{\text{пл}}$ будет иметь вид

$$\Delta v_{\text{пл}} = \Delta v_0 \cdot \exp \left[-b \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]. \quad (17)$$

Из рис. 5 следует, что для CO_2 эта закономерность хорошо выполняется и

$$\Delta v_{\text{пл}}, \text{ см}^3/\text{г} = 0,159 \cdot \exp \left[-1,580 \cdot \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]. \quad (17a)$$

Как видно, и в этом случае $\Delta v_0 \ll 0,188 \text{ см}^3/\text{г}$. Напомним, что значение $\Delta v_0 = 0,188 \text{ см}^3/\text{г}$ рекомендовано Р. Планком в 1929 г. [33] и впоследствии не пересматривалось. Для определения $\Delta v_0 = v_{\text{тв}}^{\circ} - v_{\text{ж}}^{\circ}$ в работе [33] были использованы достаточно надежные опытные данные Бена (1900 г.) об удельных объемах $v_{\text{ж}}$ жидкой CO_2 на линии насыщения [1, стр. 35—40], а для твердой фазы $v_{\text{тв}}^{\circ}$ получены экстраполяцией опытных данных Мааса—Барнеса [20], охватывающих интервал температур от $-79,6$ до -183°C . Разумеется, такая далекая экстраполяция (от $-79,6$ до $-56,57^{\circ}\text{C}$), к тому же по данным единственной работы, может дать лишь более или менее приближенное значение $v_{\text{тв}}^{\circ}$, а тем самым и Δv_0 .

Мы использовали для определения Δv_0 значение $\frac{\lambda_0}{\Delta v_0} = 240,7 \text{ кал/см}^3$, найденное по измерениям [5, 6] на кривой плавления (см. выше), и результаты непосредственных измерений теплоты плавления (см. табл. 3).

Полагая, что $\lambda_{0\text{ср}}^{\text{сп}} = 44,2 \text{ кал/г}$ (среднее из двух независимых измерений), получим

$$\Delta v_0 = \frac{44,2}{240,7} = 0,184 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Если принять $\lambda_0 = 45,2 \text{ кал/г}$ [20], то $\Delta v_0 = \frac{45,2}{240,7} \pm 0,1877 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. соответствие оказывается полным. Таким образом, можно полагать, что $\Delta v_0 = 0,184 \pm 0,004 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. известен с погрешностью порядка $\pm 2\%$. Из сказанного выше следует, что для CO_2 или не выполняется линейная зависимость $\ln \Delta v_{\text{пл}} = f(T)$ во всем рассматриваемом интервале давлений, или опытные данные [4] содержат систематическую (и к тому же большую) погрешность. Оба предположения нуждаются в экспериментальной проверке, однако второе, по нашему мнению, более вероятно.

По этой причине в настоящей работе значения $\Delta s_{\text{пл}}$ и λ не вычислялись. Однако, основываясь на результатах [34], можно высказать некоторые соображения относительно ожидаемого вида зависимостей $\lambda = f(T)$ и $\Delta s_{\text{пл}} = f(T)$ для CO_2 .

Согласно [34] у веществ, удовлетворяющих уравнениям (10) и (17), теплота плавления имеет экстремум, причем с удалением от тройной точки λ увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается, не обращаясь в нуль. Характер изменения $\Delta s_{\text{пл}}$ вдоль кривой плавления будет аналогичным, если $c-1 > b$. При $c-1 < b$ максимальное значение $\Delta s_{\text{пл}} = \Delta s_0$, и с удалением от тройной точки $\Delta s_{\text{пл}}$ будет уменьшаться.

Заметим, что Крамером [30] для CO_2 получен качественно иной вид зависимости $\lambda = f(T)$: с удалением от тройной точки λ убывает, достигает минимума при $\sim 550 \text{ бар}$ и затем непрерывно увеличивается. В работе [30] значения $\frac{dp}{dT}$ при давлениях до 2000 бар найдены по формуле (7), при более высоких давлениях — по формуле (6), а необходи-

мые для определения λ величины $\Delta v_{\text{пл}}$ получены или по опытным данным Бриджмена (при $p > 3000 \text{ бар}$), или сняты с кривой $\Delta v_{\text{пл}} = f(p)$, соединяющей опытные точки с $\Delta v_0 = 0,188 \text{ см}^3/\text{г}$ (см. также рис. 5). Произвольность подобной процедуры несомненна, и полученные значения $\Delta s_{\text{пл}}$ и λ не могут быть признаны убедительными.

Непосредственные измерения плотности CO_2 на линии плавления (как со стороны твердой фазы, так и со стороны жидкой фазы) отсутствуют. Рекомендуемые в литературе значения

$\rho_{\text{ж}}$ получены с помощью графической или аналитической экстраполяции $\rho - v$ -изотерм жидкой CO_2 на кривую плавления.

На рис. 6 показана зависимость $\rho_{\text{ж}} = f(T)$, найденная по термическим уравнениям состояния, предложенным в работах [25, 35], а также приведены результаты графической экстраполяции, выполненной автором и в работе [36].

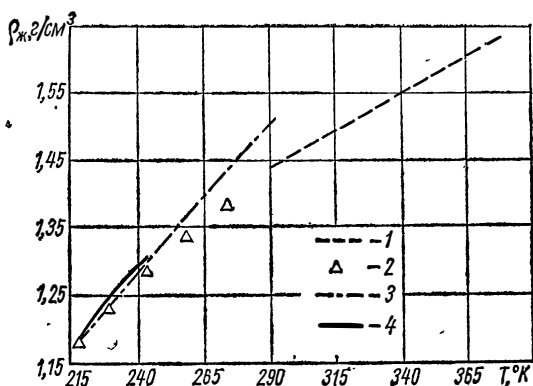


Рис. 6. Плотность жидкой CO_2 на линии плавления:

1—по уравнению Крамера [30, 35]; 2—по данным работы [36]; 3—по уравнению Эйкена [25]; 4—по данным автора.

В работе [25] использовано уравнение Эйкена [1, стр. 220], константы которого определены по p , v , T -данным Амага ($p \leq 1000$ атм). Уравнение Крамера [35] составлено по p , v , T -данным А. Михельса, С. Михельс и Ваутерса [1, стр. 43—44], рекомендуется для $T > 298^\circ\text{K}$ и является более надежным, чем уравнение в работе [25].

В работе [36] значения $q_{\text{ж}}$ получены графической экстраполяцией изобар в q — T -диаграмме. По нашему мнению, такая экстраполяция более надежна, если выполнять ее по линиям $v(z-1) = \text{const}$. Из рис. 6 видно, что принятую нами зависимость $q_{\text{ж}} = f(T)$ можно удовлетворительным образом согласовать с вычисленной по уравнению Крамера и считать, по крайней мере временно, приемлемой.

Выводы

На основе обработки имеющихся экспериментальных данных для двуокиси углерода

1) приняты и рекомендуются следующие значения термодинамических параметров тройной точки на линии плавления

$$p_0 = 5,186 \pm 0,003 \text{ бар}, T_0 = 216,58 \pm 0,01^\circ\text{K},$$

$$\Delta v_0 = 0,184 \pm 0,004 \text{ см}^3/\text{г}, \lambda_0 = 44,2 \pm 1,0 \text{ кал/г}, \left(\frac{dp}{dT} \right)_{T_0} =$$

$$= 46,52 \pm 0,02 \text{ бар};$$

2) получено новое уравнение кривой плавления

$$\lg(p + 3355,42) = 3,01 \lg T - 3,480438,$$

которое рекомендуется для описания p — T -зависимости, а также $\frac{\lambda}{\Delta v_{\text{пл}}}$

и $\frac{\Delta s_{\text{пл}}}{\Delta v_{\text{пл}}}$ на линии плавления от тройной точки (включительно) до 3000—4000 бар;

3) показана необходимость повторных измерений фазового скачка объема $\Delta v_{\text{пл}}$ при $p > p_0$.

На основе сопоставления рассчитанных различными способами значений плотности жидкой CO_2 на линии плавления сделано заключение о виде зависимости $q_{\text{ж}} = f(T)$. Результаты представлены графически и рассматриваются в качестве временных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
2. Тамман G. «Ann. Phys. Chem», 68, 553, 1899.
3. Тамман G. «Z. Phys. Chem», 80, 737, 1912.
4. Bridgman P. W. «Phys. Rev.», 3, (2), 153, 1914.
5. Michels A., Blaisse B., Hoogschagen J. «Physica», 9, 565, 1942.
6. Clusius K., Piesbergen U., Varde E., «Helv. Chim. Acta», 43, 1290, 1960.
7. Тамман G., Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, Verlag von J. Barth, 1903.
8. Бриджмен П. Физика высоких давлений. Пер. с англ. М. П. Воларовича. М.—Л., ОНТИ, 1935.
9. Бриджмен П. Новейшие работы в области высоких давлений. Пер. с англ. под ред. и с дополнениями Л. Ф. Верещагина. М., ИИЛ, 1948.
10. Тамман G., Aggregatzustände. Leipzig, Verlag von Z. Vosse, 1922.
11. Bridgman P. W. Collected Experimental Papers. Cambridge (Massach.) Harvard Univ. Press. Vol. 1—6, 1964.

12. Жоховский М. К., Богданов В. С. ЖФХ, **39**, 2520, 1965.
13. Жоховский М. К. «Измерительная техника», **5**, 1955.
14. Newhall D. H., Abbot L. H., Dunn R. A., In «High—pressure measurements. Papers presented at the High—pressure measurements Symposium». Butterworths, Washington, p. 339—354, 1963.
15. Babb S. E., In «Hugh—pressure measurements. Papers presented at the High—pressure measurements Symposium», Butterworths, Washington, 115—124, 1963.
16. Kemp J. D., Egan C. J. «J. Amer. Chem. Soc.», **60**, 1521, 1938.
17. Villard P., Jarry R. «Comptes rendus Seances Acad. Sci. Paris», **120**, 1413, 1895.
18. Kuenen I. P., Robson W. G., «Philos Mag», **3**, (6), 149; 622, 1902.
19. Zeleny I., Smith R. H. «Phys. Rev.», **24**, 42, 1907.
20. Maas O., Barnes W. H. «Proc. Roy. Soc. A.», **111**, 224, 1926.
21. Eucken A., Hauck F. «Z. Phys. Chemie», **134**, 161, 1928.
22. Meyers C. H., Van Dusen M. S., «J. Res. Nat. Bur. Standards», **10**, 381, 1933.
23. Michels A., Wassenaar T., Zwietering C., Smits P. «Physica», **16**, 501, 1950.
24. Simon F., Glatzel G. «Z. anorg. allgem. Chemie», **178**, 309, 1929.
25. Plank R. «Z. ges. Kälte—Ind.», **48**, 1, 1941.
26. Babb S. T., «Rev. Mod. Phys.», **35**, 400, 1963.
27. Жоховский М. К. «Измерительная техника», **2**, 16, 1958.
28. Воронель А. В. ЖТФ, **28**, 2630, 1958.
29. Воронель А. В. «Физика металлов и металловедение», **9**, 169, 1960.
30. Cramer F. «Chemie—Ing.—Techn.» **27**, 484, 1955.
31. Tamman G., Moritz G. «Z. anorg. allgem. Chem.», **218**, 60, 1934 .
32. Жоховский М. К. ЖФХ, **37**, 2635, 1963.
33. Plank R., Kuprianoff J. «Z. techn. Phys.», **10**, 93, 1929.
34. Жоховский М. К. ЖФХ, **38**, 33, 1964.
35. Cramer F. «Chem. Techn.», **6**, 590, 1954.
36. Kennedy J. T., Thodos G. «J. Chem. Eng. Data», **5**, 293, 1960.

Статья поступила 10 июня 1966 г.

ФАКТОРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ОТНОШЕНИЯ И ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ПОСТОЯННЫЕ, РАССЧИТАННЫЕ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ПОДОБИЯ

Термическую диффузию в чистом виде, не осложненную процессом конвекции, можно наблюдать в приборе, состоящем из двух сосудов, соединенных трубкой; в сосудах поддерживается различная температура, причем во избежание конвекции температура верхней части поддерживается более высокой, чем нижней. Молекулы более легкого компонента смеси диффундируют в сторону высокой температуры, а молекулы тяжелого компонента — в обратном направлении. Это справедливо почти для всех газовых смесей. При этом газ в горячем резервуаре обогащается легким компонентом, а в холодном — тяжелым.

В результате термической диффузии система приходит в такое состояние, когда эффекты разделения и перемешивания взаимно уравновешиваются. Эффект разделения вызывается градиентом температур, эффект перемешивания — возникшим при этом градиентом концентраций.

Явление термической диффузии в установившемся состоянии оценивается различными характеристиками. Основными из них являются: фактор разделения, термодиффузионное отношение и термодиффузионная постоянная. Определяются указанные характеристики по формулам

$$\Delta\lambda = X_2^{\text{тяж}} - X_1^{\text{тяж}}, \quad (1)$$

$$k_T = \frac{\Delta\lambda}{\ln \frac{T_1}{T_2}}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{k_T}{X_2^{\text{тяж}} X_2^{\text{лег}}}, \quad (3)$$

где $\Delta\lambda$ — фактор разделения;

$X_1^{\text{тяж}}$ и $X_2^{\text{тяж}}$ — мольные доли тяжелого компонента при температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$);

$X_2^{\text{лег}}$ — мольная доля легкого компонента при температуре T_2 ;

α — термодиффузионная постоянная;

k_T — термодиффузионное отношение.

Расчет фактора разделения можно провести на основе уравнения подобия:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = 8314,4 \frac{S_1 - S_2}{R}, \quad (4)$$

где $\Delta\lambda_{\Delta S}$ — масштабный фактор разделения при изменении энтропии $\Delta S = 4186,8$ Дж/(кмоль·град), отсчитанной от постоянного значения S_1 ;

S_1 и S_2 — мольные значения энтропии смесей при температурах T_1 и T_2 соответственно, Дж/(кмоль·град).

Это уравнение, как было показано [1, 2], хорошо описывает имеющиеся опытные данные при давлении, близком к атмосферному [3—27].

Значения масштабных факторов разделений во многих случаях удалось взять непосредственно из проведенных экспериментов [3—27]. В тех случаях, когда это оказывалось невозможным, $\Delta\lambda_{\Delta S}$ находили путем интерполяции данных опытов.

Как было показано [28], характеристики термодиффузионного переноса массы можно рассчитать, используя метод подбора:

1. На основании данных опытов находим зависимость масштабного фактора разделения от состава смеси. В преобладающем большинстве случаев масштабный фактор разделения является функцией только состава смеси, за исключением смесей, содержащих аргон, криптон, ксенон и азот в паре с водородом, когда один из сосудов прибора находится при сравнительно низкой температуре (порядка 100°K), а также смеси криптона с ксеноном.

2. Задаемся значением определяющего критерия $(S_1 - S_2)/R$ и находим в первом приближении $|\Delta\lambda|_1$ по формуле (4) для смеси данного состава.

3. Задаемся значением T_2 и находим T_1 из выражений (2) и (4):

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = 8314,4 \frac{\Delta\lambda_{\Delta S}}{k_T} \cdot \frac{S_1 - S_2}{R}. \quad (5)$$

Приняв $8314,4 \frac{\Delta\lambda_{\Delta S}}{k_T} = a = \text{const}$ для смеси данного состава, внесим в расчет некоторую ошибку, так как $k_T \neq \text{const}$. Значение a должно быть найдено по данным имеющихся экспериментов.

4. При температурах T_1 и T_2 рассчитываем значения энтропии $S_1^{\text{лег}}$ и $S_2^{\text{лег}}$ легкого компонента, а также значения энтропии $S_1^{\text{тяж}}$ и $S_2^{\text{тяж}}$ тяжелого компонента.

5. Рассчитываем состав смеси после разделения: $X_1^{\text{лег}}$, $X_2^{\text{лег}}$, $X_1^{\text{тяж}}$, $X_2^{\text{тяж}}$ (здесь $X_1^{\text{лег}}$ — мольная доля легкого компонента смеси при температуре T_1).

Если считать, что объем горячего резервуара V_1 неизмеримо больше объема холодного резервуара V_2 , то из формулы [21]

$$\Delta\lambda = \Delta X_2 \left(1 + \frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} \right), \quad (6)$$

где ΔX_2 — изменение состава в холодном резервуаре, получаем $\Delta\lambda \approx \Delta X_2$. Таким образом, $X_1^{\text{лег}}$ почти равно составу до разделения. Отсюда $X_1^{\text{тяж}} = 1 - X_1^{\text{лег}}$; $X_2^{\text{лег}} = X_1^{\text{лег}} - |\Delta\lambda|_1$; $X_2^{\text{тяж}} = 1 - X_2^{\text{лег}}$.

6. Определяем энтропии смеси после разделения при T_1 и T_2 :

$$S_1 = X_1^{\text{лег}} S_1^{\text{лег}} + X_1^{\text{тяж}} S_1^{\text{тяж}} \quad \text{и} \quad S_2 = X_2^{\text{лег}} S_2^{\text{лег}} + X_2^{\text{тяж}} S_2^{\text{тяж}}.$$

7. Находим $(S_1 - S_2)/R$. Если отличие полученного значения от заданного составляет более 1%, расчет повторяем. Второе приближение обычно является достаточным.

Пример расчета. Смесь CO—CO₂; 80% CO; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 10,5 \cdot 10^{-4}$.

1. Задаем $(S_1 - S_2)/R_2 = 9,44$; рассчитываем $S_1 - S_2 = 78460,63$ дж/(кмоль · град) и $|\Delta\lambda|_1 = 0,0197$.

2. Находим $T_1 = 6000^\circ\text{K}$ при $T_2 = 1400^\circ\text{K}$ ($\alpha = 0,154$).

3. $S_1^{\text{лег}} = 300277,30$; $S_1^{\text{тяж}} = 379324,08$; $S_2^{\text{лег}} = 246435,05$; $S_2^{\text{тяж}} = 287423,82$ дж/(кмоль · град).

4. $X_1^{\text{лег}} \approx 0,8000$; $X_1^{\text{тяж}} \approx 0,2000$; $X_2^{\text{лег}} \approx 0,7803$; $X_2^{\text{тяж}} \approx 0,2197$.

5. $S_1 - S_2 = 60457,39$ дж/(кмоль · град). Следовательно, во втором приближении $|\Delta\lambda| = 0,0152$ и $(S_1 - S_2)/R = 7,27$.

Повторяем расчет и находим $S_1 - S_2 = 60666,73$ дж/(кмоль · град) и $(S_1 - S_2)/R = 7,30$. Значением $|\Delta\lambda|_2$ можно удовлетвориться, так как полученная величина определяющего критерия отличается от заданной на 0,4%.

Такой метод расчета требует определенной затраты времени, и поэтому целесообразно применить машинный способ вычислений, используя на основе обобщенной зависимости [4] следующие соотношения:

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\lambda_{\Delta S}[X_1^{\text{лег}}(S_1^{\text{лег}} - S_2^{\text{лег}}) + (1 - X_1^{\text{лег}})(S_1^{\text{тяж}} - S_2^{\text{тяж}})]}{1 + \Delta\lambda_{\Delta S}(S_2^{\text{тяж}} - S_2^{\text{лег}})}, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{k_T}{(X_1^{\text{лег}} - \Delta\lambda)(1 - X_1^{\text{лег}} + \Delta\lambda)}. \quad (8)$$

Термодиффузионное отношение может быть рассчитано по выражению (2).

Значения S_1 и S_2 определяются по формулам*

$$S_1 = S_1^{\text{лег}} X_1^{\text{лег}} + S_1^{\text{тяж}}(1 - X_1^{\text{лег}}), \quad (9)$$

$$S_2 = (S_2^{\text{тяж}} - S_2^{\text{лег}})(\Delta\lambda - X_1^{\text{лег}}) + S_2^{\text{тяж}}. \quad (10)$$

Если зададимся T_1 и T_2 ($X_1^{\text{лег}}$ известно, так как $V_1 \gg V_2$), система уравнений (7)–(10) для смеси данного состава содержит пять неизвестных: $\Delta\lambda$, k_T , α , S_1 и S_2 .

По уравнениям (7)–(10) проведены расчеты с помощью электронной цифровой вычислительной машины «Урал». В табл. 1–29 приведены значения термодиффузионных постоянных, найденные по формуле (3). Если значение термодиффузионной постоянной α известно, то термодиффузионное отношение и изменение концентраций можно легко рассчитать.

Преобладающее большинство представленных данных получено для концентраций и температур, при которых отсутствуют данные опытов. Предполагалось, что диссоциация отсутствует.

Следует отметить, что расчеты проведены в пределах изменения определяющего критерия уравнения (4).

С результатами, рассчитанными по уравнениям (7)–(10), хорошо согласуются имеющиеся экспериментальные данные, в качестве примеров в табл. 30 сравниваются расчетные и экспериментальные значения факторов разделения. Отклонения экспериментальных данных

* Поправка на увеличение энтропии согласно парадоксу Гиббса входит в уравнение (4) с разными знаками, поэтому в формулы (9) и (10) она не включена.

Таблица 1

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—CO}$

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3241	0,3741	0,4329	0,4523	0,4365	0,4248	0,4197	0,4144	0,3966
4000— 500	0,2747	0,3332	0,4107	0,4557	0,4598	0,4659	0,4791	0,4908	0,4816
2000— 290	0,2687	0,3193	0,3832	0,4146	0,4107	0,4094	0,4141	0,4178	0,4060
1200— 290	0,2899	0,3312	0,3786	0,3904	0,3728	0,3595	0,3520	0,3447	0,3278
700— 290	0,3237	0,3559	0,3885	0,3824	0,3518	0,3282	0,3118	0,2970	0,2766
400— 290	0,3758	0,3984	0,4173	0,3929	0,3486	0,3160	0,2928	0,2731	0,2505
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	58	115	163	171	149	122	93	62	30

Таблица 2

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—N}_2$

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3433	0,3783	0,4198	0,4521	0,4272	0,4011	0,3868	0,3735	0,3952
4000— 500	0,2897	0,3367	0,3966	0,4547	0,4474	0,4338	0,4322	0,4296	0,4780
2000— 290	0,2839	0,3228	0,3709	0,4141	0,4010	0,3840	0,3778	0,3714	0,4044
1200— 290	0,3076	0,3350	0,3671	0,3902	0,3652	0,3402	0,3257	0,3124	0,3272
700— 290	0,3459	0,3605	0,3774	0,3831	0,3460	0,3133	0,2921	0,2738	0,2777
400— 290	0,4059	0,4050	0,4064	0,3955	0,3453	0,3048	0,2783	0,2564	0,2543
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	63	115	153	167	143	114	86	57	30

Таблица 3

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{N}_2\text{—Ar}$

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) N_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1000—1000	0,0758	0,0793	0,0839	0,0840	0,0871	0,0850	0,0840	0,0775	0,0783
4000— 500	0,0700	0,0740	0,0792	0,0803	0,0845	0,0838	0,0842	0,0788	0,0811
2000— 290	0,0671	0,0710	0,0760	0,0772	0,0815	0,0811	0,0820	0,0774	0,0805
1200— 290	0,0670	0,0705	0,0752	0,0760	0,0798	0,0790	0,0800	0,0750	0,0777
700— 290	0,0677	0,0710	0,0753	0,0757	0,0790	0,0779	0,0781	0,0734	0,0758
400— 290	0,0723	0,0754	0,0795	0,0793	0,0822	0,0805	0,0802	0,0750	0,0770
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	9	17	24	28	31	30	27	20	12

Таблица 4

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—O}_2$

$T_1 - T_2,$ °К	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2296	0,2568	0,2841	0,3034	0,3213	0,3489	0,3904	0,4347	0,4870
4000—500	0,1998	0,2305	0,2646	0,2942	0,3244	0,3697	0,4393	0,5220	0,6336
2000—290	0,1932	0,2201	0,2488	0,2719	0,2951	0,3288	0,3766	0,4365	0,4545
1200—290	0,2034	0,2262	0,2484	0,2639	0,2762	0,2969	0,3271	0,3581	0,4601
700—290	0,2195	0,2381	0,2538	0,2602	0,2643	0,2749	0,2914	0,3060	0,3233
400—290	0,2428	0,2575	0,2674	0,2663	0,2640	0,2666	0,2744	0,2802	0,2837
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	35	68	94	106	106	99	85	62	33

Таблица 5

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси He—CO_2

$T_1 - T_2,$ °К	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,4127	0,4128	0,4141	0,4340	0,4626	0,5073	0,5671	0,7006	0,9148
4000—500	0,3617	0,3944	0,4219	0,4696	0,5309	0,6222	0,7509	1,0739	1,8051
2000—290	0,3740	0,3984	0,4133	0,4436	0,4803	0,5335	0,6020	0,7665	1,0420
1200—290	0,4169	0,4150	0,4061	0,4119	0,4216	0,4407	0,4656	0,5348	0,6304
700—290	0,4841	0,4455	0,4087	0,3919	0,3808	0,3782	0,3794	0,4072	0,4429
400—290	0,5977	0,5006	0,4282	0,3889	0,3607	0,3432	0,3308	0,3386	0,3499
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	150	209	206	187	157	125	92	63	32

Таблица 6

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—He}$

$T_1 - T_2,$ °К	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,1546	0,1708	0,1802	0,1880	0,1899	0,1825	0,1766	0,1780	0,1795
4000—500	0,1379	0,1551	0,1674	0,1792	0,1860	0,1835	0,1823	0,1895	0,1977
2000—290	0,1320	0,1477	0,1586	0,1690	0,1749	0,1727	0,1723	0,1801	0,1894
1200—290	0,1360	0,1504	0,1590	0,1666	0,1697	0,1654	0,1629	0,1679	0,1741
700—290	0,1431	0,1563	0,1625	0,1673	0,1675	0,1607	0,1560	0,1583	0,1615
400—290	0,1527	0,1644	0,1679	0,1697	0,1667	0,1572	0,1503	0,1499	0,1504
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	21	41	56	66	69	64	55	43	25

Таблица 7

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси H_2-Ne

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3001	0,3300	0,3507	0,3614	0,3608	0,3522	0,3492	0,3388	0,3163
4000—500	0,2549	0,2920	0,3249	0,3512	0,3675	0,3752	0,3904	0,3969	0,3856
2000—290	0,2482	0,2788	0,3043	0,3237	0,3352	0,3407	0,3541	0,3621	0,3571
1200—290	0,2665	0,2896	0,3050	0,3135	0,3146	0,3112	0,3147	0,3142	0,3046
700—290	0,2955	0,3100	0,3146	0,3118	0,3028	0,2909	0,2859	0,2782	0,2644
400—290	0,3351	0,3354	0,3237	0,3054	0,2831	0,2604	0,2451	0,2288	0,2092
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	50	92	120	133	132	120	102	75	40

Таблица 8

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $He-N_2$

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2615	0,3060	0,3713	0,4352	0,4566	0,4723	0,5036	0,5537	0,6298
4000—500	0,2329	0,2841	0,3656	0,4616	0,5138	0,5599	0,6337	0,7502	0,9423
2000—290	0,2382	0,2877	0,3645	0,4496	0,4866	0,5139	0,5597	0,6302	0,7383
1200—290	0,2589	0,3026	0,3663	0,4258	0,4376	0,4407	0,4553	0,4821	0,5235
700—290	0,2878	0,3257	0,3784	0,4176	0,4096	0,3958	0,3921	0,3968	0,4097
400—290	0,3294	0,3633	0,4085	0,4320	0,4069	0,3798	0,3642	0,3569	0,3560
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	68	137	206	242	215	172	129	86	43

Таблица 9

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $He-Ar$

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3057	0,3326	0,3668	0,4031	0,4150	0,4278	0,4492	0,4526	0,4683
4000—500	0,2681	0,3070	0,3585	0,4202	0,4588	0,5018	0,5627	0,5981	0,6594
2000—290	0,2755	0,3127	0,3614	0,4187	0,4525	0,4898	0,5426	0,5713	0,6239
1200—290	0,3037	0,3320	0,3681	0,4071	0,4215	0,4372	0,4621	0,4684	0,4894
700—290	0,3443	0,3616	0,3845	0,4065	0,4041	0,4030	0,4092	0,4014	0,4037
400—290	0,4045	0,4077	0,4164	0,4224	0,4040	0,3893	0,3823	0,3651	0,3609
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	85	153	204	232	222	196	160	110	57

Таблица 10

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси He—Xe

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2971	0,3435	0,3891	0,4266	0,4223	0,3965	0,3800	0,3619	0,3510
4000—500	0,2613	0,3174	0,3827	0,4495	0,4700	0,4586	0,4577	0,4496	0,4531
2000—290	0,2678	0,3215	0,3819	0,4423	0,4566	0,4489	0,4369	0,4268	0,4248
1200—290	0,2944	0,3410	0,3870	0,4263	0,4229	0,3974	0,3828	0,3649	0,3565
700—290	0,3321	0,3704	0,4015	0,4210	0,4005	0,3655	0,3409	0,3181	0,3116
400—290	0,3820	0,4053	0,4142	0,4087	0,3677	0,3197	0,2857	0,2567	0,2358
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	84	170	239	272	247	197	148	97	48

Таблица 11

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси He—Kr

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3307	0,3769	0,3984	0,4092	0,4388	0,4296	0,4261	0,4487	0,4075
4000—500	0,2883	0,3482	0,3925	0,4280	0,4927	0,5064	0,5289	0,5967	0,5492
2000—290	0,2959	0,3525	0,3916	0,4219	0,4774	0,4852	0,5007	0,5557	0,5097
1200—290	0,3276	0,3740	0,3963	0,4083	0,4390	0,4309	0,4287	0,4526	0,4112
700—290	0,3738	0,4079	0,4110	0,4046	0,4149	0,3919	0,3771	0,3825	0,3417
400—290	0,4381	0,4506	0,4244	0,3927	0,3802	0,3403	0,3115	0,2998	0,2601
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	98	190	239	250	249	207	160	113	53

Таблица 12

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси Ne—Ar

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) Ne								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0796	0,0908	0,1057	0,1245	0,1437	0,1519	0,1585	0,1533	0,1548
4000—500	0,0767	0,0881	0,1036	0,1239	0,1459	0,1575	0,1681	0,1653	0,1703
2000—290	0,0774	0,0889	0,1045	0,1249	0,1466	0,1579	0,1680	0,1649	0,1695
1200—290	0,0795	0,0909	0,1061	0,1254	0,1452	0,1540	0,1613	0,1564	0,1585
700—290	0,0817	0,0930	0,1079	0,1264	0,1445	0,1511	0,1559	0,1496	0,1498
400—290	0,0760	0,0877	0,1029	0,1214	0,1392	0,1457	0,1504	0,1449	0,1454
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	16	32	48	63	73	71	62	44	24

Таблица 13

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси Ne—Xe

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) Ne								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,1809	0,1808	0,1851	0,1751	0,1635	0,1576	0,1535	0,1492	0,1372
4000—500	0,1664	0,1713	0,1802	0,1750	0,1671	0,1644	0,1633	0,1615	0,1501
2000—290	0,1692	0,1731	0,1811	0,1748	0,1662	0,1627	0,1609	0,1586	0,1470
1200—290	0,1797	0,1799	0,1844	0,1747	0,1633	0,1575	0,1536	0,1494	0,1374
700—290	0,1923	0,1879	0,1885	0,1747	0,1604	0,1523	0,1464	0,1405	0,1281
400—290	0,1852	0,1759	0,1720	0,1556	0,1400	0,1306	0,1236	0,1170	0,1057
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	42	71	91	93	86	76	62	44	22

Таблица 14

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси D₂—N₂

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) D ₂								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2176	0,2544	0,2944	0,3528	0,4041	0,4143	0,4175	0,4187	0,4204
4000—500	0,1900	0,2280	0,2736	0,3446	0,4192	0,4509	0,4747	0,4958	0,5180
2000—290	0,1835	0,2181	0,2579	0,3183	0,3775	0,3980	0,4115	0,4227	0,4344
1200—290	0,1924	0,2240	0,2575	0,3056	0,3460	0,3510	0,3505	0,3485	0,3470
700—290	0,2069	0,2361	0,2640	0,3027	0,3290	0,3223	0,3119	0,3013	0,2921
400—290	0,2280	0,2562	0,2803	0,3127	0,3289	0,3131	0,2955	0,2795	0,2659
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	32	65	94	120	129	113	89	61	31

Таблица 15

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси Ne—Kr

$T_1 - T_2,$ °K	α при содержании (%) Ne								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,1567	0,1691	0,1852	0,1967	0,1939	0,1919	0,1988	0,2016	0,2147
4000—500	0,1456	0,1606	0,1804	0,1970	0,1995	0,2026	0,2159	0,2249	0,2479
2000—290	0,1478	0,1622	0,1812	0,1967	0,1980	0,2000	0,2118	0,2192	0,2398
1200—290	0,1558	0,1682	0,1846	0,1963	0,1937	0,1920	0,1991	0,2021	0,2156
700—290	0,1650	0,1752	0,1886	0,1963	0,1897	0,1843	0,1873	0,1865	0,1943
400—290	0,1568	0,1633	0,1722	0,1750	0,1652	0,1573	0,1564	0,1527	0,1555
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	35	65	90	104	101	91	78	57	32

Таблица 16

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси Ar—Xe

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) Ar								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0662	0,0696	0,0739	0,0739	0,0685	0,0664	0,0627	0,0611	0,0580
4000—500	0,0639	0,0678	0,0728	0,0736	0,0689	0,0674	0,0642	0,0631	0,0603
2000—290	0,0651	0,0689	0,0736	0,0742	0,0692	0,0675	0,0641	0,0628	0,0599
1200—290	0,0670	0,0704	0,0747	0,0746	0,0690	0,0668	0,0630	0,0613	0,0581
700—290	0,0697	0,0725	0,0762	0,0754	0,0690	0,0662	0,0619	0,0598	0,0563
400—290	0,0744	0,0756	0,0776	0,0747	0,0667	0,0623	0,0568	0,0535	0,0490
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	13	24	33	37	35	32	26	19	10

Таблица 17

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси Ar—Kr

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) Ar								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0756	0,0698	0,0656	0,0625	0,0551	0,0477	0,0407	0,0380	0,0399
4000—500	0,0727	0,0680	0,0647	0,0622	0,0554	0,0483	0,0414	0,0389	0,0411
2000—290	0,0741	0,0691	0,0654	0,0627	0,0556	0,0484	0,0414	0,0388	0,0409
1200—290	0,0765	0,0706	0,0663	0,0630	0,0555	0,0480	0,0409	0,0381	0,0400
700—290	0,0799	0,0727	0,0676	0,0636	0,0556	0,0477	0,0404	0,0375	0,0390
400—290	0,0857	0,0759	0,0686	0,0630	0,0537	0,0450	0,0374	0,0338	0,0343
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	15	24	29	31	28	23	17	12	7

Таблица 18

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси He—Ne

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) He								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3749	0,3435	0,3627	0,3849	0,3955	0,4180	0,4578	0,5167	0,6250
4000—500	0,3234	0,3169	0,3524	0,3998	0,4349	0,4822	0,5713	0,7256	1,0449
2000—290	0,3329	0,3270	0,3537	0,4016	0,4239	0,4631	0,5386	0,6651	0,9106
1200—290	0,3714	0,3416	0,3598	0,3840	0,3954	0,4146	0,4552	0,5221	0,6341
700—290	0,4304	0,3708	0,3734	0,3821	0,3770	0,3786	0,3971	0,4296	0,4835
400—290	0,5165	0,4064	0,3848	0,3710	0,3475	0,3306	0,3260	0,3331	0,3487
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	114	155	193	212	204	184	157	119	68

Таблица 19

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси H_2-D_2

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}K$	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,1516	0,1714	0,1857	0,2064	0,2200	0,2330	0,2338	0,2398	0,2284
4000—500	0,1354	0,1556	0,1722	0,1961	0,2149	0,2344	0,2413	0,2543	0,2465
2000—290	0,1293	0,1474	0,1615	0,1819	0,1967	0,2117	0,2152	0,2239	0,2152
1200—290	0,1328	0,1495	0,1610	0,1778	0,1882	0,1978	0,1972	0,2007	0,1904
700—290	0,1395	0,1501	0,1643	0,1780	0,1846	0,1899	0,1858	0,1855	0,1737
400—290	0,1486	0,1631	0,1698	0,1806	0,1835	0,1849	0,1775	0,1740	0,1609
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	20	39	53	64	67	64	53	39	20

Таблица 20

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси D_2-Ne

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}K$	α при содержании (%) D_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2329	0,2262	0,2228	0,2276	0,2360	0,2492	0,2604	0,2726	0,2896
4000—500	0,2020	0,2031	0,2064	0,2176	0,2333	0,2560	0,2793	0,3070	0,3462
2000—290	0,1953	0,1938	0,1951	0,2042	0,2176	0,2377	0,2587	0,2848	0,3227
1200—290	0,2060	0,1990	0,1958	0,2006	0,2093	0,2234	0,2374	0,2544	0,2792
700—290	0,2230	0,2090	0,2005	0,2007	0,2047	0,2132	0,2209	0,2303	0,2449
400—290	0,2447	0,2196	0,2028	0,1960	0,1929	0,1936	0,1928	0,1927	0,1955
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	35	57	71	81	86	86	78	62	37

Таблица 21

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси H_2-N_2O

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}K$	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2680	0,3197	0,3580	0,3675	0,3705	0,3658	0,3796	0,4102	0,4231
4000—500	0,2321	0,2894	0,3425	0,3692	0,3879	0,3954	0,4264	0,4833	0,5157
2000—290	0,2253	0,2761	0,3185	0,3336	0,3404	0,3376	0,3522	0,3832	0,3943
1200—290	0,2390	0,2837	0,3135	0,3148	0,3091	0,2965	0,2983	0,3111	0,3095
700—290	0,2597	0,2979	0,3145	0,3016	0,2841	0,2631	0,2553	0,2562	0,2469
400—290	0,2896	0,3214	0,3246	0,2974	0,2694	0,2414	0,2272	0,2210	0,2077
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	42	85	111	109	95	75	57	39	19

Таблица 22

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси O_2-N_2O

$T_1-T_2,$ °K	α при содержании (%) O_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0690	0,0715	0,0732	0,0779	0,0803	0,0791	0,0773	0,0719	0,0678
4000— 500	0,0639	0,0668	0,0689	0,0739	0,0768	0,0762	0,0750	0,0700	0,0662
2000— 290	0,0599	0,0620	0,0634	0,0674	0,0693	0,0681	0,0664	0,0615	0,0577
1200— 290	0,0593	0,0608	0,0615	0,0647	0,1926	0,0641	0,0618	0,0569	0,0530
700— 290	0,0587	0,0593	0,0592	0,0615	0,0618	0,0594	0,0567	0,0516	0,0477
400— 290	0,0604	0,0601	0,0591	0,0604	0,0598	0,0566	0,0533	0,0480	0,0439
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	7	12	15	17	17	15	12	8	4

Таблица 23

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $CO-N_2O$

$T_1-T_2,$ °K	α при содержании (%) CO								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0482	0,0525	0,0618	0,0670	0,0693	0,0724	0,0697	0,0620	0,0497
4000— 500	0,0451	0,0493	0,0582	0,0636	0,0662	0,0696	0,0674	0,0600	0,0481
2000— 290	0,0425	0,0460	0,0539	0,0583	0,0600	0,0625	0,0599	0,0529	0,0422
1200— 290	0,0416	0,0447	0,0521	0,0558	0,0569	0,0588	0,0559	0,0491	0,0390
700— 290	0,0410	0,0436	0,0502	0,0531	0,0535	0,0546	0,0513	0,0447	0,0353
400— 290	0,0422	0,0441	0,0502	0,0523	0,0519	0,0522	0,0484	0,0417	0,0327
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	5	9	13	15	15	14	11	7	3

Таблица 24

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси N_2-N_2O

$T_1-T_2,$ °K	α при содержании (%) N_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0479	0,0521	0,0614	0,0709	0,0734	0,0669	0,0630	0,0618	0,0496
4000— 500	0,0447	0,0489	0,0578	0,0673	0,0701	0,0642	0,0607	0,0599	0,0480
2000— 290	0,0422	0,0457	0,0538	0,0617	0,0636	0,0577	0,0541	0,0528	0,0421
1200— 290	0,0414	0,0445	0,0518	0,0591	0,0604	0,0543	0,0505	0,0490	0,0390
700— 290	0,0409	0,0435	0,0500	0,0564	0,0569	0,0506	0,0465	0,0446	0,0353
400— 290	0,0425	0,0444	0,0504	0,0560	0,0555	0,0486	0,0441	0,0418	0,0328
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	5	9	13	16	16	13	10	7	3

Таблица 25

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_4$

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}\text{K}$	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3956	0,4767	0,4946	0,5120	0,5482	0,6018	0,6934	0,7723	0,9037
4000— 500	0,3396	0,4539	0,5124	0,5685	0,6547	0,7797	1,0065	1,2386	1,6951
2000— 290	0,3352	0,4347	0,4714	0,5001	0,5476	0,6120	0,7212	0,8058	0,9503
1200— 290	0,3628	0,4370	0,4388	0,4345	0,4421	0,4575	0,4909	0,5048	0,5359
700— 290	0,4058	0,4529	0,4184	0,3853	0,3666	0,3557	0,3564	0,3456	0,3440
400— 290	0,4741	0,4900	0,4140	0,3547	0,3177	0,2921	0,2780	0,2580	0,2460
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	75	140	140	122	102	81	61	39	19

Таблица 26

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—Ar}$

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}\text{K}$	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,2529	0,2702	0,2962	0,3209	0,3473	0,3472	0,3411	0,3223	0,3169
4000— 500	0,2180	0,2406	0,2731	0,3086	0,3518	0,3674	0,3808	0,3721	0,3795
2000— 290	0,2128	0,2315	0,2602	0,2893	0,3249	0,3367	0,3474	0,3448	0,3670
1200— 290	0,2252	0,2390	0,2619	0,2820	0,3064	0,3089	0,3118	0,3024	0,3047
700— 290	0,2451	0,2544	0,2698	0,2833	0,2981	0,2919	0,2791	0,2738	0,2694
400— 290	0,2729	0,2727	0,2761	0,2869	0,2918	0,2744	0,2567	0,2548	0,2383
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	40	73	102	121	131	121	102	73	40

Таблица 27

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{O}_2\text{—CO}_2$

$T_1 - T_2,$ $^{\circ}\text{K}$	α при содержании (%) O_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0865	0,0790	0,0799	0,0833	0,0847	0,0825	0,0756	0,0730	0,0656
4000— 500	0,0802	0,0741	0,0750	0,0787	0,0814	0,0801	0,0768	0,0709	0,0640
1900— 283	0,0741	0,0736	0,0680	0,0709	0,0727	0,0713	0,0673	0,0616	0,0567
1200— 283	0,0743	0,0672	0,0661	0,0684	0,0694	0,0668	0,0633	0,0571	0,0518
650— 283	0,0730	0,0653	0,0657	0,0639	0,0637	0,0615	0,0518	0,0506	0,0411
373— 283	0,0754	0,0625	0,0601	0,0615	0,0592	0,0560	0,0522	0,0453	0,0404
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	9,0	9,0	13,5	18,3	18,2	16,0	12,5	8,3	4,0

Таблица 28

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{H}_2\text{—CO}_2$

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) H_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,3522	0,3606	0,3816	0,4096	0,4424	0,4524	0,4800	0,5238	0,6224
4000—500	0,2999	0,3275	0,3693	0,4190	0,4089	0,5102	0,5777	0,6762	0,9373
2000—293	0,2966	0,3167	0,3461	0,3809	0,4131	0,4347	0,4694	0,5205	0,6257
1200—293	0,3222	0,3265	0,3414	0,3573	0,3702	0,3745	0,3572	1,3851	0,4485
700—293	0,3634	0,3427	0,2247	0,3444	0,3386	0,3280	0,3224	0,7429	0,3464
400—293	0,4299	0,3807	0,2235	0,3344	0,3305	0,3072	0,2864	0,5361	0,2922
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	65	102	122	125	114	93	71	48	25

Таблица 29

Значения термодиффузионных постоянных α для смеси $\text{N}_2\text{—CO}_2$

$T_1 - T_2, \text{ } ^\circ\text{K}$	α при содержании (%) N_2								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
4000—1000	0,0631	0,0679	0,0733	0,0761	0,0855	0,0843	0,0808	0,0816	0,0852
4000—500	0,0583	0,0630	0,0690	0,0755	0,0814	0,0833	0,0829	0,0793	0,0838
2000—283	0,0549	0,0572	0,0636	0,0688	0,0732	0,0705	0,0717	0,0691	0,0745
1200—283	0,0532	0,0577	0,0612	0,0655	0,0694	0,0690	0,0684	0,0641	0,0658
700—283	0,0534	0,0570	0,0606	0,0631	0,0645	0,0637	0,0619	0,0607	0,0603
400—283	0,0504	0,0562	0,0605	0,0602	0,0604	0,0607	0,0586	0,0531	0,0553
$\Delta\lambda_{\Delta S} \cdot 10^4$	6,7	12,0	15,8	18,2	18,8	17,0	13,7	9,3	5,2

от значений, вычисленных по обобщенной зависимости, составляют (в рассмотренных примерах) в среднем $+3,33 \div -3,85\%$; максимальные отклонения $+(9,97-10,11\%)$. Такие же примерно отклонения имеют место при сравнении всех других известных из литературы данных опытов с данными, рассчитанными на основе обобщенной зависимости [4].

Точность экспериментов, связанных с термической диффузией при давлении, близком к нормальному, различна. Дело в том, что при термической диффузии состав обычно мало изменяется (часто не свыше 10%). В таких условиях указанное определение состава связано с экспериментальными затруднениями. Точность данных опытов зависит также от вида исследуемой смеси и от методики эксперимента (типа установки и метода газового анализа). Погрешность экспериментальных измерений находится в пределах $\pm(1-10)\%$ [4, 5, 10, 12, 17, 19—21, 26, 28]. Следовательно, расчетные данные, полученные на основе обобщенной зависимости [4], согласуются с опытными в пределах точности последних.

Сопоставление расчетных значений $\Delta\lambda$ с данными различных авторов, полученными экспериментально

$T_1 - T_2$, °К	Расчетные данные	Экспериментальные данные	Ошибки, %	$T_1 - T_2$, °К	Расчетные данные	Экспериментальные данные	Ошибки, %
$H_2 - CO_2$ при 59,95% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 125 \cdot 10^{-4}$ [23]				$H_2 - N_2O$ при 35,00% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 65 \cdot 10^{-4}$ [14]			
473—293	0,0385	0,0383	+0,52	288—195	0,0169	0,0168	+0,59
580—293	0,0546	0,0579	-6,05	288—207	0,0144	0,0143	+0,70
698—293	0,0755	0,0729	+3,44	288—220	0,0122	0,0118	+3,23
798—293	0,0822	0,0842	-2,44	288—228	0,0106	0,0098	+7,54
$H_2 - CH_4$ при 59,10% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 170 \cdot 10^{-4}$ [23]				$H_2 - N_2O$ при 55,30% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 106 \cdot 10^{-4}$ [26]			
483—293	0,0311	0,0280	+9,97	379—288	0,0189	0,0189	0,00
628—293	0,0475	0,0504	-6,11	398—288	0,0221	0,0225	-1,81
773—293	0,0609	0,0657	-7,89	401—288	0,0227	0,0238	-4,85
$H_2 - H_2S$ при 45,95% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 276 \cdot 10^{-4}$ [23]				414—288 0,0258 0,0254 +1,55			
433—293	0,0256	0,0251	+2,03	415—288	0,0263	0,0267	-1,52
538—293	0,0384	0,0419	-9,12	431—288	0,0283	0,0288	-1,72
658—293	0,0538	0,0568	-5,58	447—288	0,0311	0,0318	-2,25
738—293	0,0624	0,0618	+0,96	461—288	0,0332	0,0345	-3,92
963—293	0,0822	0,0773	+5,97	493—288	0,0378	0,0408	-7,94
1075—293	0,0933	0,0859	+7,93	503—288	0,0386	0,0425	-10,11
1085—293	0,0917	0,0890	+2,94	520—288	0,0417	0,0447	-7,20
1158—293	0,0998	0,0921	+7,72	$N_2 - N_2O$ при 45,00% N_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 15 \cdot 10^{-4}$ [26]			
$CO - CO_2$ при 60,71% CO ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 16,2 \cdot 10^{-4}$ [23]				307—288 0,0009 0,0009 0,00			
588—293	0,0092	0,0096	-4,35	318—288	0,0012	0,0011	+8,33
773—293	0,0136	0,0135	+0,74	335—288	0,0018	0,0018	0,00
1073—293	0,0188	0,0182	+3,19	353—288	0,0025	0,0023	+8,02
1273—293	0,0218	0,0220	-0,92	373—288	0,0033	0,0033	0,00
$O_2 - CO_2$ при 60,80% O_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 18,5 \cdot 10^{-4}$ [23]				389—288 0,0037 0,0037 0,00			
515—293	0,0085	0,0084	+1,18	$He - CO_2$ при 38,00% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 119 \cdot 10^{-4}$ [7]			
701—293	0,0140	0,0140	0,00	764—273	0,0858	0,0841	+1,98
876—293	0,0173	0,0175	-1,16	$He - CO_2$ при 52,20% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 165 \cdot 10^{-4}$ [7]			
1034—293	0,0211	0,0208	+1,42	763—273	0,0966	0,0980	-1,45
1250—293	0,0231	0,0232	-0,43	$He - CO_2$ при 62,30% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 194 \cdot 10^{-4}$ [7]			
$H_2 - HCl$ при 62,40% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 126 \cdot 10^{-4}$ [23]				758—273 0,0987 0,1023 -3,66			
473—293	0,0358	0,0382	-6,71	$He - CO_2$ при 66,60% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S} = 201 \cdot 10^{-4}$ [7]			
613—293	0,0568	0,0531	+6,52	750—273	0,1065	0,1030	+3,29
673—293	0,0627	0,0631	-0,64				
773—293	0,0740	0,0735	+0,68				
923—293	0,0881	0,0861	+2,28				

T_1-T_2 , °К	Расчетные данные	Экспериментальные данные	Ошибки, %	T_1-T_2 , °К	Расчетные данные	Экспериментальные данные	Ошибки, %
N_2-CO_2 при 76,50% N_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=14,0 \cdot 10^{-4}$ [25]				$He-Ar$ при 74,40% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=181 \cdot 10^{-4}$ [26]			
367—284	0,0026	0,0025	+3,85	402—300	0,0244	0,0229	+6,15
405—284	0,0037	0,0040	-8,11	463—300	0,0367	0,0354	+3,54
458—284	0,0052	0,0053	-1,92	567—300	0,0514	0,0515	-0,19
521—284	0,0063	0,0068	-7,94	638—300	0,0608	0,0600	+1,32
H_2-D_2 при 65,50% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=59 \cdot 10^{-4}$ [18]				$He-Ar$ при 51,20% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=224 \cdot 10^{-4}$ [5]			
293—234	0,0083	0,0081	+2,41	369—293	0,0226	0,0218	+3,54
293—194	0,0160	0,0161	-0,63	464—293	0,0457	0,0440	+3,72
293—92	0,0437	0,0430	+1,60	585—293	0,0677	0,0670	+1,03
H_2-CO при 53,00% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=153 \cdot 10^{-4}$ [14]				$He-Ne$ при 30,80% He ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=159 \cdot 10^{-4}$ [25]			
286—166	0,0445	0,0360	+1,91	402—300	0,0212	0,0225	-6,13
286—184	0,0369	0,0334	+9,49	463—300	0,0318	0,0323	-1,57
286—190	0,0358	0,0346	+3,35	567—300	0,0468	0,0457	+2,35
286—210	0,0239	0,0229	+4,19	638—300	0,0522	0,0552	-5,74
H_2-Ar при 11,00% H_2 ; $\Delta\lambda_{\Delta S}=41 \cdot 10^{-4}$ [25]							
369—290	0,0048	0,0046	+4,17				
448—290	0,0091	0,0087	+4,40				
507—290	0,0118	0,0117	+0,85				
547—290	0,0133	0,0139	-4,51				

Таким образом, описанный метод позволяет путем интерполяции в пределах значений определяющего критерия обобщенной зависимости расширить наши знания о термической диффузии газов, включив область температур и концентраций, не охваченную экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

- Усманов А. Г., Бережной А. Н. Применение метода подобия при исследовании процессов переноса массы, ЖФХ, 34, 907, 1960.
- Бережной А. Н. Применение метода подобия при исследовании процессов переноса массы. Автореферат дисс. ЭНИН АН СССР, 1960.
- Atkins B. E., Bastick R. E., Ibbs T. L. «Proc. Roy. Soc.», 172A, 142, 1939.
- Blüh G., Blüh O. «Z. Phys.», 90, 12, 1934.
- Grew K. E. «Proc. Roy. Soc.», 189A, 402, 1947.
- Heath H. R., Ibbs T. L., Wild N. E. «Proc. Roy. Soc.», 178A, 380, 1941.
- Elliot G. A., Masson I. «Proc. Roy. Soc.», 108A, 378, 1925.
- Van Itterbeek A., De Troyer A. «Physica», 16, 329, 1950.
- De Troyer A., Van Itterbeek A., Van den Berg G. I. «Physica», 16, 669, 1950.
- Ibbs T. L., Grew K. E. «Proc. Phys. Soc.», 43, 142, 1931.
- Ibbs T. L., Underwood L. «Proc. Phys. Soc.», 39, 227, 1927.
- Grew K. E. «Proc. Phys. Soc.», 62, 655, 1949.
- Ibbs T. L. «Proc. Roy. Soc.», 107A, 470, 1925.
- Ibbs T. L., Grew K. E., Hirst A. A. «Proc. Phys. Soc.», 41, 456, 1929.
- Grew K. E., Atkins B. E. «Proc. Phys. Soc.», 48, 415, 1936.
- De Troyer A., Van Itterbeek A., Rietveld A. O. «Physica», 17, 938, 1951.
- Harrison G. E. «Proc. Roy. Soc.», 161A, 80, 1937; 181A, 39, 1942.

18. Grew K. E. «Proc. Roy. Soc.», **178A**, 390, 1941.
19. Van Itterbeek A., Forrez G., Mariens P. «Physica», **19**, 525, 1953.
20. Van Itterbeek A., Nihoul I. «Acustica», **5**, 1142, 1955; **7**, 180, 1957.
21. Грю К. Э., Иббс Т. Л. Термическая диффузия в глазах. М., Гостехтеориздат, 1956.
22. Van Itterbeek A., Van Paemel O., Van Lierde I., «Physica», **13**, 231, 1947.
23. Schmahl N. G., Schewe I. «Z. Electrochem.», **46**, 203, 1940.
24. Ibbs T. L. «Proc. Roy. Soc.», **107A**, 470, 1925.
25. Puschner M. «Z. Phys.», **106**, 597, 1937.
26. Bastick R. E., Heath H. R., Ibbs T. L. «Proc. Roy. Soc.», **173A**, 543, 1939.
27. Van Itterbeek A., Van Paemel O. «Physica», **5**, 1004, 1938; **7**, 265, 1940.
28. Усманов А. Г., Бережной А. Н. Расчет характеристик термодиффузионного переноса массы на основе методов подобия. Труды Казанского химико-технологического института, вып. **27**, 239, 1961.

Статья поступила 10 июня 1965 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ НА ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕСАХ

Метод гидростатического взвешивания обычно применяют для определения плотности при умеренных температурах и давлениях. В этих условиях обеспечивается достаточно высокая точность измерений. Кроме того, метод сравнительно прост. Этими несомненными достоинствами обусловлена попытка применить принцип гидростатического взвешивания в широком диапазоне параметров.

Разработка метода гидростатического взвешивания с применением в качестве чувствительного элемента тензометрического датчика принадлежит Д. Л. Тимроту и Н. В. Павловичу. Метод был разработан как относительный и применен для определения плотности метана и природных газов [1, 2]. Он позволяет успешно разрешить трудности, связанные с работой при высоких давлениях, и свободен от недостатков, присущих пьезометрам.

В настоящей работе метод использован как абсолютный.

Конструкция экспериментальной установки предусматривает возможность тарировки чувствительного элемента (тензовесов) непосредственно по грузам — аналитическим разновесам. В процессе тарировки устанавливается зависимость показаний тензовесов от нагрузки на весы G , т. е. характеристика весов $U_{\text{вес}}(G)$. Заменив грузы поплавком, помещенным в исследуемую среду, можно, пользуясь тарировочной характеристикой, определить изменение веса поплавок ΔG , обусловленное выталкивающей силой среды. После этого плотность среды ρ легко вычислить, если известен объем поплавок.

Основными конструктивными узлами экспериментальной установки (рис. 1) являются термостатированный блок тензовесов 10 и бомба с исследуемой жидкостью 19 и с поплавком 21.

Тензовесы представляют собой четырехплечий неравновесный мост, составленный из константановых проволочных тензодатчиков. Измеряемой величиной является разбаланс моста, числовое значение которого зависит от натяжения всех четырех тензодатчиков и соответствует нагрузке на весы. Опыт работы с тензовесами, а также аналитическое рассмотрение уравнения тензометрического взвешивания показывают, что разбаланс моста $U_{\text{вес}}$ является линейной функцией нагрузки на весы G .

Однако следует иметь в виду, что постоянство $U_{\text{вес}}(G)$ зависит от условий, в которых тензовесы находятся, в той мере, в какой влияют температурный коэффициент сопротивления проволок тензодатчиков и эффекты температурных перекосов. Возможно и влияние плотности и

теплопроводности газовой среды весовой головки, что, по-видимому, связано с достаточно высокой плотностью тока в тонких проволочных тензометрах, в связи с чем условия отвода тепла могут играть существенную роль.

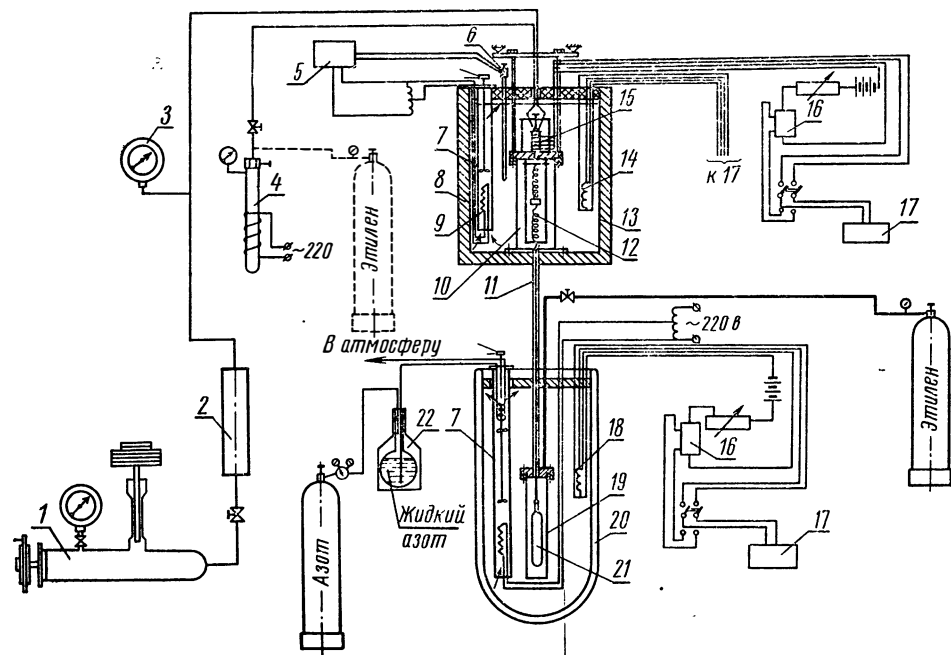


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения ρ , ν , T -зависимости жидких углеводородов:

1—поршневой манометр; 2—маслоотделитель; 3—образцовый манометр; 4—мультипликатор; 5—реле КТ; 6—контактный термометр; 7—мешалка; 8—изоляция термостата; 9—нагреватель; 10—корпус тензочесов; 11—соединительная трубка; 12—тензочесы; 13—термостат; 14, 18—термометр сопротивления; 15—кольца электроводов; 16—образцовая катушка сопротивления; 17—потенциометр ПМС-48; 19—бомба для исследуемой жидкости; 20—криостат; 21—поплавок; 22—сосуд Дьюара.

Перечисленные особенности требуют тщательного термостатирования весового блока в процессе работы и учета влияния изменений условий теплообмена. В настоящей работе это было выполнено путем специальной тарировки весов в парах исследуемого вещества.

Цилиндр с тензочесами 10 помещен в термостат 13, температура которого автоматически поддерживается постоянной ($+50^{\circ}\text{C}$) с точностью не менее $\pm 0,05$ град. Колебания фиксируются платиновым термометром сопротивления 14, чувствительный элемент которого находится в термостатной жидкости.

Заполнение установки исследуемым веществом контролируется по показаниям тензочесов. Бомба 19 с исследуемым веществом помещена в специальный термостат, позволяющий поддерживать постоянную температуру в бомбе в интервале от -120 до $+100^{\circ}\text{C}$.

Параметры состояния вещества во время опыта определяются по показаниям образцового платинового термометра сопротивления 18 и поршневого манометра 1 (МП-60).

Уровень исследуемой жидкости в процессе работы колеблется по высоте соединительной трубы 11, бомба весов заполнена паром исследуемого вещества.

На описанной установке исследована плотность ряда непредельных углеводородов в жидкой фазе преимущественно в области отрицательных температур при давлении от насыщения до 60 бар. Оценка точности результатов измерений показывает, что предельная относительная ошибка составляет около 0,5%.

Ниже приведены результаты измерений плотности сжиженного этилена. Установка заполнялась газом следующего состава (%): этилен — 99,7, C_3 — 0,18, C_4 — 0,07, воздух — 0,045.

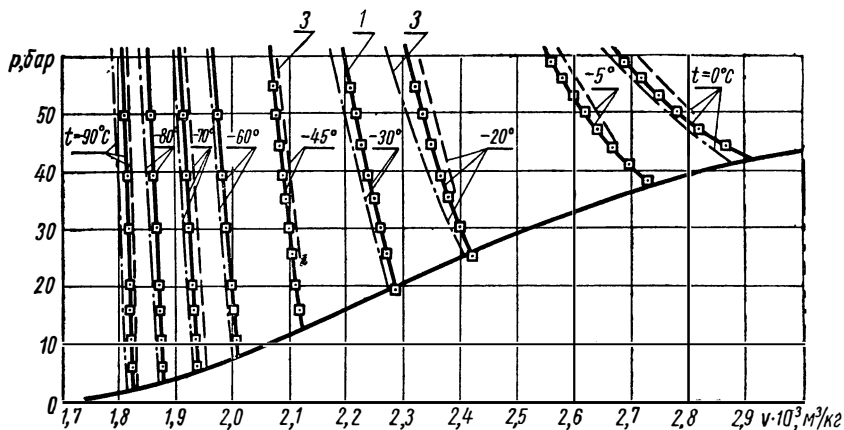


Рис. 2. p -диаграмма жидкого этилена:

1—данные эксперимента; 2—рассчитана по уравнению В. А. Загорученко (штрих-пунктир); 3—рассчитана по методике Лидерсена.

Опыты проведены на изотермах 0, -5, -20, -30, -45, -60, -70, -80, -90°C в области давлений от насыщения до 60 бар. Экспериментальные данные показаны на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

Удельный объем жидкого этилена
(сглаженные значения)

p, бар	$v \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$, при $T, \text{ }^\circ\text{K}$					
	273,15	268,15	253,15	213,15	228,15	213,15
5	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	2,0062
15	—	—	—	—	2,1237	2,0018
20	—	—	—	2,2842	2,1159	1,9978
25	—	—	2,4234	2,2712	2,1086	1,9938
30	—	—	2,4031	2,2595	2,1019	1,9900
35	—	—	2,3843	2,2482	2,0956	1,9863
40	—	2,7105	2,3670	2,2376	2,0898	1,9827
45	2,8535	2,6610	2,3507	2,2276	2,0844	1,9791
50	2,7800	2,6210	2,3350	2,2180	2,0794	1,9757
55	2,7255	2,5865	2,3200	2,2088	2,0746	1,9725
60	2,6800	2,5545	2,3054	2,1997	2,0702	1,9692

p, бар	V · 10 ³ , л ³ /кг при T, °K						
	203,15	193,15	183,15	173,15*	163,15*	153,15*	143,15*
5	1,9416	1,8817	1,8301	—	—	—	—
10	1,9379	1,8789	1,8281	1,7795	1,7330	1,6920	1,6540
15	1,9344	1,8761	1,8260	1,7780	1,7320	1,6910	1,6535
20	1,9311	1,8735	1,8240	1,7760	1,7310	1,6905	1,6530
25	1,9280	1,8710	1,8220	1,7745	1,7300	1,6900	1,6520
30	1,9249	1,8685	1,8200	1,7730	1,7290	1,6890	1,6515
35	1,9219	1,8662	1,8180	1,7715	1,7280	1,6885	1,6510
40	1,9191	1,8640	1,8161	1,7700	1,7270	1,6880	1,6500
45	1,9163	1,8618	1,8143	1,7685	1,7260	1,6870	1,6495
50	1,9137	1,8597	1,8126	1,7675	1,7250	1,6865	1,6490
55	1,9111	1,8576	1,8109	1,7660	1,7240	1,6860	1,6485
60	1,9085	1,8556	1,8092	1,7650	1,7230	1,6855	1,6480

* Экстраполяция (расчет выполнен по данным работы [3]).

Таблица 2

Относительное отклонение $\delta = \frac{V_{\text{расч}} - V_{\text{эксп}}}{V_{\text{эксп}}}$ экспериментальных значений [3]
плотности этилена от расчетных

p, бар	δ , %, при T, °K					
	273,15	268,15	253,15	228,15	203,15	183,15
15	—	—	—	—	—	0,046
20	—	—	—	—	0,38	0,060
25	—	—	—	—	0,41	0,073
30	—	—	—	—	0,43	0,086
35	—	—	0,50	0,78	0,44	0,100
40	—	—	0,68	0,81	0,44	0,104
45	0,011	0,19	1,24	0,82	0,45	0,107
50	0,87	0,51	0,998	0,79	0,42	0,089
55	1,06	0,72	—	—	0,40	0,078

Сравнить полученные результаты с экспериментальными данными других авторов практически невозможно. Поэтому были опробованы существующие методы расчетного определения объемного поведения этилена в исследованной области параметров состояния.

Расчитанные по методике Лидерсена, Гринкорна и Хоугена [3] значения плотности этилена согласуются с полученными экспериментально со средней погрешностью $\pm 0,45\%$; наибольшее отклонение достигает $\pm 1,24\%$ (табл. 2). Это позволяет выполнить некоторую экстраполяцию полученных данных в область низких температур.

Сравнение с расчетными данными В. А. Загорученко выполнено по таблицам работы [4]. Показано, что в исследованной области эти расчетные данные отклоняются от экспериментальных на $0,5 \div 1,0\%$.

Согласованность экспериментальных данных с линией насыщения [4], построенной по уравнению состояния, того же порядка.

Отметим, что полученные в лаборатории инженерной теплофизики Киевского технологического института легкой промышленности значения плотности этилена на линии насыщения подтверждают приведенные в настоящей работе данные в пределах погрешности измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлович Н. В., Тимрот Д. Л. Экспериментальное исследование p, v, T -зависимости газообразного и жидкого метана. «Теплофизика», 4, 1958.
2. Павлович Н. В. Автореферат дисс. Киевский политехнический институт, 1962.
3. Lydersen A. L., Greenkorn R. A., Hougen O. A. Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids. Madison, Wisconsin, 1955.
4. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.

Статья поступила 23 мая 1966 г.

А. А. ВАССЕРМАН, В. А. РАБИНОВИЧ

*Одесский институт инженеров морского флота;
Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических
измерений*

О НЕКОТОРЫХ ФОРМАХ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЖИДКОСТИ

В последние годы были исследованы термические свойства некоторых газов и жидкостей в широком интервале температур и давлений, однако число calorических величин, полученных экспериментально, все еще весьма ограничено. Поэтому закономерен интерес, проявляемый к развитию расчетных методов определения термодинамических свойств с помощью уравнений состояния.

Теоретически обоснованной формой уравнения состояния реального газа является вириальная

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots \quad (1)$$

Предпосылки вывода вириального уравнения состояния делают его справедливым для газов малой и умеренной плотности [1]. Однако на практике полиномы плотности успешно используются для описания опытных изотерм в диапазоне значений плотности до трех критических. В уравнениях изотерм число членов зависит от интервала значений плотности и от требуемой точности, а значения коэффициентов — от их количества (что убедительно показано в работе [2]) и от методов определения. В последнем случае влияние обоих факторов столь существенно, что часто одни и те же коэффициенты, особенно при высоких степенях плотности, отличаются не только по величине, но и по знаку. При составлении уравнений ряда изотерм не удается получить для всех коэффициентов плавные кривые, которые с требуемой точностью можно описать функциями температуры; это подтверждают уравнения изотерм большого числа веществ, составленные в известных работах Михельса с соавторами. Указанное обстоятельство усложняет задачу составления уравнения состояния, справедливого в широкой области изменения параметров.

На основании тщательного анализа конфигурации термодинамической поверхности Я. З. Казавчинский [3—5] установил, что уравнение состояния реального газа может быть представлено в виде

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \theta + \beta \psi + \gamma \varphi + \dots, \quad (2)$$

где ψ , φ , ... — функции $\theta = T_{кр}/T$;
 α_0 , α_1 , β , γ , ... — функции приведенной плотности $\omega = \rho/\rho_{кр}$, записываемые в виде полиномов.

Достоинство уравнения (2) заключается в том, что даже для весьма обширной области значений температуры и плотности можно ограничиться небольшим числом элементарных функций (четырьмя объемными и

двумя температурными). Это позволило разработать методику определения элементарных функций и в дальнейшем совершенствовать ее.

Температурные функции длительное время находили подбором степенных φ^n или показательных $e^{-a/\theta}$ функций с последующей проверкой их по опытным изохорам; предпринимались также попытки определить ψ с помощью второго вириального коэффициента [6] или теплоемкости C_p [7]. Объемные функции (при известных температурных) первоначально определяли на изохорах, но при высокой плотности, соответствующей плотности жидкости, оказывалось крайне затруднительным получить для объемных функций плавные кривые и отобразить их аналитически.

Способ определения объемных функций с помощью уравнений базисных изотерм [4] позволил преодолеть затруднение и составить для ряда веществ уравнения состояния, удовлетворяющие экспериментальным p, v, T -данным в однофазной области и на кривой насыщения до значений плотности, равных примерно двум критическим [8—10]. Тем не менее эти уравнения не могут рассматриваться как единые, поскольку они описывают лишь небольшую часть опытных данных для жидкости (до приведенных температур $\tau \approx 0,9$).

Уравнение Ван-дер-Ваальса и его модификации можно рассматривать как единые лишь с качественной точки зрения. Большинство известных немногочисленных попыток составления единого уравнения было предпринято с целью описания экспериментальных p, v, T -данных для азота, охватывающих весьма обширную область изменения параметров. Заслуживают упоминания уравнения Букачека и Пекка [11] и Стобриджа [12], однако даже средняя погрешность использования этих уравнений в однофазной области соответственно равна 0,7 и 0,4% (по объему), что существенно превышает погрешность эксперимента.

Методика представления уравнения (2) с помощью так называемых условных элементарных функций [13] позволила достичь определенных успехов. Полученное в соответствии с этой методикой уравнение состояния азота [14] удовлетворяет данным на кривой насыщения до $\omega = 2,6$ ($\tau = 0,68$). Значения плотности жидкого азота, рассчитанные по уравнению [14], при $\omega < 2,6$ согласуются с большинством экспериментальных данных [15], опубликованных после составления уравнения, с погрешностью $0,1 \div 0,3\%$ [16], однако при более высокой плотности расхождения возрастают. При попытке повторить трудоемкий процесс определения элементарных функций уравнения состояния и описать все данные [15] с точностью эксперимента оказалось, что в координатах $\Delta Z/\beta, \gamma/\beta$ (где $\Delta Z = Z - \alpha_0 - \alpha_1\varphi$) докритические изотермы не являются прямыми, и по мере понижения температуры это становится все более заметным. Таким образом, в уравнение состояния потребовалось ввести дополнительные объемные и температурные функции.

Как отмечено в монографии [16], уравнение состояния (2) может быть получено из уравнения (1) при допущении, что все вириальные коэффициенты представляют собой линейную комбинацию φ и одинаковых температурных функций ψ, φ, \dots . Это допущение упрощает методику определения элементарных функций уравнения (2), но несколько ограничивает возможности описания экспериментальных данных по сравнению с уравнением (1). Включение в уравнение состояния (2) с целью расширения области его применимости большего числа объемных и температурных функций усложняет методику их определения и, по существу, лишает уравнение (2) каких-либо преимуществ перед уравнением (1).

При наличии надежных уравнений состояния для газовой фазы можно ограничиться составлением отдельного уравнения состояния для жидкости, которое должно описывать опытные данные вплоть до естественных границ области существования жидкости — левой пограничной кривой и кривой затвердевания. Условной границей между газом и жидкостью с точки зрения аналитического описания свойств целесообразно считать критическую изотерму (хотя вопрос о такой границе является дискуссионным).

Первоначально для удобства анализа поверхности состояния жидкости и введения условий, аналогичных предельным для газа, нами рассматривались изотермы жидкости в координатах $\bar{p} = p - p_s$, $\bar{q} = q - q_s$ (индексом s обозначены свойства в состоянии насыщения). На рис. 1 в этих координатах представлены изотермы жидкого азота по экспериментальным данным работы [15]. Простая конфигурация изотерм позволяет предположить, что их можно описать полиномом от \bar{q} . Действительно, при температурах ниже $0,95T_{кр}$ и давлениях до 500 бар изотермы описываются с точностью эксперимента выражением

$$\bar{p} = a\bar{q} + b\bar{q}^2 + c\bar{q}^3. \quad (3)$$

Для критической изотермы при $\bar{q}=0$ должны выполняться критические условия $(\partial\bar{p}/\partial\bar{q})_T = 0$ и $(\partial^2\bar{p}/\partial\bar{q}^2)_T = 0$, поэтому уравнение не может содержать \bar{q} в степенях ниже третьей; ближайшие докритические изотермы также трудно описать уравнением (3). Необходимость использования уравнений изотерм разного вида при различных приведенных температурах усложняет форму уравнения состояния для жидкости в координатах \bar{p} , \bar{q} и затрудняет аналитическое представление зависимости его коэффициентов от температуры. Следует, однако, учесть, что околокритическая область может быть описана уравнением состояния для газа; в частности, уравнение (2) удовлетворяет критическим условиям и

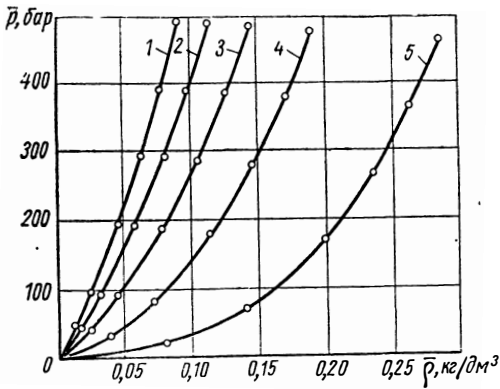


Рис. 1. Изотермы жидкого азота по экспериментальным данным И. Ф. Голубева и О. А. Добровольского [15] при T , °K: 1—83,15; 2—93,15; 3—103,15; 4—113,15; 5—123,15.

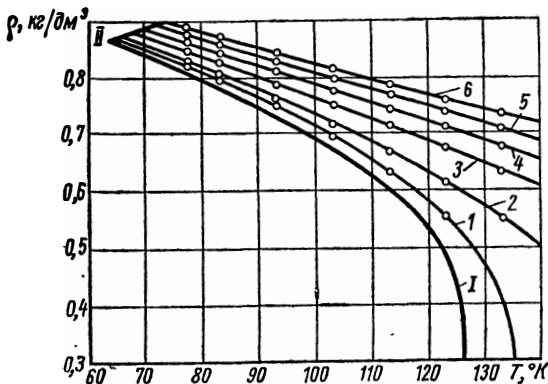


Рис. 2. Изобары жидкого азота по экспериментальным данным [15] при p , бар: 1—50,1; 2—99,1; 3—197,2; 4—295,3; 5—393,1; 6—491,4; 1—кривая насыщения [16], II—кривая затвердевания [25].

с высокой точностью отображает p , v , T -данные при $\tau > 0,9$. В области температур ниже $0,95 T_{кр}$ данные для жидкости можно описать уравнением состояния в форме

$$\bar{p} = A(T)\bar{\rho} + B(T)\bar{\rho}^2 + C(T)\bar{\rho}^3. \quad (4)$$

Температурные функции уравнения (4) могут быть выделены на изотермах и затем отображены аналитически. Для расчета термодинамических свойств по уравнению (4) необходимо располагать зависимостями $p_s(T)$ и $q_s(T)$.

Достоинство координат $p-p_s$, $q-q_s$, с точки зрения удовлетворения кривой насыщения, отмечено в монографии М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [17]. Авторы [17] намеревались составить уравнение состояния для жидкой двуокиси углерода в координатах $v-v_s$, $p-p_s$, но ограниченность экспериментальных данных не позволила завершить определение температурных функций.

Как показала проверка по опытным p , v , T -данным для жидких азота [15] и аргона [18], составление уравнения состояния (4) не встречает затруднений.

Вместе с тем такая форма уравнения состояния имеет недостатки:

1) наряду с независимой переменной q используется функция температуры $q_s(T)$, что приводит к трудности при расчете калорических величин, особенно теплоемкости;

2) выбор переменных ограничивает область применимости уравнения докритическими температурами, что затрудняет согласование расчетных данных для жидкости и газа.

Отмеченные недостатки ставят под сомнение целесообразность использования уравнения (4) для описания термодинамических свойств жидкости.

Многие авторы [19—22] представляли уравнение состояния для жидкости через независимые переменные p и T . В монографии [17] проанализировано большинство уравнений такого вида и справедливо отмечено, что они действуют в ограниченной области изменения параметров.

Нами была предпринята попытка подойти к задаче составления уравнения состояния в форме $q = f(p, T)$ с несколько иных позиций. При рассмотрении изобар жидкости в координатах q , T (рис. 2) видно, что наиболее сложной является их конфигурация в критической области. Если же исключить из рассмотрения эту область, то благодаря малой кривизне изобар можно описать экспериментальные данные уравнением состояния, представленным с помощью элементарных функций в виде

$$p = A_0 + A_1 T + B\psi, \quad (5)$$

где A_0 , A_1 и B — функции давления;

ψ — функция температуры.

В отличие от уравнения (2) здесь функция ψ возрастающая, поскольку с повышением температуры кривизна изобар увеличивается. Функцию ψ можно найти подбором выражения T^n по данным для изобар наибольшей кривизны; затем могут быть определены функции давления выделением их значений на изобарах с последующим аналитическим отображением или методом базисных изотерм.

Проверка по экспериментальным данным о плотности жидких азота и аргона [15, 18] показала, что уравнение (5) описывает эти данные с меньшей точностью, чем уравнение (4). Показательна в этом отношении работа [23], в которой получено уравнение состояния в форме (5) для жидкого кислорода. Из приведенной в работе [23] таблицы видно, что отклонения расчетных значений плотности от опытных [24] для большинства точек существенно превышают погрешность экспери-

мента. Правда, большие расхождения с данными опытов, обнаружившиеся в работе [23], объясняются не только ограниченными возможностями уравнения состояния (5), но и не вполне удачным выбором температурной функции и вида уравнений изотерм. Однако с учетом результатов, полученных нами, можно заключить, что переход от уравнения (4) к уравнению (5) снижает точность отображения опытных данных, хотя и упрощает расчет термодинамических свойств.

В связи с недостатками уравнений (4) и (5) была исследована возможность составления для жидкости уравнения состояния, представленного с помощью независимых переменных ρ и T и имеющего форму, аналогичную вириальной. Первоначально был определен вид уравнений изотерм жидкости, справедливых в достаточном для практических целей интервале давлений. Проверка по данным опытов для воды, азота, аргона и некоторых углеводородов показала, что изотермы этих веществ в широком диапазоне температур и в интервале приведенных значений плотности $\omega = 1,8 \div 3,3$ (при давлениях до 500—1000 атм) описываются с точностью эксперимента уравнением

$$p = a\rho^n + b\rho^{n+2} + c\rho^{n+4}, \quad (6)$$

где для различных жидкостей оптимальное значение n равно 1, 1,5 и 2.

Следовательно, уравнение состояния для жидкости и сжатого газа при $\omega > 1,8$ может быть представлено в форме

$$p = A(T)\rho^n + B(T)\rho^{n+2} + C(T)\rho^{n+4} + \dots \quad (7)$$

Располагая сеткой опорных p , v , T -данных, можно выбрать значение n , обеспечивающее наилучшее соответствие данным на изотермах, а затем применить метод наименьших квадратов для определения оптимальных значений температурных функций. Однако для получения плавной зависимости этих функций от температуры метод недостаточно эффективен. В то же время на каждой изотерме допустимы отклонения значений температурных функций от оптимальных, поскольку расчетные значения плотности могут отклоняться от опытных в пределах погрешности эксперимента. Это позволяет получить для температурных функций плавные кривые, которые можно описать аналитически без особых затруднений.

Учитывая, что в уравнении состояния (7) для достаточно широкого интервала давлений можно ограничиться тремя температурными функциями, целесообразно определять их методом спрямления изотерм. Для этого по опорным данным рассчитываются комплексы:

$$\frac{p}{\rho^n} = A + B\rho^2 + C\rho^4. \quad (8)$$

Из числовых значений комплекса p/ρ^n на изотерме вычитают его значение $(p/\rho^n)_0$ в точке на кривой насыщения либо на изобаре, хорошо исследованной экспериментально. Затем образуется функция

$$Y_1 = \left[\frac{p}{\rho^n} - \left(\frac{p}{\rho^n} \right)_0 \right] \cdot \frac{1}{\rho^2 - \rho_0^2} = B + C(\rho^2 + \rho_0^2). \quad (9)$$

При построении Y_1 в зависимости от $\rho^2 + \rho_0^2$ опытные точки группируются вокруг прямой с разбросом, который обуславливается погрешностью эксперимента; это позволяет определить взаимно согласованные значения функций $B(T)$ и $C(T)$. На рис. 3 показано такое построение для жидкого азота при $T = 98,15^\circ\text{K}$; стрелками отмечены допуски для Y_1 , рассчитанные, исходя из погрешности определения опытных значений плотности, равной $\pm 0,1\%$. На графике в пределах допусков про-

ведены две прямые, которым соответствуют минимальное и максимальное значения C . Предельные и оптимальные значения C определяются на всех изотермах, затем функция $C(T)$ сглаживается и описывается аналитически.

После отображения $C(T)$ можно перейти к определению $B(T)$, для чего с помощью расчетных значений C образуют новую функцию

$$Y_2 = \frac{p - C\rho^{n+4}}{\rho^n} = A + B\rho^2. \quad (10)$$

Построение Y_2 в зависимости от ρ^2 позволяет определить величины A и B на изотерме. При построении также указываются допуски для Y_2 ; они меньше допусков функции Y_1 (см. рис. 3), в связи с чем различие между максимальными и минимальными значениями B меньше соответствующих значений C . После сглаживания и аналитического описания функции $B(T)$ определяют $A(T)$, используя опытные данные.

Последовательное нахождение температурных функций уравнения состояния (7) позволяет в некоторой степени компенсировать погрешности аналитического отображения предыдущей функции при определении следующей. Наиболее сложной задачей является описание функции $A(T)$, у которой допуски наименьшие, тем не менее решение этой задачи не вызывает особых затруднений.

С помощью уравнения (7) удавалось описать с точностью эксперимента p, v, T -данные для упомянутых выше жидкостей, включая данные на кривых насыщения и затвердевания.

По сравнению с уравнениями (4) и (5) уравнение состояния (7) обладает преимуществами, главное из которых — отсутствие ограничений, связанных с температурой. Сверхкритические изотермы при $\omega > 1,8$ могут быть описаны уравнением (7), что облегчает согласование расчетных данных для жидкости и газа. Отмеченные обстоятельство и относительная простота уравнения состояния (7) позволяют сделать вывод о его перспективности для описания термодинамических свойств жидкости.

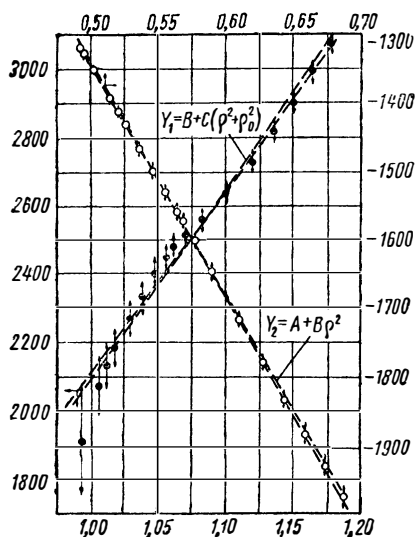


Рис. 3. Определение температурных функций уравнения состояния (7) для жидкого азота на изотерме $T = 98,15^\circ\text{K}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
2. Michels A., Abels J. C., Seldamten C. A., De Graaff W. «Physica», 26, 381, 1960.
3. Казавчинский Я. З. ДАН СССР, 95, 1005, 1954.
4. Казавчинский Я. З. «Теплоэнергетика», 7, 44, 1958.
5. Казавчинский Я. З. «Теплоэнергетика», 11, 59, 1960.
6. Кессельман П. М. ИФЖ, 2, № 1, 68, 1959.
7. Рабинович В. А. ИФЖ, 3, № 6, 107, 1960.

8. Загорученко В. А. ЖФХ, 33, № 3, 607, 1959.
9. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З. ИФЖ, 3, 4, 81, 1960.
10. Журавлев А. М. ИФЖ, 6, № 8, 106, 1963.
11. Вукасек Р. Ф., Реск Р. Е. «Am. Ind. Chem. Eng. J.» 7, No 3, 453, 1961.
12. Stobridge T. R. «Nat. Bur. Stand. Tech. Note», No 129, 1962.
13. Казавчинский Я. З. ИФЖ, 7, № 6, 129, 1964.
14. Вассерман А. А. ЖФХ, 38, № 10, 2386, 1964.
15. Голубев И. Ф., Добровольский О. А. «Газовая промышленность», 5 43, 1964.
16. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
17. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
18. Van Itterbeck A., Verbeke O., Staes K. «Physica», 29, 742, 1963.
19. Бирон Е. Б. Учение о газах и жидкостях. Госиздат, 1923.
20. Мамедов А. М. «Докл. АН Азерб. ССР», 5, 55, 1949.
21. Кессельман П. М. «Теплоэнергетика», 4, 72, 1960.
22. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Калинин Ю. Я., Александров А. А. «Теплоэнергетика», 4, 76, 1961.
23. Новотельнов В. Н., Акулов Л. А. ИФЖ, 9, № 6, 802, 1965.
24. Тимрот Д. Л., Борисоглебский В. П. ИФЖ, 4, № 1, 3, 1961.
25. Grilly E. R., Mills R. L. «Phys. Rev.», 105, 1140, 1957.

Статья поступила 21 сентября 1966 г.

СКОРОСТЬ ЗВУКА В ВОДЯНОМ ПАРЕ

Несмотря на то, что теплофизические свойства водяного пара интенсивно исследуются на протяжении многих лет, подробные экспериментальные данные о скорости звука в нем получены только для кривой насыщения [1, 2]. Недавно рассчитана скорость звука при температурах 800—1500°C и давлениях до 1000 бар [3], однако для области более низких температур данные о скорости звука в перегретом паре при высоких давлениях практически отсутствуют.

В настоящей работе рассчитана скорость звука в водяном паре по уравнению состояния [4], описывающему с высокой точностью экспериментальные термические и калорические данные при температуре до 900°C и давлении до 1000 бар [5]. Для расчета формула Лапласа представлена в виде

$$a^2 = v^2 \left[\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]. \quad (1)$$

Преобразование этой формулы позволяет уменьшить объем вычислений при использовании уравнения состояния, представленного с помощью независимых переменных T и v . Уравнение состояния [4] имеет безразмерную форму $\sigma = F(\omega, \tau)$, где $\sigma = pv/RT_{кр}$, $\omega = v_{кр}/v$ и $\tau = T/T_{кр}$, поэтому скорость звука рассчитывается по выражению

$$a^2 = RT_{кр} \left\{ \frac{\tau R}{c_v} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_\omega^2 + \left[\frac{\partial(\sigma\omega)}{\partial \omega} \right]_\tau \right\}. \quad (2)$$

Необходимые значения изохорной теплоемкости в идеально-газовом состоянии были приняты по данным [6]. Рассчитанные значения скорости звука в водяном паре для интервала температур 650—1300°K и давлений 1—1000 бар приведены в табл. 1.

Полученные значения скорости звука сопоставлены с ранее опубликованными, которые не использовались при составлении уравнения состояния [4]. В области изменения параметров, охватываемой табл. 1, имеются расчетные данные [3, 7]. Из табл. 2 видно, что на изотермах 800, 900 и 1000°C до давления 600 бар включительно расхождения полученных нами данных с результатами [2] не превышают ± 1 м/сек (0,11—0,13%). Максимальное отклонение ± 5 м/сек (0,55%), имеющее место при давлении 900 бар, лежит в пределах погрешности расчетного определения скорости звука. В работе [7] рассчитана скорость звука в водяном паре при температурах 360—440°C и давлениях 240—300 атм. Однако основной целью этой работы являлось установление связи

Скорость звука a в водяном паре

P , бар	a , м/сек, при температуре T , °К													
	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
1	621,7	644,0	665,2	685,6	705,1	724,2	742,5	760,3	777,6	794,4	810,9	827,0	842,8	857,9
25	608,6	634,3	657,7	679,9	700,8	721,0	740,0	758,6	776,5	793,9	810,7	827,1	843,2	858,7
50	594,3	623,9	650,0	674,2	696,5	717,8	737,6	757,0	775,4	793,3	810,6	827,3	843,7	859,5
75	578,6	612,9	642,1	668,4	692,2	714,6	735,4	755,4	774,4	792,8	810,5	827,5	844,1	860,3
100	561,3	601,4	634,1	662,6	688,0	711,5	733,3	753,9	773,5	792,3	810,4	827,8	844,6	861,0
125	542,1	589,4	625,9	656,8	683,8	708,5	731,2	752,4	772,7	791,8	810,4	828,1	845,1	861,8
150	520,3	576,8	617,6	651,0	679,7	705,6	729,2	751,1	771,9	791,4	810,4	828,4	845,7	862,6
175	494,7	563,6	609,2	645,2	675,7	702,8	727,2	749,9	771,1	791,1	810,4	828,6	846,2	863,4
200	461,1	549,6	600,8	639,5	671,8	700,1	725,4	748,8	770,4	790,9	810,5	828,9	846,8	864,1
225	396,4	534,7	592,2	633,9	668,0	697,5	723,7	747,7	769,9	790,8	810,6	829,3	847,5	834,9
250	505,5	518,9	583,5	628,4	664,3	695,1	722,1	746,7	769,5	790,6	810,8	829,8	848,2	865,8
275	534,0	502,4	575,0	623,1	660,9	692,8	720,6	745,8	769,2	790,5	811,1	830,3	849,0	863,7
300	639,6	485,7	566,8	618,1	657,7	690,7	719,3	745,1	768,9	790,7	811,5	830,9	849,8	867,7
325	683,0	471,9	559,0	613,4	654,7	688,7	718,2	744,5	768,7	791,0	811,9	831,6	850,6	863,7
350	719,3	469,0	551,8	609,1	652,0	686,9	717,2	744,1	768,6	791,3	812,4	832,4	851,5	869,8
375	749,9	482,8	545,8	605,2	649,5	685,4	716,4	743,9	768,7	791,7	813,1	833,3	852,5	871,0
400	776,2	509,4	541,5	601,8	647,4	684,2	715,8	743,8	768,9	792,2	813,9	834,2	853,6	872,2
425	—	541,0	539,9	599,2	645,7	683,4	715,5	743,8	769,3	792,8	814,8	835,3	854,8	873,5
450	—	575,3	541,9	597,6	644,5	682,9	715,4	744,0	769,9	793,6	815,8	835,5	855,1	874,9
475	—	609,5	547,8	597,2	643,9	682,7	715,6	744,5	770,6	794,5	816,9	837,8	857,5	876,4
500	—	642,0	557,4	597,8	643,8	682,8	716,0	745,2	771,5	795,6	818,1	839,1	859,0	877,9
550	—	701,5	585,2	603,7	645,6	684,0	717,4	747,2	773,8	798,2	820,9	842,1	862,2	881,2
600	—	753,2	620,2	615,4	650,2	687,0	720,0	749,9	776,7	801,3	821,2	845,5	865,7	884,8
650	—	798,3	658,1	632,6	657,7	691,6	723,8	753,5	780,4	805,0	827,9	849,4	869,6	888,8
700	—	838,0	696,5	654,0	668,1	697,9	728,7	757,8	784,6	809,1	832,1	853,7	874,0	893,1
750	—	873,5	734,6	678,3	681,4	706,0	734,7	762,9	789,3	813,7	836,7	858,3	878,7	897,8
800	—	905,7	771,8	703,9	697,1	715,8	741,8	768,8	794,6	818,8	841,8	863,3	883,7	902,9
850	—	—	807,5	730,7	714,7	727,2	749,9	775,3	800,4	824,4	847,2	868,6	889,0	908,2
900	—	—	841,0	758,5	733,8	740,1	759,1	782,6	806,8	830,4	852,8	874,1	891,4	913,6
950	—	—	872,8	785,1	753,9	754,2	769,3	790,6	813,7	836,7	858,7	879,8	900,0	919,1
1000	—	—	903,5	810,2	774,0	769,3	780,5	799,3	820,9	843,2	846,8	885,7	905,7	924,7

Таблица 2

Сопоставление значений скорости звука a , м/сек, рассчитанных по уравнению состояния [4], с данными [3]

P , бар	При 800°С		При 900°С		При 1000°С	
	[3]	Расчетные	[3]	Расчетные	[3]	Расчетные
10	785	785	818	818	850	850
25	784	785	818	818	850	850
50	783	784	818	818	851	851
100	782	782	818	819	852	852
200	780	780	820	819	855	855
300	780	780	821	821	858	858
400	780	780	823	823	863	862
500	784	783	828	828	868	868
600	789	788	833	834	874	875
700	—	—	840	842	882	883
800	—	—	849	852	890	893
900	—	—	—	—	898	903

между акустическими величинами и термодинамической устойчивостью вещества, поэтому расчетные изобары скорости звука представлены на графике в малом масштабе, что исключает возможность сопоставления данных.

Экспериментальные данные о скорости звука в водяном паре получены в основном при докритической температуре. Сопоставление расчетных и опытных данных вполне правомерно, поскольку измерения проводились при частотах, при которых дисперсия пренебрежимо мала. Сравнение с немногочисленными данными [8], относящимися к узкому интервалу температур и давлений, показало, что в большинстве точек расхождение не превышает 1% (табл. 3). Отклонение 2,35% при

Таблица 3

Сопоставление расчетных значений скорости звука с опытными данными [8]

<i>p</i> , бар	<i>T</i> , °K	<i>a</i> , м/сек		δa , %
		[8]	Расчетные	
13,8	627,59	602,4	603,9	-0,25
27,6	603,15	583,0	581,7	0,22
27,6	615,37	587,6	588,0	-0,07
41,4	620,37	585,8	581,3	0,77
55,2	593,15	546,8	550,0	-0,58
55,2	614,81	569,2	561,1	1,44
68,9	593,70	540,5	535,7	0,90
68,9	617,59	558,3	545,5	2,35
68,9	672,59	596,4	598,2	-0,30

давлении 68,9 бар обусловлено, по-видимому, погрешностью получения экспериментальных данных, так как остальные точки на этой изобаре согласуются с расчетными данными в пределах 1%. Значения скорости звука в насыщенном паре a'' , рассчитанные по уравнению состояния [4], преимущественно выше опытных данных [2] и расчетных [9], однако при температурах до 270°C расхождения не превышают 2%, и только в околоскритическом районе (при $t = 340^\circ\text{C}$) они достигают 5% при сравнении с данными [9] и 7% — с результатами [2].

На большинстве расчетных изотерм наблюдаются минимумы скорости звука, которые наиболее резко выражены при температурах, близких к критической (рис. 1). Минимумы скорости звука имеются, как видно из табл. 1, также на всех закритических изобарах.

На рис. 2 представлены в координатах p, T кривые минимумов скорости звука на изотермах 3 и изобарах 2 и кривая упругости 1. Линии минимумов a плавно сопрягаются с кривой упругости в критической точке и практически совпадают в околоскритическом районе, но при температуре выше 680°K расходятся. Температура, соответствующая минимуму скорости звука на изобаре, возрастает по мере повышения давления; кривизна линии 2 в координатах p, T незначительна. Конфигурация кривой 3 сложнее и напоминает конфигурацию кривой Бойля, поскольку давление, соответствующее минимуму a на изотерме, по мере удаления от критической температуры вначале увеличивается (см. рис. 1), а затем уменьшается.

В монографии [10] при анализе экспериментальных акустических данных для двуокиси углерода отмечено, что кривая минимумов скорости звука на изотермах близка к критической изохоре при околоскри-

тических температурах, однако отклоняется от нее в сторону больших значений удельного объема по мере роста температуры. Ограниченность опытных данных не позволяла полностью определить эту кривую. По расчетным данным для водяного пара кривая 3 имеет максимум при $T = 855^\circ\text{K}$ и пересекается с осью температур при $T = 1177^\circ\text{K}$. На изотермах выше 1177°K скорость звука при всех давлениях больше, чем в идеально-газовом состоянии. В работе [3] отмечается, что монотонное возрастание скорости звука на изотермах должно наблюдаться для водяного пара при температурах выше 1223°K ; указанное значение удовлетворительно согласуется с найденным нами.

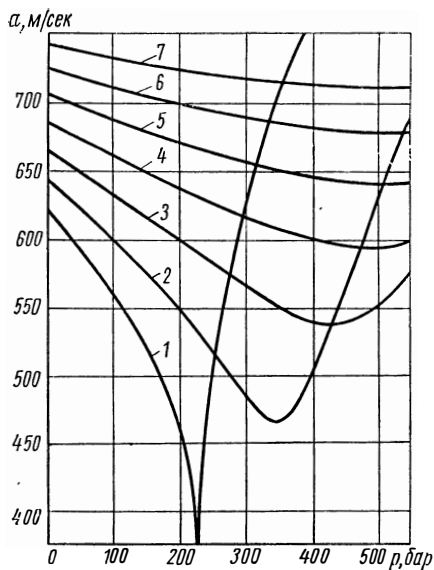


Рис. 1. Изотермы скорости звука в районе минимумов при температуре, $^\circ\text{K}$:
1—650; 2—700; 3—750; 4—800; 5—850; 6—900;
7—950.

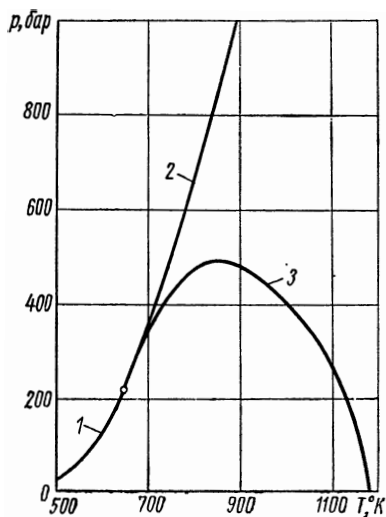


Рис. 2. Взаимное расположение кривых минимумов скорости звука.

Полученные данные о скорости звука могут быть использованы при расчетах процессов истечения водяного пара, а также при исследовании термодинамической устойчивости [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин В. И., Новиков И. И. ПМТФ, 1, 58, 1960.
2. Авдонин В. И., Новиков И. И., Шелудяков Е. П. ПМТФ, 5 159, 1964.
3. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Александров А. А., Прусак П. Г. «Теплоэнергетика», 3, 77, 1966.
4. Загорученко В. А., Казавчинский Я. З. «Теплоэнергетика», 8, 61, 1963
5. Загорученко В. А. «Теплоэнергетика», 9, 54, 1963.
6. Hilsenrath J. a. o. Tables of Thermal Properties of Gases. NBS Circ. 564. Washington, 1955.
7. Баскакова В. Б., Головин А. В., Мартынюк М. М., Семенченко В. К. «Акустический журнал», 11, № 1, 1965.
8. Woodburn I. «Paper Amer. Soc. Mech. Engrs.», No WA—293, 1961; «J. Acoust. Soc. Amer.», 36, 1918, 1964.
9. Сычев В. В. ИФЖ, 4, № 6, 1961.
10. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965, стр. 81.

Статья поступила 4 июля 1966 г.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЯ С УЧЕТОМ ДИМЕРИЗАЦИИ И ИОНИЗАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В парах щелочных металлов, помимо одноатомных частиц, имеются двухатомные молекулы. Существуют два метода расчета термодинамических свойств щелочных металлов.

Согласно первому методу пары щелочных металлов рассматривают как диссоциирующий газ, состоящий из одноатомного и двухатомного компонентов. На основе значений стандартных функций компонентов определяют константу равновесия реакции диссоциации и концентрации компонентов. Термодинамические функции паров вычисляются аддитивно по термодинамическим функциям компонентов, рассматриваемых как идеальные газы, с учетом теплового эффекта реакции диссоциации. Этот метод называют методом химического равновесия. На нем основаны опубликованные расчеты термодинамических свойств щелочных металлов [1—6]. Метод учитывает лишь взаимодействие атомов, образовавшихся димеры, а не всех частиц. Более точное его применение требует учета летучести компонентов, но для их расчета пока нет необходимых исходных данных. Точность расчетов методом химического равновесия зависит от значения энергии диссоциации D_0° двухатомной молекулы, положенного в основу расчетов.

Образование двухатомных молекул является результатом межмолекулярного взаимодействия частиц, поэтому можно рассматривать пары щелочных металлов просто как реальный газ и рассчитывать его термодинамические свойства с помощью поправок, выражаемых через вириальные коэффициенты. При использовании потенциала Леннарда-Джонса в работе Робинзона [7] рассчитан второй вириальный коэффициент для Rb и Cs. В работе Синаноглу и др. [8] показано, что для водорода наилучшим является потенциал Ридберга [9]. Этот потенциал, по-видимому, представляется более подходящим для щелочных металлов, которые обладают водородоподобной электронной оболочкой. Потенциал Ридберга применялся также для расчета второго вириального коэффициента калия [10].

Используя данные о калорических свойствах обеих фаз лития и давления его насыщенного пара, Хикс нашел [11], что второй вириальный коэффициент B для лития при температуре до 1600°K можно описать уравнением

$$B = - \frac{171,4 \cdot 10^{28}}{T^9} \text{ м}^3 \cdot \text{град}^9 / \text{кмоль}.$$

Поскольку давление насыщенного пара лития мало исследовано, результат, полученный Хиксом, не представляется достаточно убедитель-

ным. Странным также представляется, что второй вириальный коэффициент для Na и K изменяется не по 9-й степени температуры, а соответственно по 7 и 6-й.

Для расчета по методу реального газа также необходимо знать энергию диссоциации D_0° двухатомной молекулы, так как она входит в выражение для глубины ямы межмолекулярного потенциала $D_e = D_0^\circ + hv/2$, где v — частота колебаний ядер в двухатомной молекуле.

В статической механике [12] показывается равноценность обоих методов расчета свойств диссоциирующего газа. Вулей показал [13], что пока каждый из компонентов диссоциирующего газа находится в идеальном состоянии, вириальные коэффициенты B , C , D уравнения состояния диссоциирующего газа могут быть выражены через константы равновесия K_n реакции диссоциации $x_n \rightleftharpoons nx$:

$$B = -K_2RT; c = [4K_2^2 - 2K_3](RT)^2 \dots K_n = \frac{p_{xn}}{(p_x)^n}.$$

Необходимо отметить, что в вириальных коэффициентах, определяемых этими формулами, учтено только наличие в газе двухатомных, трехатомных и других молекул, но не учитывается взаимодействие свободных частиц, не образовавших n -меров. Полный вириальный коэффициент B , строго говоря, складывается из двух частей — $B_{\text{связ}}$ и $B_{\text{своб}}$ [14].

Будучи равноценными, каждый из методов имеет свою область применения. При низких температурах и больших давлениях, когда энергия взаимодействия частиц больше энергии их теплового движения, доля двухатомных молекул велика, поэтому удобней метод химического равновесия, так как метод реального газа потребовал бы расчета не только второго, но и третьего вириального коэффициента. При высоких температурах метод химического равновесия менее удобен, ибо для расчета константы равновесия реакции диссоциации необходимы значения термодинамического потенциала компонентов, для чего нужно вычислять статистические суммы с учетом высших ангармонических уровней, а это трудно сделать с необходимой точностью. При высоких температурах энергия теплового движения частиц сравнима с энергией их взаимодействия, доля двухатомных молекул мала и, следовательно, удобнее использовать метод реального газа. При этом учитывается взаимодействие всех частиц, в том числе и не образовавших димеры, поправки же к термодинамическим функциям одноатомного газа пропорциональны давлению, в связи с чем нет необходимости повторять расчеты для каждого значения давления.

Данный расчет термодинамических свойств лития охватывает область температур 800—3000°K и давлений 10^2 — 10^6 н/м², включая линию насыщения до 2000°K. На линии насыщения и вблизи нее доля двухатомных молекул велика, и в этом случае удобным является метод химического равновесия. Метод вириальных коэффициентов можно использовать при низких давлениях и высоких температурах (2000—3000°K) в области перегретого пара, где доля двухатомных молекул мала.

В силу недостаточной точности исходных данных результаты, полученные применением каждого из методов, имеют свои погрешности; применение в различных областях состояния разных методов расчета может привести к неудовлетворительному согласованию данных о термодинамических свойствах. Поэтому для расчета свойств лития нами использован только метод химического равновесия. Мы рассматриваем пары лития как химически реагирующую смесь из четырех компонентов: одноатомного и двухатомного — нейтральных, одноатомного — од-

нократно ионизированного и электронного. Наибольшее давление в наших расчетах (10^6 н/м²) составляет лишь 0,01 критического давления лития, которое можно оценить величиной $p_{кр} \approx 10^8$ н/м² [15]. Поэтому мы рассматриваем все четыре компонента как идеальные газы.

Потенциал однократной ионизации лития (5,3914 в), и при температуре 3000°K отношение соответствующих констант равновесия реакции ионизации равно 10^{148} . Поэтому двукратная ионизация атомарного Li в расчете не учитывалась. Не зная значения потенциала ионизации молекулы Li₂, мы не принимали во внимание также ионизацию молекулярного компонента. Но это не может внести в расчеты заметной погрешности, так как в области, где одновременно сказываются димеризация и ионизация, концентрация двухатомных молекул значительно меньше концентрации атомов.

В справочнике [4] приведены таблицы значений термодинамических свойств лития, рассчитанных двумя различными методами. В первом случае во внимание принималась только димеризация, во втором случае — только ионизация. Как показано ниже, учет димеризации и ионизации существенно влияет на результаты расчетов.

Термодинамические функции конденсированной и газовой фаз лития. Теплоемкость c_{pk} конденсированной фазы лития исследована экспериментально в области температур 1,5—1173°K [16—20]. На основании этих результатов в работе [21] рассчитаны значения термодинамических функций конденсированного лития при температуре до 1500°K. Эти же данные воспроизведены в справочнике [22], в котором приведены также значения энтальпии конденсированной фазы.

При выполнении расчетов нами использованы значения термодинамических функций обеих фаз лития [22], а также данные, краткая характеристика которых приведена ниже.

Давление насыщенного пара лития. Сведения о давлении насыщенного пара лития имеют вообще большое практическое значение. Вместе с тем при изменении давления насыщенного пара всякого вещества в связи с изменением температуры весьма сильно проявляются термодинамические свойства его конденсированной и газовой фаз. Поэтому сведения о давлении насыщенного пара лития необходимы (что будет показано далее) для уточнения и взаимной увязки ряда его термохимических характеристик. Экспериментальное исследование давления насыщенного пара лития выполнено в небольшой степени, подробный обзор этих работ дан в книге Несмеянова [23]. Наиболее надежными являются измерения Мошера [24], Хартмана и Шнейдера [25], однако в работе [25] измерения ограничены температурой 1353°K и давлением 94 мм рт. ст. Как и для остальных щелочных металлов, для лития необходимо провести прецизионные измерения давления насыщенного пара.

Энергия диссоциации молекулы. Константа равновесия K реакции диссоциации $Li_2 \rightleftharpoons 2Li$ вычисляется по формуле

$$\ln K = \frac{\Delta\Phi_{дис}^*}{R} - \frac{D_0^0}{RT}, \quad (1)$$

где $\Delta\Phi_{дис}^*$ — изменение стандартного термодинамического потенциала в процессе диссоциации.

Но константа равновесия может быть определена и по формуле

$$K = \frac{X_1^2}{X_2} p. \quad (2)$$

Из этих выражений следует, что расчетные значения молярных концентраций x_1 и x_2 одноатомного и двухатомного компонентов пара, а следовательно, и термодинамических свойств смеси сильно зависят от значения энергии диссоциации D_0^0 , принятого при расчетах. Именно неидентичностью принятого при расчетах значения D_0^0 объясняется различие, имеющееся в таблицах свойств Na [1—3] и свойств K [4—5].

Известны различные методы определения энергии диссоциации двухатомных молекул [26, 27], некоторые из них применены для щелочных металлов. Обзор результатов определения D_0^0 для молекулы Li_2 дан в справочнике [22]. В наших расчетах мы приняли для молекулы Li_2 значение $D_0^0 = 106700 \pm 840$ кдж/кмоль, рекомендуемое в работе [22], где оно установлено на основе опытов Льюиса [2,28] по расщеплению молекулярного пучка в магнитном поле и наиболее надежных данных Хартмана и Шнейдера [25], а также Мошера [24], относящихся к давлению насыщенных паров лития.

Теплота сублимации лития при температуре $T=0$. Для точности расчетов термодинамических свойств лития на линии насыщения важен также правильный выбор значения теплоты сублимации ΔH_{10}^0 лития в одноатомную форму пара при температуре $T=0$. Значение ΔH_{10}^0 определяется при помощи соотношения [32]

$$\ln p_1 = \frac{\Delta \Phi_{\text{исп}}^*}{R} - \frac{\Delta H_{10}^0}{RT}, \quad (3)$$

где $p_1 = x_1 p$ — парциальное давление одноатомного компонента газовой фазы;

$\Delta \Phi_{\text{исп}}^*$ — изменение стандартного потенциала при испарении из конденсированной фазы в одноатомную форму пара.

Как видно из выражений (1)—(3), точность определения ΔH_{10}^0 зависит от D_0^0 и давления p насыщенного пара. Величину ΔH_{10}^0 по формуле (3) вычисляют, используя экспериментальные значения полного давления p при различных температурах. Если D_0^0 выбрана верно и имеются надежные данные о p насыщенного пара, то значения постоянной ΔH_{10}^0 , вычисленные при различных температурах, должны совпадать. Таким образом, расчет ΔH_{10}^0 позволяет оценить правильность выбора D_0^0 , и точность экспериментов, связанных с определением p .

В наших расчетах мы приняли значение $\Delta H_{10}^0 = 159200 \pm \pm 400$ кдж/кмоль, рекомендуемое в справочнике [22]. Для теплоты сублимации лития ΔH_{20}^0 в двухатомную форму пара при $T=0$ по формуле

$$\Delta H_{20}^0 = 2\Delta H_{10}^0 - D_0^0$$

получается $\Delta H_{20}^0 = 211700 \pm 1000$ кдж/кмоль.

Ионизация газа более интенсивна при высоких температурах и низких давлениях. Но на линии насыщения лития низкому давлению соответствует низкая температура, высоким же температурам соответствует большее давление ($p \approx 10^6$ н/м² при $T = 2000^\circ\text{K}$). Поэтому на линии насыщения лития ионизация в газовой фазе практически отсутствует, и расчет термодинамических свойств можно проводить с учетом лишь димеризации. Методика подобных расчетов описана в работе [1—3, 5, 6].

Расчет концентраций компонентов. Рассмотрим пары лития как химически реагирующую смесь четырех идеальных газов: одноатомного и двухатомного — нейтральных, одноатомного — однократно ионизированного и электронного. В этой смеси происходит обратимая реакция диссоциации $\text{Li}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}$, константа равновесия K_D которой может быть определена по формуле

$$K_D = \frac{p_1^2}{p_2}, \quad (4)$$

и обратимая реакция ионизации $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$, для константы равновесия которой можно написать

$$K_n = \frac{p_e^2}{p_1}, \quad (5)$$

так как молярные концентрации и парциальные давления ионизированного и электронного компонентов одинаковы

$$x^+ = x_e, \quad p^+ = p_e. \quad (6)$$

Значения K_n вычисляются по формуле Саха [33], которая применительно к однократной ионизации лития имеет вид

$$K_n = 3330 \cdot 10^{-5} T^{5/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} n_i^{-1/2} M^2, \quad (7)$$

здесь $\epsilon = 5,3914 \text{ эв}$ — энергия однократной ионизации лития. Значения K_n , вычисленные по формуле (7), и K_D , вычисленные по формуле (1) при $D^\circ = 106700 \pm 840 \text{ кдж/кмоль}$, взяты нами из справочника [22].

Из формул (4) — (6) следует:

$$p_1 = \frac{p_e^2}{K_n}, \quad p_2 = \frac{p_e^4}{K_D K_n^2}. \quad (8)$$

По закону Дальтона

$$p_1 + p_2 + 2p_e = p, \quad (9)$$

причем парциальные давления компонентов $p_1 = x_1 p$; $p_2 = x_2 p$; $p_e = x_e p$.

Сочетая выражения (8) и (9), получаем:

$$\frac{p^3}{K_D K_n^2} x_e^4 + \frac{p}{K_n} x_e^2 + 2x_e = 1. \quad (10)$$

Из этого уравнения были определены значения x_e для различных температур и давлений. Значения x_1 и x_2 вычислены по формулам

$$x_1 = \frac{p}{K_n} x_e^2, \quad x_2 = \frac{p^3}{K_D K_n^2} x_e^4, \quad (11)$$

получаемым из формул (8); при этом

$$x_1 + x_2 + 2x_e = 1. \quad (12)$$

Уравнение состояния диссоциированного и ионизированного газа. Для парциальных давлений компонентов и давления смеси p можно написать

$$p_1 = n_1 kT; \quad p_2 = n_2 kT; \quad p_e = n_e kT; \quad p = nkT; \quad (13)$$

в соответствии с формулой (9) $n_1 + n_2 + 2n_e = n$ — полное число частиц

в единице объема. Преобразуя последнюю из формул (13), получаем уравнение состояния смеси в виде

$$pv = RT/\mu, \quad (14)$$

где v — удельный объем;

μ — молекулярный вес смеси,

$$\mu = Ax_1 + 2Ax_2 + Ax_e + \mu_e x_e. \quad (15)$$

Последним слагаемым в формуле (15) можно пренебречь, так как молекулярный вес электронного компонента $\mu_e = 0,0005489$ значительно меньше атомного веса A .

Концентрации компонентов, а следовательно, молекулярный вес химически реагирующей газовой смеси зависят от давления и температуры, $\mu = f(p, T)$, поэтому уравнение (14) является уравнением состояния реального газа. Вычислим некоторые частные производные, необходимые для последующих расчетов.

Подставляя в формулу (4) $p_1 = x_1 p$ и $p_2 = x_2 p$, получаем:

$$\ln K_D = 2 \ln x_1 - \ln x_2 + \ln p \text{ и } \left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial T} \right)_p = \frac{2}{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

Константа равновесия идеальных газов является функцией только температуры, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_D}{dT}$$

и согласно уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta H_D^0}{RT^2}, \quad (17)$$

где $\Delta H_D^0 = 2I_1 - I_2$ — тепловой эффект реакции диссоциации.

Поэтому из выражений (16) и (17) получаем

$$\frac{2}{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_D^0}{RT^2}. \quad (18)$$

Аналогичным путем, подставляя в выражение (5) $p_e = x_e p$ и $p_1 = x_1 p$ и используя выражение

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{\Delta H_n^0}{RT^2},$$

где $\Delta H_n^0 = I^+ + I_e - I_1$ — тепловой эффект реакции ионизации;

I^+ и I_e — молярные энтальпии соответственно ионного и электронного компонентов,

получаем

$$-\frac{1}{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_p + \frac{2}{x_e} \left(\frac{\partial x_e}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_n^0}{RT^2}. \quad (19)$$

К уравнениям (18) и (19) присоединяем уравнение

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p + 2 \left(\frac{\partial x_e}{\partial T} \right)_p = 0, \quad (20)$$

вытекающее из формулы (12). Решая систему из трех последних уравнений, получаем

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{x_1(hx_2 - lx_e)}{T(1 + x_2 - x_e)}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p = -\frac{x_2[hx_1 + (h+2l)x_e]}{T(1+x_2-x_e)}, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial x_e}{\partial T}\right)_p = \frac{x_e}{2T} \frac{[lx_1 + (h+2l)x_2]}{(1+x_2-x_e)}, \quad (23)$$

где

$$h = \Delta H_D^0/RT; \quad l = \Delta H_n^0/RT.$$

Используя уравнения (21) — (23), из выражения (15) получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{A[2hx_1x_2 + 3(h+2l)x_2x_e + lx_1x_e]}{2T(1+x_2-x_e)}. \quad (24)$$

Для константы равновесия идеальных газов производная $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = 0$, в соответствии с этим из формул (4) и (5)

$$\frac{2}{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{p} = 0, \quad (25)$$

$$\frac{2}{x_e} \left(\frac{\partial x_e}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{x_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{p} = 0. \quad (26)$$

Решая уравнения (25) и (26) совместно с полученным из формулы (12) уравнением

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T + 2\left(\frac{\partial x_e}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (27)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)_T = \frac{x_1(x_e - x_2)}{p(1+x_2-x_e)}, \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = \frac{x_2(x_1 + 3x_e)}{p(1+x_2-x_e)}, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial x_e}{\partial p}\right)_T = -\frac{x_e(x_1 + 3x_2)}{2p(1+x_2-x_e)}, \quad (30)$$

и из выражения (15)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{A(2x_1x_2 + x_1x_e + 9x_2x_e)}{2p(1+x_2-x_e)}. \quad (31)$$

Уравнения (24) и (31) могут быть использованы для вычисления производных $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, выражения которых можно получить из формулы (14)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p\mu}{\left[\mu + p\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T\right]v}, \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} - \frac{v}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p. \quad (33)$$

Молярная энтальпия I^0 газовой смеси аддитивно составляется из молярных энтальпий компонентов:

$$I^0 = x_1I_1^0 + x_2I_2^0 + x_eI_1^{+0} + x_eI_e^0 = \sum x_k I_k^0. \quad (34)$$

Значения I_1^0 , I_2^0 , I_1^{+0} и I_e^0 приведены в справочнике [22]; они зависят только от температуры и поэтому могут быть использованы при любых

давлениях, пока газ можно рассматривать как идеальный. Удельная энтальпия i газовой смеси определяется делением молярной энтальпии на молекулярный вес μ газовой смеси.

$$i = \frac{1}{\mu} \sum x_k I_k^0. \quad (35)$$

В справочнике [22] даны значения молярной энтропии S^0 компонентов газовой смеси при различных температурах в стандартном состоянии при $p_0 = 1$ атм. Молярная энтропия каждого компонента S_k при различных давлениях может быть определена по формуле

$$S_k = S^0 - R \ln(p_k/p^0),$$

где p_k — парциальное давление компонента. Молярная энтропия S газовой смеси определяется формулой

$$S = \sum x_k S_k$$

удельная энтропия

$$s = \frac{S}{\mu}. \quad (36)$$

Удельная теплоемкость c_p газовой смеси определяется соотношением

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p,$$

поэтому на основании выражения (35)

$$c_p = \sum \frac{x_k}{\mu} \left(\frac{\partial I_k^0}{\partial T} \right)_p + \sum I_k^0 \left[\frac{\partial \left(\frac{x_k}{\mu} \right)}{\partial T} \right]_p. \quad (37)$$

Производная $\left(\frac{\partial I_k}{\partial T} \right)_p$ представляет собой молярную теплоемкость C_{p_k} k -го компонента, которая может быть выражена через его удельную теплоемкость c_{p_k} и молекулярный вес μ_k . Следовательно, $\left(\frac{\partial I_k}{\partial T} \right)_p = C_{p_k} = \mu_k c_{p_k}$. Подставляя это выражение в первый член правой части формулы (37), получаем

$$c_p = \sum \frac{x_k \mu_k}{\mu} c_{p_k} + \sum I_k \left[\frac{\partial \left(\frac{x_k}{\mu} \right)}{\partial T} \right]_p, \quad (38)$$

где $\frac{x_k \mu_k}{\mu}$ — весовая концентрация k -го компонента, следовательно, выражение

$$c_{p_f} = \sum \frac{x_k \mu_k}{\mu} c_{p_k}, \quad (39)$$

аддитивно образуемое из значений удельной теплоемкости компонентов газовой смеси, характеризует ее замороженную теплоемкость, т. е. теплоемкость газовой смеси при отсутствии в ней химических реакций и постоянной концентрации компонентов. Второе слагаемое уравнения (38) выражает так называемую химическую теплоемкость $c_p^{\text{хим}}$ смеси. Она

характеризует температурное изменение концентрации компонентов и может быть вычислена по формуле

$$c_p^{\text{хим}} = \sum I_k^0 \left[\frac{\partial x_k}{\mu} \right]_p = \sum \frac{I_k^0}{\mu} \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p - \sum \frac{I_k^0 x_k}{\mu^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p.$$

При использовании уравнений (15) и (35) получаем

$$c_p^{\text{хим}} = \frac{1}{\mu} \left[\sum I_k^0 \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p - i \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{\mu} \left[\sum I_k^0 \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p - i \sum i_k^{\mu} \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{\mu} \sum (I_k^0 - i_k^{\mu}) \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p. \quad (40)$$

Подставляя уравнения (39) и (40) в (38), получаем окончательное выражение для удельной теплоемкости

$$c_p = \sum \frac{x_k i_k^{\mu}}{\mu} c_{p_k} + \frac{1}{\mu} \sum (I_k - i_k^{\mu}) \left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p, \quad (41)$$

в котором производные $\left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_p$ определяются по формулам (21)–(23).

Для расчета удельной теплоемкости c_v можно использовать термодинамическое соотношение

$$c_v^* = c_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2.$$

После подстановки в него выражений (32) и (33) и некоторых преобразований получаем

$$c_v = c_p - R \frac{\left[1 - \frac{T}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right]^2}{\mu + p \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T}, \quad (42)$$

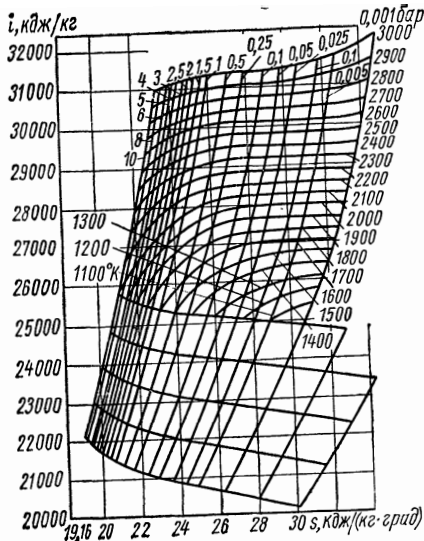


Рис. 1. i - s -диаграмма литья, рассчитанная с учетом димеризации и ионизации в газовой фазе.

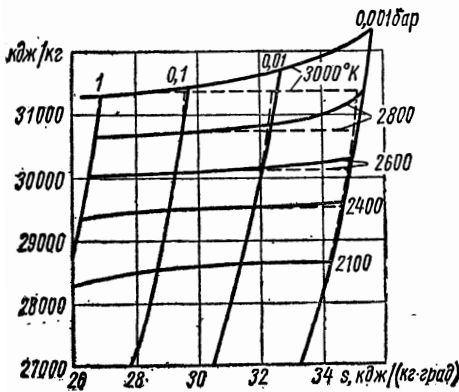


Рис. 2. i - s -диаграмма литья, построенная с учетом ионизации (пунктирные линии — без учета ионизации).

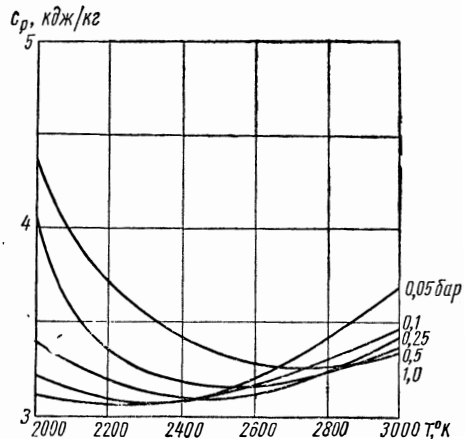


Рис. 3. Теплоемкость c_p пара литья в области, где димеризация и ионизация перекрываются.

Свойства перегретых паров лития

$T, ^\circ\text{K}$	$i, \text{кДж/кг}$ (35)	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (36)	γ_1 (11)	$x_2 \cdot 10^5$ (11)	$x_2 \cdot 10^6$ (10)	$c_p, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (41)	$c_v, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (42)	μ (15)	$\rho \cdot 10^3, \text{кг/м}^3$ (43)
<i>p = 0,001 бар</i>									
2000	28292	33,976	0,9999	2,9	39,3	3,00	1,85	6,940	4,174
2100	28598	34,190	0,9999	2,04	88,0	3,03	1,90	6,939	3,975
2200	28907	34,261	0,9996	1,49	183	3,09	1,96	6,933	3,794
2300	29224	34,399	0,9993	1,15	360	3,20	2,05	6,937	3,628
2400	29552	34,529	0,9987	0,88	700	3,35	2,22	6,936	3,376
2500	29899	34,658	0,9976	0,70	1230	3,58	2,41	6,935	3,335
2600	30273	34,838	0,9962	0,556	2011	3,94	2,70	6,934	3,208
2700	30661	34,964	0,9936	0,458	3286	4,50	3,14	6,933	3,077
2800	31157	35,166	0,9890	0,368	5193	5,13	3,73	6,932	2,962
2900	31702	35,357	0,9834	0,303	7950	5,97	4,53	6,930	2,854
3000	32350	35,577	0,9762	0,255	11820	7,05	5,58	6,928	2,749
<i>p = 0,005 бар</i>									
2000	28290	32,046	0,9999	14	17,6	3,02	1,85	6,941	20,87
2100	28593	32,219	0,9998	10,2	39,6	3,04	1,88	6,940	19,87
2200	28898	32,333	0,9998	7,52	82,0	3,06	1,91	6,939	18,97
2300	29206	32,469	0,9996	5,76	160	3,10	1,95	6,933	18,15
2400	29521	32,600	0,9994	4,48	300	3,16	2,02	6,937	17,39
2500	29845	32,724	0,9989	3,64	534	3,26	2,12	6,936	16,69
2600	30181	32,860	0,9982	2,93	900	3,39	2,26	6,935	16,04
2700	30535	33,005	0,9971	2,36	1472	3,62	2,46	6,934	15,42
2800	30916	33,143	0,9953	1,88	2340	3,96	2,74	6,933	14,87
2900	31331	33,289	0,9923	1,55	3570	4,39	3,11	6,931	14,35
3000	31794	33,447	0,9880	1,31	5320	4,88	3,60	6,929	13,83
<i>p = 0,01 бар</i>									
2000	28287	31,216	0,9997	30	12,3	3,03	1,86	6,942	41,75
2100	28590	31,261	0,9997	22,0	27,8	3,03	1,88	6,941	39,75
2200	28894	31,501	0,9997	17,0	58,0	3,05	1,90	6,940	37,95
2300	29202	31,618	0,9997	12,4	114	3,08	1,93	6,939	36,29
2400	29513	31,766	0,9995	8,76	210	3,14	1,98	6,938	34,78
2500	29830	31,890	0,9991	7,00	375	3,22	2,06	6,937	33,38
2600	30158	32,032	0,9987	6,59	637	3,33	2,16	6,936	32,09
2700	30499	32,161	0,9981	4,55	1042	3,49	2,31	6,935	30,89
2800	30859	32,291	0,9974	3,74	1650	3,71	2,50	6,934	29,79
2900	31243	32,426	0,9958	3,12	2530	4,00	2,78	6,932	28,74
3000	31662	32,568	0,9923	2,63	3770	4,33	3,13	6,930	28,72
<i>p = 0,05 бар</i>									
2000	28267	29,278	0,9986	148	5,56	3,10	1,92	6,948	209,0
2100	28576	29,478	0,9990	101	12,4	3,08	1,90	6,947	199,0
2200	28822	29,570	0,9992	75,0	25,9	3,070	1,90	6,945	190,0
2300	29189	29,704	0,9993	57,0	51,0	3,075	1,91	6,943	181,6
2400	29498	29,836	0,9996	44,4	94,5	3,095	1,94	6,942	174,0
2500	29809	29,950	0,9998	36,0	169	3,130	1,98	6,941	167,0
2600	30125	30,090	0,9996	28,0	285	3,20	2,03	6,939	160,6
2700	30449	30,213	0,9995	22,3	464	3,30	2,60	6,938	154,6
2800	30822	30,332	0,9991	18,7	738	3,42	2,20	6,937	149,1
2900	31123	30,453	0,9985	15,6	1130	3,55	2,33	6,935	143,9
3000	31484	30,575	0,9970	13,3	1690	3,69	2,51	6,934	139,0

$T, ^\circ\text{K}$	$i, \text{кДж/кг}$ (35)	$s, \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (36)	x_1 (11)	$x_2 \cdot 10^6$ (11)	$x \cdot 10^6$ (10)	$c_p', \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (41)	$c_p'', \text{кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ (42)	μ (15)	$\rho \cdot 10^6, \text{кг/м}^3$ (43)
$p = 0,1 \text{ бар}$									
2000	28242	28,439	0,9970	280	3,91	3,18	1,94	6,961	418,5
2100	28559	28,094	0,9980	202	8,78	3,12	1,94	6,954	398,0
2200	28869	28,734	0,9985	149	18,2	3,08	1,92	6,950	380,0
2300	29178	28,873	0,9988	115	36,0	3,06	1,92	6,947	363,3
2400	29488	29,002	0,9990	88,5	66,9	3,07	1,94	6,945	348,1
2500	29799	29,127	0,9992	71,0	119	3,11	1,96	6,943	334,1
2600	30113	29,255	0,9993	56,5	196,3	3,16	2,00	6,942	321,3
2700	30433	29,378	0,9991	45,5	325	3,23	2,05	6,941	309,3
2800	30759	29,494	0,9987	37,0	522	3,30	2,13	6,940	298,1
2900	31093	29,611	0,9982	30,5	801	3,38	2,23	6,930	287,8
3000	31441	29,729	0,9973	26,6	1190	3,47	2,38	6,938	277,9
$p = 0,25 \text{ бар}$									
2000	28176	27,312	0,9930	700	2,47	3,39	2,10	6,989	1051
2100	28508	27,729	0,9949	510	5,54	3,27	2,01	6,975	998,8
2200	28835	27,525	0,9962	370	11,3	3,18	1,98	6,964	951,9
2300	29149	27,765	0,9971	280	22,8	3,13	1,96	6,958	909,9
2400	29463	27,896	0,9978	221	42,3	3,09	1,96	6,953	871,4
2500	29779	28,028	0,9984	175	78,5	3,09	1,97	6,951	836,1
2600	30093	28,150	0,9988	139	127	3,12	1,98	6,949	804,0
2700	30411	28,270	0,9992	114	208	3,17	2,02	6,948	774,1
2800	30732	28,387	0,9990	94,0	330	3,24	2,07	6,947	746,2
2900	31060	28,495	0,9989	79,0	506	3,32	2,14	6,946	720,3
3000	31397	28,615	0,9987	67,0	757	3,42	2,23	6,945	696,2
$p = 0,5 \text{ бар}$									
2000	28065	26,725	0,9861	1390	1,74	3,82	2,40	7,037	2116
2100	28448	27,050	0,9910	1000	3,92	3,52	2,20	7,004	2005
2200	28778	26,772	0,9931	690	7,94	3,34	2,08	6,988	1910
2300	29105	26,918	0,9946	540	16,0	3,23	2,04	6,977	1825
2400	29426	27,294	0,9956	440	29,9	3,18	2,01	6,970	1747
2500	29746	27,184	0,9966	350	49,2	3,16	2,00	6,964	1672
2600	30082	27,313	0,9973	279	90,0	3,17	2,00	6,959	1610
2700	30386	27,432	0,9976	228	148	3,19	2,02	6,955	1548
2800	30708	27,550	0,9977	188	233	3,23	2,05	6,952	1493
2900	31034	27,663	0,9978	156	358	3,29	2,11	6,950	1441
3000	31366	27,776	0,9976	134	535	3,36	2,18	6,948	1392
$p = 1 \text{ бар}$									
2000	27855	25,547	0,9731	2690	1,23	4,35	2,85	7,127	4286
2100	28272	25,717	0,9804	1960	2,75	3,96	2,54	7,076	4053
2200	28622	26,173	0,9860	1400	5,45	3,70	2,31	7,037	3847
2300	29019	26,056	0,9894	1080	11,3	3,53	2,17	7,015	3668
2400	29351	26,433	0,9920	880	21,2	3,42	2,11	7,000	3509
2500	29686	26,346	0,9946	720	38,0	3,33	2,06	6,990	3362
2600	30017	26,543	0,9970	580	63,5	3,29	2,05	6,982	3237
2700	30344	26,588	0,9980	455	104	3,25	2,06	6,975	3114
2800	30670	26,706	0,9975	373	165	3,26	2,07	6,968	2996
2900	30997	26,821	0,9970	312	253	3,29	2,10	6,961	2888
3000	31329	26,934	0,9964	266	378	3,34	2,15	6,956	2788

Выражения производных $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ приведены выше [формулы (24), (31)].

Удельный объем v и плотность ρ паров лития могут быть определены при помощи уравнения состояния (14):

$$v = \frac{RT}{p\mu}; \quad \rho = \frac{p\mu}{RT} = 8,347 \cdot 10^{-4} \frac{p}{T} (x_1 + 2x_2 + x_e) \text{ кг/м}^3, \quad (43)$$

в котором давление выражено в ньютонах на квадратный метр.

Результаты расчетов представлены на рис. 1—3 и в таблице. В каждом столбце таблицы указан номер формулы, по которой рассчитана данная величина. На основе расчетов построена $i-s$ -диаграмма лития (см. рис. 1); начало отсчета энтальпии — состояние конденсированной фазы при $T_0 = 293,15^\circ\text{K}$, начало отсчета энтропии — состояние конденсированной фазы при $T = 0^\circ\text{K}$. На рис. 2 изображен участок $i-s$ -диаграммы, на котором для сравнения пунктиром показаны линии, рассчитанные с учетом диссоциации, но без учета ионизации.

Полученные результаты существенно отличаются от тех, которые получаются при учете только диссоциации или только ионизации. Например, учитывая лишь ионизацию, Рыбаков [4, 34] получил для перепада энтальпии вдоль изобары $p = 1 \text{ кг/см}^2$ в интервале $2000-3000^\circ\text{K}$ значение $\Delta i = 3,084 \text{ кдж/кг}$. В результате же расчетов, выполненных нами с учетом ионизации и диссоциации, вдоль изобары $p = 10^5 \text{ н/м}^2 (\approx 1 \text{ атм})$ в интервале $2000-3000^\circ\text{K}$ получается значение $\Delta i = 3,434 \text{ кдж/кг}$, что больше на 11,3%.

Особенно сказывается совместное действие диссоциации и ионизации на теплоемкости паров — ее температурный ход становится качественно отличным от того, который имеет место при одной диссоциации или ионизации.

Обратимая реакция диссоциации сопровождается тепловым эффектом, и поэтому эффективная теплоемкость c_p диссоциирующего газа больше его замороженной теплоемкости. Как показывает формула (41), увеличение теплоемкости, обусловленное диссоциацией, пропорционально произведению $x_1 x_2$ концентраций одноатомного и двухатомного компонентов газовой смеси.

С увеличением температуры при постоянном давлении газ диссоциирует, x_2 убывает, стремясь к нулю, и c_p стремится к значению, характерному для одноатомного компонента. Диссоциация завершается быстрее при низких давлениях, и в этой области кривые теплоемкости, соответствующие низким давлениям, располагаются под кривыми, соответствующими высоким давлениям. С ростом температуры увеличивается ионизация газа, которая также сопровождается тепловым эффектом и способствует возрастанию теплоемкости. Благодаря этому уменьшение теплоемкости замедляется и, пройдя через минимум, она увеличивается по мере роста температуры. При больших давлениях ионизация протекает слабее, кривые теплоемкости, соответствующие большим давлениям, проходят через минимум при более высоких температурах и в области ионизации располагаются ниже кривых, соответствующих меньшим давлениям. Этим объясняется пересечение кривых теплоемкости при переходе из области диссоциации (нижние температуры) в область ионизации (высшие температуры).

Выполненные нами расчеты показывают, что у лития имеется область состояний, в которой необходимо учитывать и диссоциацию и ионизацию. Такая область имеется, по-видимому, и у других щелочных металлов, обладающих к тому же меньшим ионизационным потенциалом.

Использованное в расчете значение энергии ионизации лития установлено с высокой точностью, значение же энергии диссоциации $D_0^\circ = 106700 \pm 800$ кДж/кмоль рекомендуется в работе [22] с погрешностью порядка 1%. Уточнение этого значения может несколько изменить расчетные значения термодинамических функций лития вблизи линии насыщения. Но оно не может оказать существенного влияния на результаты расчетов в интересующей нас области перекрытия диссоциации и ионизации, где доля x_2 двухатомных молекул невелика.

Автор выражает свою глубокую признательность Н. Б. Варгафтику за интерес к работе и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ситтиг М. Натрий, его производство, свойства и применение. М., Атомиздат, 1961.
2. Воляк Л. Д. ИФЖ, 5, № 2, 1962.
3. Makansy M., Selke W., Bonilla C. «J. Chem. and Eng. date», 5, 441, 1960.
4. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., Физматгиз, 1963.
5. Вукалович М. П., Зубарев В. С., Фокин Л. Р. «Теплоэнергетика», 8, 81, 1962; 10, 65, 1962.
6. Агапова Н. И., Паскаръ Б. Л., Фокин Л. Р. «Атомная энергия», 15, № 4, 1963.
7. Robinson L. B. «Advanced Energy Conversion», 3, 19, 1963.
8. Sinanoglu O., Vardya M., Martenson E., Jonson W. «Physic of Fluids», 5, № 6, 1962.
9. Warshni J. P. «Rev. Mod. Phys.», 29, 664, 1957.
10. Thorn R., Winslow G. «J. Phys. Chem.», 63, 1297, 1961.
11. Hicks W. «I. Chem. Phys.», 38, № 8, 1872, 1963.
12. Hill T. «Statistical mechanics», N. J. 1956.
13. Vooley H. «J. Chem. Phys.», 21, 236, 1953.
14. Семенов А. М. «Теплофизика высоких температур», 4, 684, 1965.
15. Абрамова В. М., Кириллов П. Л. ИФЖ, 5, № 1, 1962.
16. Simon F., Swain R. «J. Phys. Chem.», B, 28, 189, 1935.
17. Roberts L., Proc. Phys. Soc.», B, 70, 744, 1951.
18. Redmond R., Jones J. «U. S. Atom Energ. Comm.», ORNL—1342, 1952; «Chem. Abstr.», 47, 11937i, 1953.
19. Bates A., Smith D. «Mass. Inst. Techn. Rept.», k—729, 1951; «Chem. Abstr.», 48, 6804f, 1954.
20. Douglas T., Epstein L., Dever J., Howland W. «J. Amer. Chem. Soc.», 77, 2144, 1955.
21. Evans W., Jacobson R., Munson T., Wagman D. «J. Res. NBS», 55, № 2, Aug. 1955.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, под ред. Глушко В. П. М., Изд-во АН СССР, 1962.
23. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
24. Maucherat H. «J. Phys. et radium», № 10, 441, 1939
25. Hartmann H., Schneider R. «J. anorgan. und allgem. Chem.», 180, 275, 1929.
26. Коттрелл Т. Прочность химических связей, М., ИИЛ, 1956.
27. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М., Изд-во АН СССР, 1946.
28. Lewis L. «J. Physics», 69, 786, 1931.
29. Loomis F., Nussbaum R. «Phys. Rev.», 38, 447, 1931.
30. Gaydon A. Dissotiation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London, 1953.
31. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИИЛ, 1949.
32. Карапетьянц М. X. «Химическая термодинамика». М.—Л., Госхимиздат, 1953.
33. Унзольд А. Физика звездных атмосфер, М., ИИЛ, 1949.
34. Рыбаков В. В. «Изв. высш. уч. завед.», Нефть и газ, 5, 1963.

**М. П. ВУКАЛОВИЧ, Л. Р. ФОКИН,
А. Т. ЯКОВЛЕВ**

Московский энергетический институт

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ РТУТИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 0°К ДО ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Огромный поток информации (или ее отсутствие!) делает работу по отбору, согласованию и подготовке стандартных справочных данных специальным направлением во всех областях знаний.

На кафедре теоретических основ теплотехники МЭИ разрабатываются таблицы теплофизических свойств ртути. Рассчитаны термодинамические свойства насыщенного и перегретого пара с учетом реальности до 1000°С и 800 бар и построена $i-s$ -диаграмма [1]. Проанализированы данные опытов, характеризующие вязкость и теплопроводность пара. Рассмотрены возможности выделения потенциала взаимодействия и рассчитаны погрешности определения его параметров по значениям вязкости [2].

В справочнике [3] представлена достаточно полная библиография работ о свойствах ртути, опубликованных преимущественно до 1955 г.

Известны две модификации твердой ртути: α и β с различной кристаллической структурой. α -ртуть является кристаллом и имеет простую ромбоэдрическую решетку с параметрами: $a = 2,993\text{ \AA}$, $\alpha = 70^\circ 45'$ при 78°К [4]. β -ртуть имеет тетрагональную объемно-центрированную решетку ($a = 3,995\text{ \AA}$, $c = 2,825\text{ \AA}$, $a/c \approx \sqrt{2}$ при 77°К [5]). При низких температурах ($T < 79^\circ\text{K}$) термодинамически устойчивой фазой является β -ртуть, однако превращение α -ртути в β -ртуть происходит только при наличии пластических деформаций или высокого давления. При охлаждении α -ртути ниже 79°К в нормальных условиях при атмосферном давлении α - β -превращения обычно не происходит [6]. Вследствие этого теплофизические свойства β -ртути остались практически не исследованными, и составить таблицы теплофизических свойств оказывается возможным только для α -ртути.

Обе модификации ртути обладают при низких температурах сверхпроводящими свойствами. Температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние α - и β -ртути соответственно равны 4,15 и 3,95°К [7].

Современная теория твердого тела позволяет в принципе составить термическое и калорическое уравнения состояния твердого тела, если известна потенциальная энергия взаимодействия атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. При составлении уравнения состояния обычно вводится ряд упрощений, например, предполагается гармоничность колебаний атомов, что позволяет свести задачу к нахождению спектра частот гармонических колебаний кристалла.

Так был рассчитан спектр колебаний кристалла α -ртути Слутским и Елинеком [8] с использованием силовых постоянных ртути, найденных

Грюнайзенем и Скелем [9]. Вследствие того, что силовые постоянные были определены при одной температуре ($t = -190^\circ\text{C}$), а также с недостаточной точностью, рассчитанный спектр плохо согласуется с опытными данными о теплоемкости ртути.

В свойствах твердых тел резко выступает ряд сложных взаимосвязанных явлений — ангармонизм колебаний решетки (термическое расширение), влияние дальних соседей с возможной неаддитивностью взаимодействий (структура решетки и рассеяние рентгеновских и нейтронных потоков), электрон-фононное взаимодействие (теплопроводность), образование дефектов и т. п. Несмотря на большие успехи физики твердого тела, в настоящее время нет уравнений, которые передавали бы с точностью эксперимента данные опытов даже о равновесных свойствах в широком интервале параметров. Поэтому при расчете свойств твердых тел решающее значение, как правило, имеют данные опытов.

В целом задача составления согласованных таблиц теплофизических свойств с помощью теоретических уравнений должна включать определение некоторых постоянных, связанных с параметрами потенциалов взаимодействия, одновременно для равновесных и неравновесных свойств, при этом должны использоваться разнородные данные опытов (сжимаемость, калорические свойства, интенсивность рассеяния излучений, теплопроводность, самодиффузия и т. п.). Однако в настоящее время решение этой задачи возможно только для газов умеренной плотности.

Поэтому корректировка разнородных опытных данных о термодинамических свойствах твердой ртути в настоящей работе была незначительной и носила в основном качественный характер.

В работе использована Международная система единиц (СИ). Атомный вес ртути принимался равным 200,59 (по данным 1965 г.). В таблицах приведены температуры по термодинамической шкале. Расхождения практических шкал температур и термодинамической включены в ошибку отнесения.

Точка плавления ртути при нормальном давлении по Международной температурной шкале 1948 г. равна $-38,87^\circ\text{C}$ или $234,28^\circ\text{K}$ с погрешностью определения по термодинамической шкале $\pm 0,005$ град.

Теплоемкость твердой ртути (по данным опытов). При расчете калорических свойств твердых тел, как правило, используются значения теплоемкости, полученные экспериментально. Достаточно хорошо исследована теплоемкость α -ртути; о β -ртути опытные данные практически отсутствуют. Поэтому оказывается возможным составить таблицы только для α -ртути.

В справочной литературе [10] приводятся таблицы свойств ртути, построенные в основном по данным Бьюзи и Джиока [11]. Появление более новых опытных данных, особенно в области самых низких температур, позволяет получить более точные значения калорических функций — энтальпии и энтропии.

В табл. 1 приведены основные сведения об экспериментальных работах по определению теплоемкости твердой ртути. Во всех опытах использован метод непосредственного нагрева калориметра переменной температуры, находящегося в изотермической оболочке в условиях, близких к адиабатическим. Эти данные охватывают интервал температур от $0,1^\circ\text{K}$ до точки плавления, и с их помощью можно рассчитать калорические функции твердой ртути.

Полученные в работах Камерлинг-Оннеса и Хольста [12], Дьюара [13], Баршала [14], Корефа [15] опытные данные о средних значениях

теплоемкости C_p в различных интервалах температур имеют невысокую точность и поэтому подробно не рассматриваются.

Предварительно были проанализированы экспериментальные установки и оценена погрешность измерений теплоемкости ртути. Так, по нашим оценкам, погрешность данных Поллитцера [16, 17] и Симона [18, 19] не менее $\pm(2-2,5)\%$. Погрешность данных Пикарда и Симона [20], Смита и Уолкота [21] может составить $\pm 2\%$.

Т а б л и ц а 1

Сведения об основных экспериментальных работах по определению теплоемкости твердой ртути калорическим методом

Автор	Год	Лаборатория	Интервал температур, °К	Число точек	Относительная погрешность ΔC_p , %*
Поллитцер [16]	1911	Физико-химический институт Университета, Берлин, Германия	61—233	17	1,0
Поллитцер [17]	1913	То же	31—168	5	1,0
Симон [18]	1922	„	19—232	15	0,5—1,5
Симон [19]	1923	„	10—13,4	7	—
Карпентер, Студли [22]	1930	Университет, Саутгемптон, Англия	197—234	21	
Пикард, Симон [20]	1948	Кларендопская лаборатория, Оксфорд, Англия	3,5—95	**	0,5—1,5
Бьюзи, Джиок [11]	1953	Калифорнийский университет, Беркли, США	15—234	65	3 при 15°К 1 при 20°К 0,1 при $T > 35^\circ\text{К}$
Смит, Уолкот [21]	1956	Кларендопская лаборатория, Оксфорд, Англия	1,3—21	**	—
Ван дер Ховен, П. Кеезом [23]	1964	Пардю Университет, Лафайет, США	0,35—4,27	54	3,0
Филлипс, Ламберт, Гарднер [24]	1964	Калифорнийский университет, Беркли, США	0,1—1,0	**	3,0

* По данным авторов.

** Опубликованы сглаженные данные.

Тщательный анализ методики Бьюзи и Джиока измерения теплоемкости твердой ртути (и других работ Джиока) показал, что их оценки погрешностей в основном правильны, т. е. при температурах выше 35°К погрешность опытных данных близка к $\pm 0,1\%$, при 20°К достигает $\pm 1\%$ и при 15°К — $\pm 3\%$.

При сравнении опытных данных оказалось, что ранние работы немецких авторов [16—19] дают результаты, согласующиеся друг с другом в пределах погрешности измерений, однако в интервале температур 25—80°К они примерно на 2,5% превышают значения, полученные Бьюзи и Джиоком [11].

В области от 4 до 10°K опытные данные Пикарда и Симона [20] завышены по сравнению с результатами Смита и Уолкота [21] и имеют аномальный характер, а в интервале 10—20°K занижены по сравнению с данными Симона [19]. Данные Смита и Уолкота хорошо согласуются в этом интервале температур с данными Симона. С другой стороны, измерения Смита и Уолкота достаточно хорошо согласуются с измерениями Ван дер Ховена и П. Кеезома [23] при температурах ниже 4,2°K, т. е. в области сверхпроводимости ртути.

Результаты работы Филлипса с сотрудниками [24] в основном согласуются с данными Ван дер Ховена и Кеезома. Опытные данные Филлипса представлены в графическом виде и при обработке нами не учитывались.

Таким образом, наиболее надежными и согласующимися друг с другом представляются результаты измерений теплоемкости твердой ртути Симона [19], Смита и Уолкота [21], Ван дер Ховена и П. Кеезома [23] и Бьюзи и Джиока [11]. В области от 20°K до точки плавления данным Бьюзи и Джиока отдано предпочтение как наиболее точным, хотя при $T = 25—80^{\circ}\text{K}$ эти данные неудовлетворительно согласуются с другими [16—18].

Следует подчеркнуть, что анализ опытных данных, проводимый авторами экспериментальных работ или составителями таблиц, не может вскрыть ошибок эксперимента, близких числовому значению чувствительности приборов, и только повторными измерениями можно подтвердить высокую точность. Поэтому для подтверждения результатов Бьюзи и Джиока необходимо провести дополнительные измерения теплоемкости ртути в интервале 25—80°K с погрешностью $\leq 0,1\%$.

При анализе данных о теплоемкости твердых веществ большое значение имеет характер поведения теплоемкости вблизи точки плавления.

На примере ртути специальными опытами Кострюкова и Стрелкова [25], измерениями Бьюзи и Джиока [11] показано, что чистым твердым веществам вблизи точки плавления не обязательно присущи большие эффекты предплавления, выражающиеся в увеличении теплоемкости C_p на десятки и сотни процентов. В работе [25] показано, что даже небольшое количество примесей приводит к резкому возрастанию теплоемкости ртути при температуре на 3—4 град ниже $T_{\text{пл}}$. Подобный эффект наблюдается и при недостаточной однородности температуры образца.

Теплоемкости твердой ртути вблизи температуры плавления измеряли также Карпентер и Студли [22]. Предварительно ртуть тщательно очищалась. Разброс опытных точек по отношению к осредняющей кривой лежал в пределах $\pm 1\%$. На основании формы кривой авторы работы [22] сделали вывод о существовании аномалии теплоемкости твердой ртути вблизи точки плавления, где теплоемкость увеличивалась на величину, не превышающую разброс опытных данных.

Поскольку вблизи $T_{\text{пл}}$ опытные точки не располагаются с систематическим отклонением, такой вывод авторов трудно объяснить. По-видимому, правильная обработка опытных данных Карпентера и Студли даст плавную без перегибов кривую, близкую к прямой, вплоть до $T_{\text{пл}}$.

Сами значения теплоемкости ртути, найденные Карпентером и Студли, в среднем на 1% ниже данных Бьюзи и Джиока [11] и нами не обрабатывались.

Следует отметить, что при измерении теплоемкости при низкой температуре источниками неучтенных систематических ошибок могут быть адсорбция газа на образце, возникновение термических напряжений в образце и в термометре сопротивления. При самых низких температурах, когда теплоемкость ничтожна, малейшие вибрации вызыва-

ют дополнительный нагрев образца. Поэтому очень важны повторные исследования с целью получения данных, согласующихся с уже известными.

Отметим, что более подробный анализ экспериментальных установок, таблиц исходных данных и т. п. представлен в работе авторов [26].

Расчет калорических функций твердой ртути. Для расчета энтропии, энтальпии и изобарно-изотермического потенциала, а также для составления таблиц теплоемкости необходимо выбрать функцию, наилучшим образом описывающую опытные данные о теплоемкости твердой ртути.

Обычно для описания изохорной теплоемкости твердых тел используют формулу Дебая

$$C_v = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{e^x - 1} dx, \quad (1)$$

где Θ — характеристическая температура.

Однако C_v , вычисленная по уравнению (1), не может быть больше $3R$, что не соответствует опытным данным. Поэтому в уравнение (1) необходимо ввести поправки на ангармоничность и образование дырок, а также член, учитывающий разность между C_v и определяемым в опыте значением C_p ,

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T}, \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ и $\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

Все это усложняет получение уравнения, удобного для аппроксимации опытных данных.

Для описания зависимости теплоемкости от температуры можно использовать уравнение, полученное на основе более совершенной динамической теории кристаллической решетки,

$$C_v = 3Nk \int_0^{\infty} E \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \rho(\nu) d\nu, \quad (3)$$

где $E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$ — функция Эйнштейна для гармонических осцилляторов;

$\rho(\nu)$ — функция распределения колебаний решетки в зависимости от частоты.

Функция $\rho(\nu)$ для ртути была рассчитана Слутским и Елинеком [8], однако теплоемкость C_v , вычисленная с ее использованием по уравнению (3), плохо совпадает с экспериментальной зависимостью $C_v(T)$ ртути даже при низких температурах (до 50°K).

В принципе [27—29] можно найти функцию $\rho(\nu)$ по опытным данным о теплоемкости с помощью интегральных преобразований уравнения (3). Таким образом, можно получить аналитическую зависимость $C_v(T)$, которая, впрочем, не будет свободна от недостатков, присущих выражению (1).

С учетом сказанного было решено аппроксимировать экспериментальные данные об изобарной теплоемкости простой аналитической

зависимостью в виде алгебраических многочленов, которые позволяют легко получить соотношения для расчета калорических функций

$$\left. \begin{aligned} I - I_0 &= \int_0^T C_p dT \\ S - S_0 &= \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \\ \Phi &= I - TS \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где I — энтальпия;

S — энтропия;

Φ — изобарно-изотермический потенциал.

Поскольку C_p трудно аппроксимировать одним многочленом во всем интервале температур от 0°K до $T_{\text{пл}}$, то весь интервал был разбит на участки, для каждого из которых методом наименьших квадратов подобран многочлен, описывающий опытные данные с отклонениями, не превышающими экспериментальные погрешности. Все расчеты, выполненные в настоящей работе, проведены на электронной цифровой вычислительной машине М-20.

В процессе подбора многочленов участки выбирались с перекрытием, за исключением стыка при T_c , где имеется скачок теплоемкости. Экспериментальные точки закладывались в расчет с весом $W=1/\sigma^2$, где σ — абсолютная погрешность получения экспериментального значения. Принятые нами относительные ошибки δC_p получения опытных данных указаны выше. Полиномы различных степеней подбирались, начиная с меньшей. Степени увеличивали до тех пор, пока число значащих цифр, теряемых при обращении матрицы системы нормальных уравнений, не превышало количества значащих цифр машинного числа.

Из рассчитанных полиномов выбирали полином нужной степени, основываясь на следующих соображениях:

1) сумма квадратов отклонений опытных точек от аппроксимирующей кривой должна быть близка к $n-m$ (n — число экспериментальных точек; m — число искомого параметров, в данном случае число неизвестных коэффициентов многочлена);

2) абсолютные величины отклонений не должны превышать погрешности опытных точек;

3) вычисляемые погрешности коэффициентов должны быть по крайней мере на порядок меньше значений коэффициентов.

После ряда проб опытные данные о C_p были с достаточной точностью аппроксимированы кривой, состоящей из трех участков, каждый из которых был представлен своим многочленом. В местах стыков обеспечено совпадение значений теплоемкости до пяти значащих цифр. Производные на стыках имели некоторый разрыв, что видно из конечных разностей C_p (см. табл. 6). Обусловленная неточностью стыковки участков погрешность калорических функций на один-два порядка меньше их общей погрешности.

При переходе α -ртути в сверхпроводящее состояние и обратно наблюдается скачок теплоемкости ΔC , по величине приблизительно равный $0,019 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ [23]. Значение температуры перехода T_c по разным источникам колеблется от $4,153$ [7] до $4,167^\circ\text{K}$ [30]. Нами принято среднее значение $T_c = (4,16 \pm 0,01)^\circ\text{K}$. Стыковка участков при T_c была проведена с учетом этих данных.

Общий вид аппроксимирующих многочленов

$$C_p(T) = \sum_{i=0}^m a_i T^i. \quad (5)$$

Коэффициенты a_i приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты a_i многочленов, описывающих зависимость $C_p(T) = \sum_{i=0}^m a_i T^i$

i	При $0 < T < 4,16$	При $4,16 < T < 60,598$	При $60,598 < T < 234,28$
-1	0	0	-776,081718
0	0	-1,97926752	47,3654931
1	0	0,750433661	-0,403512788
2	0	-0,118245093 · 10 ⁻¹	0,439246578 · 10 ⁻²
3	0,275692589 · 10 ⁻²	0,486966466 · 10 ⁻³	-0,258008613 · 10 ⁻⁴
4	0,202439136 · 10 ⁻¹	-0,158446718 · 10 ⁻⁴	0,780989701 · 10 ⁻⁷
5	-0,578427214 · 10 ⁻¹	0,222021304 · 10 ⁻⁶	-0,929902517 · 10 ⁻¹⁰
6	0,749918233 · 10 ⁻¹	-0,110524244 · 10 ⁻⁸	0
7	-0,482081354 · 10 ⁻¹	0	0
8	0,173551546 · 10 ⁻¹	0	0
9	-0,359854892 · 10 ⁻²	0	0
10	0,403751347 · 10 ⁻³	0	0
11	-0,190657737 · 10 ⁻⁴	0	0

Калорические функции рассчитывались по формулам (4) с введением поправок, приводящих функции к стандартному давлению $p_0 = 760$ мм рт. ст.

$$\left. \begin{aligned} I^0 - I_0^0 &\approx I - I_0 + V(p_0 - p_s)(1 - T\alpha) - V_0(p_0 - p_s) \\ S^0 - S_0^0 &\approx S - S_0 - V\alpha(p_0 - p_s) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Поправки не превышали погрешностей рассчитываемых функций.

Кристаллическая упорядоченная решетка α -ртути, будучи неустойчивой по отношению к решетке β -ртути, при $T < 79^\circ\text{K}$ является устойчивой к малым отклонениям от равновесного состояния, т. е. состояние α -ртути может быть реализовано в виде упорядоченной структуры единственным образом. Для такой системы можно принять при абсолютном нуле $S_{0,\alpha} = S_{0,\beta} = 0$ [31].

На рис. 1 представлены отклонения опытных значений теплоемкости ртути от расчетных; эти отклонения в основном не превышают оцененных погрешностей. Данные Пикарда и Симона [20], систематические отклонения которых достигают 30%, и опытные точки Поллитцера [16, 17] и Симона [18] при 30—70°K, отклонения которых достигают 6—7%, на графике не приведены.

Погрешности энтальпии и энтропии связаны с относительной погрешностью теплоемкости C_p , которая приблизительно составляет $\pm 3\%$ при $T < 15^\circ\text{K}$; $\pm 1\%$ при $T = 15\text{—}35^\circ\text{K}$ и $\pm 0,1\%$ при $T > 35^\circ\text{K}$.

Погрешности интегрирования в интервале 0—15°K составляют $\delta(S - S_0) = \delta(I - I_0) \approx 3\%$, в интервале 15—35°K $\sim 1\%$, в интервале 35— $T_{пл} \sim 0,1\%$. Оцененные таким образом ошибки являются по су-

ществу предельными, так как при этом предполагается, что все опытные точки C_p сдвинуты относительно истинных значений систематически в одну сторону.

Вычисленные на основе этого абсолютные предельные погрешности определения энтропии ΔS и энтальпии $\Delta(I^0 - I_0^0)$ для наглядности сведены в табл. 3.

Таким образом, предельная относительная погрешность определения энтропии при $T_{пл}$ составляет $\sim 0,5\%$ и, следовательно, оцененная Бьюзи и Джоком [11] погрешность энтропии $\sim 0,1\%$ занижена.

По нашим расчетам, $S^0(T_{пл}) = 59,349 \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$, что на $0,134 \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ меньше значения, полученного Бьюзи и Джоком [11].

Энтропия ртути при $298,15^\circ\text{K}$, по данным работы [11], составляет $76,11 \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$, по данным Дугласа, Болла и Джиннингса [32], полученным для давлений насыщенных паров, $S_{298,15}^0 = 75,81 \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

Нами рассчитано $S_{298,15}^0 = (75,98 \pm 0,3) \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$, что лежит между приведенными результатами и согласуется с ними в пределах возможной погрешности.

Приведенные в табл. 3 значения ошибок $\Delta\Phi$, рассчитанные по уравнению $\Delta\Phi = |\Delta I - T\Delta S|$, не являются предельными.

Калорические свойства β -ртути трудно рассчитать вследствие отсутствия данных о теплоемкости C_p .

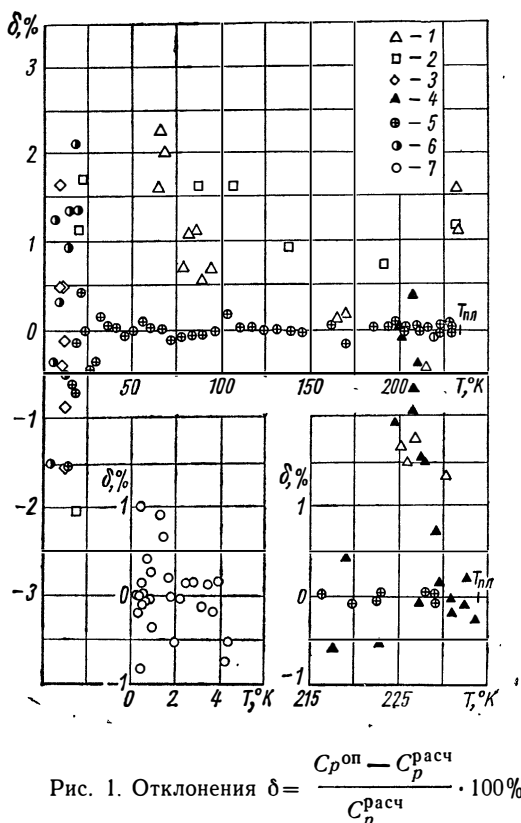


Рис. 1. Отклонения $\delta = \frac{C_p^{оп} - C_p^{расч}}{C_p^{расч}} \cdot 100\%$ опытных данных, полученных разными авторами, от аппроксимирующей зависимости $C_p(T)$:

1 — данные Поллитцера [16, 17]; 2 — Симона 1922 г. [18]; 3 — Симона 1923 г. [19]; 4 — Карпентера и Студли [22]; 5 — Бьюзи и Джока [11]; 6 — Смита и Уолкота [21]; 7 — Ван дер Ховена и П. Кеезома [23].

Таблица 3

Погрешности определения калорических функций твердой ртути

T, °K	$\delta C_p, \%$	S^0	ΔS^0	$I^0 - I_0^0$	$\Delta(I^0 - I_0^0)$	$(\Phi^0 - I_0^0)$	$\Delta(\Phi^0 - I_0^0)$
		дж/(моль·град)		дж/моль			
15	3	5,07	0,15	48,6	1,5	27,4	0,8
35	1	15,11	0,25	298,5	4,0	230,5	4,8
234,28	0,1	59,35	0,29	5245,1	8,9	8660,1	59,1

Из опытов Свенсона по определению параметров α - β -перехода известно только, что при образовании β -фазы из α -ртути должно выделяться ~ 122 дж/моль при $p = 1$ атм. Нами принято $S_{0,\alpha} = S_{0,\beta} = 0$. Это позволяет определить эффективные значения характеристических температур (в дебаевском приближении) α - и β -ртути в интервале $0-79^\circ\text{K}$: соответственно $\bar{\Theta}_\alpha = 97^\circ\text{K}$ и $\bar{\Theta}_\beta = 118^\circ\text{K}$. Однако зависимость $\Theta_\beta(T)$ и энергия кристаллической решетки β -ртути при 0°K $I_{0,\beta}$ остаются неизвестными.

Термические свойства твердой ртути. а) *Сжимаемость твердой ртути*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Наиболее полные данные о сжимаемости твердой ртути были получены Свенсоном в 1958 г. [33] при исследованиях ее в области высоких давлений. В основу эксперимента был положен метод подвижного поршня, разработанный Бриджменом [34] и приспособленный для измерений при низких температурах.

Экстраполяцией изотерм $V(p)$ Свенсон получил данные о изотермической сжимаемости $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ при

атмосферном давлении (рис. 2). Погрешность определения κ_T оценивалась Свенсоном равной 5%. Однако значительный разброс опытных данных и возможные систематические ошибки позволяют считать погрешность близкой к $\pm 10\%$. Следует отметить, что опытные данные Свенсона получены в основном в интервале температур $78-200^\circ\text{K}$. При $4,2^\circ\text{K}$ имеется еще одна опытная точка. Поэтому полученная Свенсоном зависимость $\kappa_T(T)$ требует экспериментального уточнения.

Рис. 2. Зависимость изотермической сжимаемости κ_T от температуры при нормальном давлении $p = 1$ атм:

1 — опытные данные Свенсона [33]; 2 — значение $\kappa_T^{\text{жс}}$ при $T_{\text{пл}}$, полученное экстраполяцией опытных данных Пенья [40]; 3 — значение $\kappa_T^{\text{тв}}$ при $T_{\text{пл}}$, вычисленное по уравнению (7); пунктир — зависимость, описывающая данные Свенсона.

Следует подчеркнуть, что значение коэффициента сжимаемости $\kappa_T = 3,16 \cdot 10^{-11}$ м²/н при $T = 82^\circ\text{K}$, рекомендованное ранее Грюнайзеном и Скелем [9] и приводимое в ряде справочников, было получено экстраполяцией данных о сжимаемости жидкой ртути.

При подборе аналитической зависимости $\kappa_T(T)$ при $p = 1$ атм учитывалось следующее:

1) при $T \rightarrow 0$ $\frac{d\kappa_T}{dT} \rightarrow 0$; 2) в точке плавления должно выполняться соотношение производных, вытекающее из условий фазового равновесия,

$$\frac{d^2 p}{dT^2} \Delta V = \frac{\Delta C_p}{T} - 2 \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} - \left(\frac{d\Delta V}{dp} \right)_T \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)^2, \quad (7)$$

здесь ΔV и ΔC_p — приращения удельного объема и теплоемкости при плавлении.

Из работ Бьюзи и Джюка [11] и Кострюкова и Стрелкова [25] следует, что в пределах погрешности измерений $\Delta C_p = C_p^{\text{ж}} - C_p^{\text{тв}} = 0$.

При экстраполяции табличных данных Бигга [35] получено в точке плавления ртути $V^{\text{ж}} = 14,65064 + 0,0020 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Плотность твердой ртути исследована неудовлетворительно. Удельный объем твердой ртути в точке плавления можно найти на основе данных Бриджмена [36] по изменению объема ртути при плавлении: $\Delta V = 0,5083 \text{ см}^3/\text{моль}$ с погрешностью $\pm 0,0015 \text{ см}^3/\text{моль}$. Тогда удельный объем твердой ртути в точке плавления будет равен $14,1423 \pm 0,0035 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Предварительная обработка опытных данных о термическом расширении твердой ртути [37, 38] дает $\alpha_{234,3}^{\text{тв}} = (16,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

На основе экстраполяции опытных данных Битти с соавторами [39] имеем $\alpha_{234,3}^{\text{ж}} = (18,1 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

Экстраполируя опытные данные Пеня [40] о сжимаемости жидкой ртути на точку плавления, находим: $\kappa_T^{\text{ж}} = (3,88 \pm 0,05) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$.

Уравнение кривой плавления ртути было получено Бэббом [41] в форме уравнения Симона

$$\frac{p - p_0}{a} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1, \quad (8)$$

где T_0 — температура плавления при атмосферном давлении p_0 ;

$a = 38215 \pm 817 \text{ бар}$, $c = 1,177 \pm 0,023$ при $p < 10^4 \text{ бар}$.

Используя перечисленные данные, с помощью уравнения (8) можно найти $\kappa_{234,3}^{\text{тв}} = (3,66 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$.

Это значение сжимаемости, хотя и имеет большой допуск, представляется нам предпочтительнее рекомендуемого Свенсоном [33], который, экстраполируя свои опытные данные к точке плавления, нашел $\kappa_{234,3}^{\text{тв}} = (3,82 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$, что очень близко к $\kappa_{234,3}^{\text{ж}}$ и является завышенным.

Однако данные Свенсона дают представление об общем ходе $\kappa_T(T)$, и поэтому обработка их совместно с полученной выше точкой $\kappa_{234,3}^{\text{тв}}$ дает приемлемую в пределах оцененной погрешности ($\pm 10\%$) зависимость

$$\kappa_T = 2,807 \cdot 10^{-11} + 1,556 \cdot 10^{-16} T^2, \text{ м}^2/\text{н}. \quad (9)$$

Полученная зависимость изображена на рис. 2 сплошной линией.

Свенсоном была также измерена сжимаемость β -ртути при температурах от 4 до 78°К , которая оказалась примерно на 20% ниже сжимаемости α -ртути [33].

б) Термический коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$.

При составлении таблиц значений термического расширения ртути были использованы опытные данные об истинном коэффициенте расширения.

Такие измерения были выполнены в 1931 г. Карпентером и Оукли и в 1935 г. Хиллом. Карпентер и Оукли [37] измеряли объемный коэффициент расширения твердой ртути в диапазоне температур $183\text{—}234^\circ\text{К}$ с помощью стеклянного дилатометра, состоявшего из колбы и длинного капилляра. Колба почти целиком заполнялась ртутью, а в оставшееся пространство заливался спирт. Изменение уровня спирта в капилляре при повышении температуры позволяло вычислить коэффициент расширения ртути. Оцененная авторами работы погрешность измерения $\delta\alpha \leq \pm 3\%$.

Тщательная постановка опытов и проведение авторами дополнительных исследований для оценки систематических погрешностей позволяют считать работу Карпендера и Оукли надежной; а погрешность опытных данных, вероятно, не превышает $\pm 3\%$.

Следует отметить, что анизотропия монокристалла ртути вызывает различное расширение ртути по разным осям. При охлаждении ртути может произойти кристаллизация с преимущественной ориентацией, что является основным источником систематических ошибок при измерении коэффициента расширения ртути. В дальнейшем под α подразумевается «термодинамический» коэффициент термического расширения для поликристалла без преимущественной ориентации.

В этой связи большой интерес представляет работа Хилла [38] по измерению коэффициентов линейного расширения при $T = 113\text{—}160^\circ\text{K}$ вдоль главных осей монокристалла ртути.

Опыты проводились на монокристаллах ртути, выращенных в виде прутков с различной ориентацией главной оси кристалла относительно оси прутка. По зависимости коэффициента линейного расширения от угла ориентации при данной температуре находили коэффициенты линейного расширения вдоль главной оси α_{\parallel} и в перпендикулярном направлении α_{\perp} . Объемный коэффициент расширения вычисляли по формуле

$$\alpha = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}.$$

Погрешность измерения α Хиллом не была оценена; разброс же опытных точек около сглаживающей кривой не превышает 1% . Имеющиеся опытные данные позволяют получить зависимость $\alpha(T)$ только в интервале от 110°K до $T_{\text{пл}}$:

$$\alpha = (13,631 - 0,047636T + 2,5973 \cdot 10^{-4}T^2) \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}. \quad (10)$$

Для экстраполяции α от 110°K к абсолютному нулю использовано правило Грюнайзена

$$\Gamma = \frac{\alpha V}{\kappa_T C_v} = \text{idem}, \quad (11)$$

которое приближенно выполняется для большинства твердых тел.

Для расчета значений «постоянной» Грюнайзена при различных температурах использованы зависимости C_p , κ_T и α от температуры, а также рекомендованное Свенсоном [33] уравнение для мольного объема ртути

$$V = (13,7873 + 7,6473 \cdot 10^{-3}T + 1,2498 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,9021 \cdot 10^{-8}T^3) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль} \text{ при } T = 0 \div 234^\circ\text{K}. \quad (12)$$

Получено $\Gamma = 2,22$ при 110°K ; $2,15$ при 130 ; $2,13$ при 150 и 170 ; $2,17$ при 190 ; $2,24$ при 210 и $2,36$ при 230 .

Из этих значений видно, что правило Грюнайзена для твердой ртути выполняется с достаточной точностью. Наибольшие отклонения наблюдаются вблизи температуры плавления, что объясняется, вероятно, образованием «дырок» — незанятых узлов в кристаллической решетке. Значения Γ при 110 и 170°K различаются примерно на 4% . При температурах ниже 110°K для ртути отклонения от правила $\Gamma = \text{idem}$, вероятно, не превышают $10\text{—}15\%$. В дальнейших расчетах использовалось значение $\Gamma = \Gamma_{T=110} \approx 2,22$.

Термический коэффициент расширения ртути при температурах ниже 110°K рассчитывался с помощью соотношения, вытекающего из уравнения (11),

$$\alpha = 2 \cdot \chi_T \cdot C_p \Gamma V^{-1} [1 + (1 + 4\chi_T C_p T \Gamma^2 V^{-1})^{1/2}]^{-1}. \quad (13)$$

В этой области погрешность определения α достигает 15—10%. Общий ход $\alpha(T)$ показан на рис. 3.

Сравнение рассчитанных истинных значений α с измерениями средних величин $\bar{\alpha}$ показывает следующее. Полученное Грунмахом [42] $\bar{\alpha}(195 \div 234^\circ\text{K}) = 12,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ явно занижено. Значение $\bar{\alpha}(78 \div 194^\circ\text{K}) = 12 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ [43] тоже занижено на $\sim 10\%$. Величина $\bar{\alpha} = 12,8 \cdot 10^{-5}$ по данным Грюнайзена и Скеля [9] в пределах расчетной погрешности совпадает со значением $\alpha(80 \div 190^\circ\text{K}) = 13,1 \times 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ из табл. 5.

В сверхпроводящем состоянии ртути ($T < 4,16^\circ\text{K}$) электронная теплоемкость меньше решеточной, и влияние электронов на коэффициент расширения можно не учитывать. В нормальном состоянии при $T < 4,16^\circ\text{K}$ (в магнитном поле) электронная теплоемкость становится больше решеточной, и влияние электронного газа на коэффициент расширения может оказывать преобладающим. Поэтому в интервале от 0 до 5°K в табл. 5 значения α не определены.

в) *Удельный объем твердой ртути.* Полученные Свенсоном [33] данные об удельных объемах ртути при атмосферном давлении хорошо описываются уравнением (12). Однако методика опытов Свенсона не позволяла определять истинные размеры образца при различных температурах и давлениях; измерялись только изменения длины образца. Поэтому Свенсон использовал опытные данные различных работ в качестве реперных точек, от которых отсчитывали измеренные им самим изменения объема ртути.

В качестве основной реперной точки Свенсон принял результаты измерений Дёнитца, выполненные совместно с Грюнайзеном и Скелем [9] при 82°K : $V(82) = 13,865 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Полученная Свенсоном зависимость $V(T)$ удовлетворительно согласовывалась с другими немногочисленными данными прямых измерений плотности твердой ртути.

Гроссе [44] при построении аналогичной зависимости $V(T)$ твердой ртути использовал в качестве основных данные плотности, полученные при рентгеноструктурном анализе кристалла ртути, а также

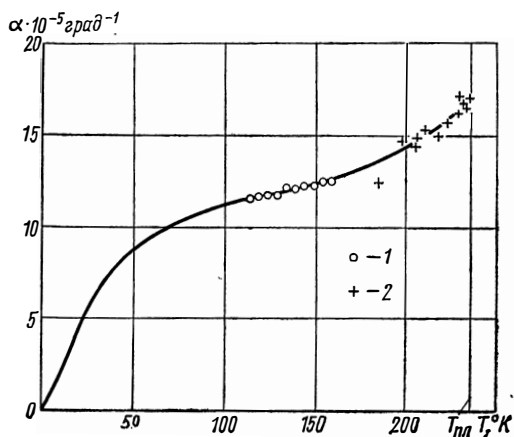


Рис. 3. Зависимость коэффициента термического расширения α от температуры при нормальном давлении $p = 1 \text{ атм}$:

— опытные данные Карпендера и Оукли [37]; 2 — Хила [38].

данные о термическом расширении твердой ртути [37, 38]. В качестве реперных точек он принял данные Баррета о плотности ртути [4], полученные методом рентгеноструктурного анализа при температурах 5 и 78°К. Данные Баррета плохо согласуются с измерениями Дёнитца, и полученные Гроссе результаты оказываются лежащими существенно выше опытных данных прямого измерения плотностей ртути. Это указывает на систематические отклонения при интерпретации данных рентгеноструктурного анализа, что признано [33] самим Барретом. По этому расчетные данные Свенсона [33] о мольных объемах ртути можно считать более надежными.

Проведя согласование данных Свенсона о мольных объемах ртути с данными о ее термическом расширении и с величиной $V(T_{пл})$, можно существенно уточнить зависимость $V(T)$ с помощью уравнения

$$V(T) = V(T_{пл}) \exp \left(\int_{T_{пл}}^T \alpha dT \right). \quad (14)$$

Используя полученные нами значения $\alpha(T)$ и мольный объем твердой ртути в точке плавления, а также найденные выше $V(T_{пл}) = 14,1423 \pm 0,0035 \text{ см}^3/\text{моль}$, по уравнению (14) рассчитывается зависимость $V(T)$ твердой ртути во всем интервале температур. Интеграл взят графически. Определим погрешность V_0 :

$$\Delta V(T) \approx V_{пл} \Delta \left(\int_{T_{пл}}^T \alpha dT \right) + \Delta V_{пл}(T_{пл}). \quad (15)$$

Поскольку $\int_{T_{пл}}^0 \alpha dT \approx -0,025 \pm 0,0025$ (о погрешности $\alpha(T)$ сказано выше), то предельная погрешность вычисления объема при 0°К $\Delta V_0 \approx \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}$ или $\delta V_0 \approx \pm 0,3\%$. Примерно такой же разброс имеют опытные данные о V , полученные прямыми методами. Окончательно мольный объем ртути при 0°К $V_0 = 13,786 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Проведенные выше расчеты позволяют определить по уравнению (2) теплоемкость при постоянном объеме C_v .
Относительная погрешность

$$\delta C_v \approx \delta C_p + \frac{C_p - C_v}{C_p} \delta(C_p - C_v), \quad (16)$$

где

$$\delta(C_p - C_v) \approx 2\delta\alpha + \delta V + \delta\kappa_T.$$

Погрешности получения C_p , α , κ , V были указаны ранее. Из табл. 4 видно, как влияют ошибки δC_p и $\delta(C_p - C_v)$ на погрешность δC_v при различных температурах.

В табл. 4 приведена предельная погрешность вычисления, вероятная погрешность будет меньше.

Адиабатическая сжимаемость твердой ртути рассчитана по уравнению

$$\kappa_S = \kappa_T \frac{C_v}{C_p}. \quad (17)$$

Приводим полученные значения характерных свойств твердой ртути α -фазы при $p = 1$ атм с указанием точности определения:

Температура плавления, $T_{пл}$ (234,28 ± 0,005)°К
 Мольный объем, $V^{тв}$ ($T_{пл}$) (14,1423 ± 0,0035) см³/моль
 Коэффициент термического расширения, α ($T_{пл}$) (16,728 ± 0,5) · 10⁻⁵ град⁻¹
 Коэффициент изотермической сжимаемости,

$$\kappa_{T_1} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ при } T_{пл} \dots (3,661 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$$

Коэффициент изоэнтропической сжимаемости,

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \text{ при } T_{пл} \dots (3,336 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$$

Теплоемкость, C_p ($T_{пл}$) (28,484 ± 0,05) дж/(моль · град)

Теплоемкость, C_v ($T_{пл}$) (25,95 ± 0,5) дж/(моль · град)

Энтродия, $S_{234,28}^0$ (59,353 ± 0,3) дж/(моль · град)

Энтальпия, $|I_{234,28}^0 - I_{0,1}^0 \text{ атм}|$ (5245,1 ± 10) дж/моль

Температура перехода T_c из нормального состояния в сверхпроводящее (4,16 ± 0,01)°К

Скачок теплоемкости ΔC_p при $T_{пл}$ (0,19 ± 0,02) · 10⁻³ дж/(моль · град)

Мольный объем при 0°К (13,786 ± 0,04) см³/моль

Постоянная Грюнрайзена, $\Gamma = \frac{\alpha V}{\kappa_T C_v} \dots 2,22 \pm 0,4$

Параметры ромбоэдрической решетки при 78°К $a = 2,993 \text{ \AA}$, $\alpha = 70^\circ 45'$

Температура α - β -перехода (79 ± 2)°К

Т а б л и ц а 4

$$\delta C_v = f(\delta C_p, \delta \alpha, \delta \kappa_T, \delta \Gamma)$$

$T, ^\circ\text{К}$	$\delta C_p, \%$	$\delta (C_p - C_v), \%$	$\frac{C_p - C_v}{C_p}$	$\frac{C_p - C_v}{C_p} \delta (C_p - C_v), \%$	$\delta C_v, \%$
4—15	3	50	0,001	0,05	3
15—35	1	50	0,006	0,3	1,3
35—110	0,1	50	0,024	1,2	1,3
110—170	0,1	16	0,047	0,8	0,9
170—234	0,1	20	0,090	1,8	1,9

Полученные данные о свойствах ртути целесообразно сравнить с результатами подобных работ. В табл. 5 сопоставлены значения теплоемкости и энтальпии, полученные в МЭИ, с расчетными данными Бьюзи и Джиока [11] и данными справочника [10].

Т а б л и ц а 5

Сравнение калорических функций твердой ртути

$T, ^\circ\text{К}$	$C_p, \text{ кдж}/(\text{кмоль} \cdot \text{град}), \text{ по данным}$			$I - I_0^0, \text{ кдж}/\text{кмоль}, \text{ по данным}$		
	МЭИ	[11]	[10]	МЭИ	[11]	[10]
15	7,61	7,34	7,63	48,6	45,1	—
100	24,26	24,25	24,3	1704	1702	1706
234,28	28,48	24,48	28,5	5245	5240	5230

Значения энтальпии согласуются в пределах оцененной предельной погрешности. При построении зависимости $C_p(T)$ Бьюзи и Джиок в области низких температур использовали данные Пикарда и Симона [20], которые признаны ошибочными, поэтому расхождение в значениях C_p при 15°K понятно.

Коэффициент термического расширения ртути в интервале 0—234°K приводится в работе Гроссе [44] и в монографии НБЭ [45]; сравнение дано в табл. 6.

Таблица 6

Сравнение коэффициентов термического расширения

T, °K	$\alpha \cdot 10^{-5}$, град ⁻¹ , по данным		
	МЭИ	Гроссе [44]	НБЭ [45]
0	0	0	0
10	2,13	0,82	2,1
20	4,65	4,00	4,5
50	9,04	8,70	8,7
100	11,22	11,05	11,1
150	12,33	12,28	12,33
200	14,49	14,00	14,34
234,28	16,73	17,10	17,16

Таблица 7

Сравнение мольных объемов ртути

T, °K	V, см ³ /моль, по данным	
	Гроссе [44]	МЭИ
0	13,8479	13,786
78	13,9344	13,859
100	13,9512	13,892
150	14,0096	13,974
200	14,0930	14,067
234,28	14,1725	14,142

Согласование с данными НБЭ удовлетворительно во всем интервале температур. С данными Гроссе значительное расхождение в области экстраполяции ($T=0-100^\circ\text{K}$).

Рассчитанные нами удельные объемы значительно отличаются от результатов Гроссе, поскольку в качестве исходных были выбраны различные опытные данные.

Гроссе не анализировал критически экспериментальные работы. С одной стороны, он, вероятно, переоценил точность рентгеноструктурных исследований плотной ртути. С другой стороны, рассчитывая изменение объема ртути при плавлении, Гроссе просто усреднил опытные данные, хотя работа Бриджмена, вероятно, наиболее надежна. Поэтому реперные значения объемов твердой ртути в точке плавления и при $T=0^\circ\text{K}$, полученные Гроссе, сомнительны. В табл. 7 сравниваются мольные объемы ртути, полученные в нашей работе и в работе Гроссе.

В табл. 8 приведены значения теплоемкости C_p и calorических свойств твердой ртути, рассчитанные с шагом 1°K, а также их первые разности. В табл. 9 приведены значения термических свойств твердой ртути V , α , κ_T , κ_s и теплоемкости C_v , рассчитанные в основном с шагом 10°K.

Приведем некоторые замечания к составленным табл. 8 и 9. Значения не сглаживались по разностям, а получены округлением по обычным правилам девятизначных таблиц, рассчитанных на М-20. Хотя таблицы calorических функций стыковывались только по C_p , первые разности теплоемкости C_p изменяются в местах стыка в основном закономерно, кроме области 189—193°K. Кривизна линии $\alpha(T)$ (см. табл. 5) при переходе к области экстраполяции по правилу Грюнайзена ($T < 110^\circ\text{K}$) имеет заметный скачок.

Точки перегибов линий теплоемкостей C_p и C_v заметно сдвинуты. Как ни странно, кривизна теплоемкостей C_p и $C_v(T)$ (см. табл. 8 и

Калорические свойства твердой ртути (α -фаза) при атмосферном давлении

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	C_p^s , кдж/(кмоль·град)	$I^s - I_0^s$, кдж/кмоль	S_p^s , кдж/(кмоль·град)	$-(\Phi^s - I_0^s)$, кдж/кмоль
0	-273,15	0	0	0	0
1	-272,15	0,006	0,002	0,002	0,000
2	-271,15	0,099	0,040	0,025	0,010
3	-270,15	0,397	0,270	0,114	0,072
4	-269,15	0,898	0,903	0,293	0,268
4,16 ^(s)	-268,99	0,988	1,054	0,330	0,318
4,16 ⁽ⁿ⁾	-268,99	0,968	1,054	0,330	0,318
5	-268,15	1,529	2,104	0,558	0,686
6	-267,15	2,184	3,962	0,895	1,407
7	-266,15	2,827	6,468	1,280	2,491
8	-265,15	3,459	9,612	1,699	3,978
9	-264,15	4,080	13,383	2,142	5,897
10	-263,15	4,692	17,770	2,604	8,268
11	-262,15	5,295	22,764	3,079	11,108
12	-261,15	5,588	28,356	3,565	14,430
13	-260,15	6,472	34,538	4,060	18,242
14	-259,15	7,048	41,298	4,561	22,552
15	-258,15	7,614	48,630	5,067	27,365
16	-257,15	8,171	56,524	5,576	32,686
17	-256,15	8,718	64,969	6,087	38,517
18	-255,15	9,256	73,957	6,601	44,861
19	-254,15	9,783	83,478	7,116	51,719
20	-253,15	10,300	93,521	7,631	59,092
21	-252,15	10,806	104,07	8,146	66,980
22	-251,15	11,300	115,13	8,660	75,382
23	-250,15	11,782	126,67	9,173	84,298
24	-249,15	12,252	138,69	9,684	93,727

s — сверхпроводящее состояние; n — нормальное состояние.

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ кдж/(кмоль·град)	$I^0-I_0^0,$ кдж/кмоль	$S^0,$ кдж/(кмоль·град)	$-(\Phi^0-I_0^0),$ кдж/кмоль
25	-248,15	12,709	151,17	10,193	103,66
26	-247,15	13,153	164,10	10,700	114,11
27	-246,15	13,584	177,47	11,205	125,06
28	-245,15	14,002	191,26	11,707	136,52
29	-244,15	14,405	205,47	12,205	148,48
30	-243,15	14,795	220,07	12,700	160,93
31	-242,15	15,170	235,05	13,191	173,88
32	-241,15	15,532	250,41	13,679	187,31
33	-240,15	15,879	266,11	14,162	201,23
34	-239,15	16,212	282,16	14,641	215,63
35	-238,15	16,532	298,54	15,116	230,51
36	-237,15	16,838	315,22	15,586	245,86
37	-236,15	17,130	332,21	16,051	261,68
38	-235,15	17,409	349,48	16,512	277,96
39	-234,15	17,676	367,02	16,967	294,70
40	-233,15	17,930	384,82	17,418	311,90
41	-232,15	18,173	402,88	17,864	329,54
42	-231,15	18,405	421,17	18,305	347,62
43	-230,15	18,626	439,68	18,740	366,15
44	-229,15	18,837	458,41	19,171	385,10
45	-228,15	19,039	477,35	19,596	404,48
46	-227,15	19,232	496,49	20,017	424,29
47	-226,15	19,418	515,82	20,433	444,52
48	-225,15	19,596	535,32	20,843	465,16
49	-224,15	19,769	555,00	21,249	486,20
50	-223,15	19,935	574,86	21,650	507,65
51	-222,15	20,097	594,87	22,046	529,50
52	-221,15	20,253	615,05	22,438	551,74
53	-220,15	20,406	635,38	22,825	574,37
54	-219,15	20,555	655,86	23,208	597,39

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	C_p^0 кДж/(кмоль·град)	$I^0 - I_0^0$ кДж/кмоль	S^0 кДж/(кмоль·град)	$-(\Phi^0 - I_0^0)$ кДж/кмоль
		147	2063	379	2340
55	-218,15	20,702	676,49	23,587	620,79
		144	2077	374	2378
56	-217,15	20,846	697,26	23,961	644,57
		141	2092	370	2414
57	-216,15	20,987	718,18	24,331	668,71
		138	2106	367	2452
58	-215,15	21,125	739,24	24,698	693,23
		136	2119	362	2488
59	-214,15	21,261	760,43	25,060	718,11
		133	2133	358	2524
60	-213,15	21,394	781,76	25,418	743,35
		125	2145	355	2559
61	-212,15	21,519	803,21	25,773	768,94
		116	2158	351	2595
62	-211,15	21,635	824,79	26,124	794,89
		111	2169	347	2630
63	-210,15	21,746	846,48	26,471	821,19
		107	2180	343	2664
64	-209,15	21,853	868,28	26,814	847,83
		103	2191	340	2699
65	-208,15	21,956	890,19	27,154	874,82
		100	2200	336	2732
66	-207,15	22,056	912,19	27,490	902,14
		97	2211	332	2765
67	-206,15	22,153	934,30	27,822	929,79
		93	2220	329	2799
68	-205,15	22,246	956,50	28,151	957,78
		91	2229	326	2832
69	-204,15	22,337	978,79	28,477	986,10
		88	224	322	286
70	-203,15	22,425	1001,2	28,799	1014,7
		85	224	318	290
71	-202,15	22,510	1023,6	29,117	1043,7
		83	226	316	293
72	-201,15	22,593	1046,2	29,433	1073,0
		80	226	312	296
73	-200,15	22,673	1068,8	29,745	1102,6
		79	227	309	299
74	-199,15	22,752	1091,5	30,054	1132,5
		76	228	306	302
75	-198,15	22,828	1114,3	30,360	1162,7
		74	229	303	305
76	-197,15	22,902	1137,2	30,663	1193,2
		72	229	300	308
77	-196,15	22,974	1160,1	30,963	1224,0
		70	230	296	311
78	-195,15	23,044	1183,1	31,259	1255,1
		68	231	294	314
79	-194,15	23,112	1206,2	31,553	1286,5
		67	232	291	317
80	-193,15	23,179	1229,4	31,844	1318,2
		66	232	288	320
81	-192,15	24,245	1252,6	32,132	1350,2
		64	233	286	323
82	-191,15	23,309	1275,9	32,418	1382,5
		62	233	283	325
83	-190,15	23,371	1299,2	32,701	1415,0
		61	234	280	329
84	-189,15	23,432	1322,6	32,981	1447,9

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	C_p^0 кдж/(кмоль·град)	$\Gamma^0 - \Gamma_0^0$ кдж/кмоль	S^0 кдж/(кмоль·град)	$-(\Phi^0 - \Gamma_0^0)$ кдж/кмоль
85	-188,15	23,491	1346,1	33,259	1481,0
86	-187,15	23,550	1369,6	33,534	1514,4
87	-186,15	23,607	1393,2	33,807	1548,1
88	-185,15	23,663	1416,8	34,077	1582,0
89	-184,15	23,718	1440,5	34,345	1616,2
90	-183,15	23,771	1464,2	34,610	1650,7
91	-182,15	23,824	1488,0	34,873	1685,4
92	-181,15	23,876	1511,9	35,134	1720,4
93	-180,15	23,926	1535,8	35,392	1755,7
94	-179,15	23,976	1559,7	35,648	1791,2
95	-178,15	24,025	1583,7	35,902	1827,0
96	-177,15	24,073	1607,8	36,154	1863,0
97	-176,15	24,120	1631,9	36,404	1899,3
98	-175,15	24,167	1656,0	36,651	1935,8
99	-174,15	24,212	1680,2	36,897	1972,6
100	-173,15	24,257	1704,4	37,141	2009,6
101	-172,15	24,301	1728,7	37,382	2046,9
102	-171,15	24,345	1753,0	37,622	2084,4
103	-170,15	24,387	1777,4	37,860	2122,1
104	-169,15	24,429	1801,8	38,095	2160,1
105	-168,15	24,471	1826,3	38,329	2198,3
106	-167,15	24,512	1850,8	38,562	2236,8
107	-166,15	24,552	1875,3	38,792	2275,4
108	-165,15	24,591	1899,9	39,020	2314,3
109	-164,15	24,630	1924,5	39,247	2353,5
110	-163,15	24,668	1949,1	39,472	2392,8
111	-162,15	24,706	1973,8	39,696	2432,4
112	-161,15	24,744	1998,5	39,918	2472,2
113	-160,15	24,781	2023,3	40,138	2512,3
114	-159,15	24,817	2048,1	40,356	2552,5

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ кДж/(кмоль·град)	$I^0 - I_0,$ кДж/кмоль	$S_p^0,$ кДж/(кмоль·град)	$-(\Phi^1 - I_0^0),$ кДж/кмоль
		36	248	217	405
115	-158,15	24,853	2072,9	40,573	2593,0
		35	249	215	407
116	-157,15	24,888	2097,8	40,788	2633,7
		35	249	214	408
117	-156,15	24,923	2122,7	41,002	2674,5
		34	249	212	411
118	-155,15	24,957	2147,6	41,214	2715,6
		34	250	211	414
119	-154,15	24,991	2172,6	41,425	2757,0
		34	250	209	415
120	-153,15	25,025	2197,6	41,634	2798,5
		33	250	208	417
121	-152,15	25,058	2222,6	41,842	2840,2
		33	251	207	419
122	-151,15	25,091	2247,7	42,049	2882,1
		32	251	205	422
123	-150,15	25,123	2272,8	42,254	2924,3
		32	252	203	424
124	-149,15	25,155	2298,0	42,457	2966,7
		32	252	202	426
125	-148,15	25,187	2323,2	42,659	3009,3
		31	252	201	427
126	-147,15	25,218	2348,4	42,860	3052,0
		31	252	200	430
127	-146,15	25,249	2373,6	43,060	3095,0
		31	253	198	431
128	-145,15	25,280	2398,9	43,258	3138,1
		30	253	197	434
129	-144,15	25,310	2424,2	43,455	3181,5
		30	253	195	435
130	-143,15	25,340	2449,5	43,650	3225,0
		30	253	194	438
131	-142,15	25,370	2474,8	43,844	3268,8
		30	254	194	439
132	-141,15	25,400	2500,2	44,038	3312,7
		29	254	191	442
133	-140,15	25,429	2525,6	44,229	3356,9
		29	254	191	443
134	-139,15	25,458	2551,0	44,420	3401,2
		29	255	189	445
135	-138,15	25,487	2576,5	44,609	3445,7
		28	255	188	447
136	-137,15	25,515	2602,0	44,797	3490,4
		28	255	187	449
137	-136,15	25,543	2627,5	44,984	3535,3
		28	256	186	451
138	-135,15	25,571	2653,1	45,170	3580,4
		28	256	185	452
139	-134,15	25,599	2678,7	45,355	3625,6
		28	256	184	455
140	-133,15	25,627	2704,3	45,539	3671,1
		27	256	182	456
141	-132,15	25,654	2729,9	45,721	3716,7
		27	257	182	458
142	-131,15	25,681	2755,6	45,903	3762,5
		27	257	180	460
143	-130,15	25,708	2781,3	46,083	3808,5
		27	257	179	462
144	-129,15	25,735	2807,0	46,262	3854,7

$T, ^\circ\text{K}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p,$ кдж/(кмоль·град)	$I_0^0,$ кдж/кмоль	$S_0^0,$ кдж/(кмоль·град)	$-(\Phi_0^0 - I_0^0),$ кдж/кмоль
145	-128,15	25,762	2832,8	46,440	3901,0
146	-127,15	25,789	2858,6	46,617	3947,6
147	-126,15	25,815	2884,4	46,794	3994,3
148	-125,15	25,841	2910,2	46,969	4041,2
149	-124,15	25,867	2936,0	47,143	4088,2
150	-123,15	25,893	2951,9	47,316	4135,4
151	-122,15	25,929	2987,8	47,488	4182,8
152	-121,15	25,945	3013,7	47,659	4230,4
153	-120,15	25,971	3039,7	47,829	4278,2
154	-119,15	25,997	3065,7	47,999	4326,1
155	-118,15	26,023	3091,7	48,167	4374,2
156	-117,15	26,049	3117,7	48,334	4422,4
157	-116,15	26,075	3143,8	48,501	4470,8
158	-115,15	26,100	3169,9	48,666	4519,4
159	-114,15	26,126	3196,0	48,831	4568,2
160	-113,15	26,152	3222,1	48,995	4617,1
161	-112,15	26,178	3248,3	49,158	4666,2
162	-111,15	26,203	3274,5	49,320	4715,4
163	-110,15	26,229	3300,7	49,482	4764,8
164	-109,15	26,255	3326,9	49,642	4814,4
165	-108,15	26,281	3353,2	49,802	4864,1
166	-107,15	26,307	3379,5	49,961	4914,0
167	-106,15	26,333	3405,8	50,119	4964,0
168	-105,15	26,359	3432,2	50,276	5014,2
169	-104,15	26,385	3458,6	50,433	5064,6
170	-103,15	26,412	3465,0	50,589	5115,1
171	-102,15	26,438	3511,4	50,744	5165,7
172	-101,15	26,464	3537,8	50,898	5216,5
173	-100,15	26,491	3564,3	51,051	5267,5
174	-99,15	26,518	3590,8	51,204	5318,6

$T, ^\circ K$	$t, ^\circ C$	C_p^0 кдж/(кмоль·град)	$\Gamma^0 - I_0^0$ кдж/кмоль	S^0 кдж/(кмоль·град)	$-(\Phi^0 - I_0^0)$ кдж/кмоль
		26	265	152	513
175	-98,15	26,544	3617,3	51,356	5369,9
		27	266	151	515
176	-97,15	26,571	3643,9	51,507	5421,4
		28	266	151	516
177	-96,15	26,699	3670,5	51,658	5473,0
		27	266	150	517
178	-95,15	26,626	3697,1	51,808	5524,7
		27	266	149	519
179	-94,15	26,653	3723,7	51,957	5576,6
		28	267	149	520
180	-93,15	26,681	3750,4	52,106	5628,6
		28	267	148	522
181	-92,15	26,709	3777,1	52,254	5680,8
		28	267	147	523
182	-91,15	26,737	3803,8	52,401	5733,1
		28	268	146	525
183	-90,15	26,765	3830,6	52,547	5785,6
		28	268	146	526
184	-89,15	26,793	3857,4	52,693	5838,2
		28	268	145	528
185	-88,15	26,821	3884,2	52,838	5891,0
		29	268	145	529
186	-87,15	26,850	3911,0	52,983	5943,9
		29	269	144	530
187	-86,15	26,879	3937,9	53,127	5996,9
		29	269	144	532
188	-85,15	26,908	3964,8	53,271	6050,1
		29	269	143	533
189	-84,15	26,937	3991,7	53,414	6103,4
		30	270	142	535
190	-83,15	26,967	4018,7	53,556	6156,9
		30	270	142	536
191	-82,15	26,997	4045,7	53,698	6210,5
		30	270	141	538
192	-81,15	27,027	4072,7	53,839	6264,3
		30	270	140	539
193	-80,15	27,057	4099,7	53,979	6318,2
		31	271	140	541
194	-79,15	27,088	4126,8	54,119	6372,3
		31	271	139	542
195	-78,15	27,119	4153,9	54,258	6426,5
		31	271	139	543
196	-77,15	27,150	4181,0	54,397	6480,8
		31	272	138	545
197	-76,15	27,181	4208,2	54,535	6535,3
		31	272	138	546
198	-75,15	27,212	4235,4	54,673	6589,9
		32	272	137	547
199	-74,15	27,244	4262,6	54,810	6644,6
		32	272	137	549
200	-73,15	27,276	4289,8	54,947	6699,5
		32	273	136	550
201	-72,15	27,308	4317,1	55,083	6754,5
		32	273	136	552
202	-71,15	27,340	4344,4	55,219	6809,7
		33	274	135	553
203	-70,15	27,373	4371,8	55,354	6865,0
		33	274	134	554
204	-69,15	27,406	4399,2	55,488	6920,4

$T, ^\circ K$	$t, ^\circ C$	$C_p,$ кДж/(кмоль·град)	$I^0 - I_0^0,$ кДж/кмоль	$S^0,$ кДж/(кмоль·град)	$-(\Phi^0 - I_0^0),$ кДж/кмоль
205	-68,15	27,439	4426,6	55,622	6975,9
206	-67,15	27,472	4454,1	55,756	7031,6
207	-66,15	27,506	4481,6	55,889	7087,4
208	-65,15	27,540	4509,1	56,022	7143,4
209	-64,15	27,574	4536,7	56,154	7199,5
210	-63,15	27,608	4564,3	56,286	7255,7
211	-62,15	27,642	4591,9	56,417	7312,1
212	-61,15	27,677	4619,5	56,548	7368,6
213	-60,15	27,712	4647,2	56,678	7425,2
214	-59,15	27,747	4674,9	56,808	7481,9
215	-58,15	27,782	4702,7	56,937	7538,8
216	-57,15	27,817	4730,5	57,066	7595,8
217	-56,15	27,853	4758,3	57,195	7652,9
218	-55,15	27,889	4786,2	57,323	7710,2
219	-54,15	27,925	4814,1	57,451	7767,6
220	-53,15	27,961	4842,0	57,578	7825,1
221	-52,15	27,997	4870,0	57,705	7882,7
222	-51,15	28,033	4898,0	57,831	7940,5
223	-50,15	28,070	4926,1	57,957	7998,4
224	-49,15	28,106	4954,2	58,083	8056,4
225	-48,15	28,143	4982,3	58,208	8114,5
226	-47,15	28,179	5010,5	58,333	8172,8
227	-46,15	28,216	5038,7	58,458	8231,2
228	-45,14	28,253	5066,9	58,582	8289,7
229	-44,15	28,290	5095,2	58,706	8348,3
230	-43,15	28,327	5123,5	58,829	8407,1
231	-42,15	28,364	5151,8	58,952	8466,0
232	-41,15	28,401	5180,2	59,074	8525,0
233	-40,15	28,437	5208,6	59,196	8584,1
234	-39,15	28,474	5237,1	59,318	8643,4
234,28	-38,87	28,484	5245,1	59,353	8660,1

табл. 9) уменьшается вблизи точки плавления. В этой области поведение линий C_p и C_v определяется в основном ангармонизмом колебаний решетки и эффектом образования вакансий. При температуре плавления оценки вклада ангармоничности в теплоемкость ртути составляют $0,5 \div 1\%$; при расчетах по различным работам [46, 47] совпадают с точностью до знака. Эффект образования дырок должен увеличивать кривизну. Кажется естественным, что в целом кривизна, по крайней мере изобарной теплоемкости, вблизи точки плавления должна увеличиваться. Этого, по-видимому, можно добиться, изменяя значения C_p из табл. 8 в пределах погрешности экспериментов Бьюзи и Джюка $\sim 0,1\%$.

Проведенный анализ показывает, что необходима постановка новых точных исследований свойств твердой ртути.

Желательно уточнить данные о теплоемкости α -фазы при $T = 10-30^\circ\text{K}$, исследовать теплоемкость β -фазы, определить коэффициент объемного расширения ртути при $T < 110^\circ\text{K}$, исследовать скорость звука в твердой ртути, поставить контрольные опыты с целью определения сжимаемости при $T \rightarrow 0$, точно определить (с погрешностью менее

$\pm 0,2\%$) изменение объема ртути при плавлении. Целесообразно исследовать рассеяние нейтронов в твердой ртути для определения спектра колебаний решетки.

Авторы продолжают работу по составлению таблиц свойств ртути и с благодарностью примут замечания по рассматриваемым вопросам.

Таблица 9

Термодинамические свойства твердой ртути (α -фаза) от 0°K до точки плавления при атмосферном давлении

$T, ^\circ\text{K}$	$V \cdot 10^3, \text{Å}^3/\text{г. моля}$	$\alpha_T \cdot 10^{11}, \text{Å}^2/\text{г.}$	$\alpha \cdot 10^{-5}, \text{град}^{-1}$	$C_v, \text{кДж}/(\text{к. моль} \cdot \text{град})$	$\alpha_S \cdot 10^{11}, \text{Å}^2/\text{г.}$
0	13,786	2,807	0	0	2,807
5	13,786	2,807	0,692	1,529	2,807
10	13,787	2,809	2,123	4,690	2,807
20	13,791	2,813	4,660	10,279	2,803
30	13,799	2,821	6,693	14,729	2,808
40	13,809	2,832	8,115	17,802	2,812
50	13,821	2,846	9,035	19,737	2,818
60	13,834	2,863	9,718	21,120	2,826
70	13,848	2,883	10,219	22,074	2,838
80	13,862	2,907	10,606	22,750	2,853
90	13,877	2,933	10,931	23,263	2,871
100	13,892	2,963	11,220	23,667	2,891
110	13,908	2,995	11,486	23,995	2,915
120	13,924	3,031	11,656	24,276	2,940
130	13,940	3,070	11,829	24,514	2,970
140	13,957	3,112	12,054	24,714	3,001
150	13,974	3,157	12,330	24,883	3,034
160	13,992	3,205	12,659	25,032	3,068
170	14,010	3,257	13,040	25,167	3,103
180	14,028	3,311	13,473	25,296	3,139
190	14,047	3,369	13,957	25,423	3,175
200	14,067	3,429	14,494	25,552	3,212
210	14,088	3,493	15,082	25,681	3,249
220	14,110	3,560	15,723	25,806	3,286
230	14,132	3,630	16,415	25,917	3,322
234,28	14,142	3,661	16,728	25,956	3,336

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Фокин Л. Р. Термодинамические свойства ртути до 1000°C и давления $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$. МЭИ, каф. ТОТ, 1963.

2. Вукалович М. П., Иванов А. И., Фокин Л. Р. Вязкость паров ртути до 800–1000°C. МЭИ, каф. ТОТ, 1965.
3. Gmelin—Handbuch. Syst.—Nr. 34, Quecksilber, 1960.
4. Barrett C. S. «Acta cryst.», 10, 58, 1957.
5. Atoji M., Schirber J. E., Swenson C. A. «J. Chem. Phys.», 31, 1628, 1959.
6. Schirber J. E., Swenson C. A. «Acta met.», 10, 11, 1962.
7. Swenson C. A., Schirber J. E. Proc. 7-th Intern. Conf. Low. Temperature Physics, 1960.
8. Slutsky L. J., Jelinek G. E. «J. Chem. Phys.», 40, 531, 1964.
9. Grüneisen E., Sckell O. «Ann. Physik», 19, 5, 378, 1934.
10. Properties of materials at low temperature. Phase I. A. Compendium. Ed. V. Johnson, Pergamon Press, 1961.
11. Busey R. H., Giauque W. F. «J. Amer Chem. Soc.», 75, 806, 1953.
12. Kammerling-Onnes H., Holst G. «Comun. Leiden», 142c, 1914.
13. Dewar J. «Proc. Roy. Soc.», A89, 158, 1914.
14. Barschall H. «Z. Elektrochem.», 17, 337, 1911.
15. Koref F. «Ann. Physik», 36, 4, 49, 1911.
16. Pollitzer F. «Z. Elektrochem.», 17, 5, 1911.
17. Pollitzer F. «Z. Elektrochem.», 19, 513, 1913.
18. Simon F. «Ann. Physik», 68, 241, 1922.
19. Simon F. «Z. Phys. Chem.», A107, 279, 1923.
20. Pickard G. L., Simon F. «Proc. Roy. Soc.», 61, 1, 1948.
21. Smith P. L., Wolcott N. M. «Phylos. Mag.», 1, 8, 854, 1956.
22. Carpenter L. G., Stoodley L. G., «Phylos. Mag.», 10, 7, 249, 1930.
23. Van der Hoeven B. J. C., Keesom P. H. «Phys. Rev.», 135A, 631, 1964.
24. Phillips N. E., Lambert M. N., Gardner W. R. «Revs. Mod. Phys.», 36, 131, 1964.
25. Кострюков В. Н., Стрелков П. Г. ЖФХ, 28, 1825, 1954.
26. Вукалович М. П., Фокин Л. Р., Яковлев А. Т. Термодинамические свойства твердой ртути от 0°К до температуры плавления. МЭИ, каф. ТОТ, 1966.
27. Montroll «J. Chem. Phys.», 10, 218, 1942; 11, 481, 1943.
28. Grayson-Smith, Stanley. «J. Chem. Phys.», 18, 236, 1950.
29. Kroll W. «Progress Theor. Phys.», 18, 236, 1950.
30. Misener A. D. «Proc. Roy. Soc.», A174, 262, 1940.
31. Кричевский Н. Р. Понятия и основы термодинамики. М., Госхимиздат, 1962.
32. Douglass T. B., Ball A. T., Ginnings D. C. «J. Res. Nat. Bur. Stand. U. S.», 46, 334, 1951.
33. Swenson C. A. «Phys. Rev.», 111, 82, 1958.
34. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. Пер. с англ. М.—Л., ОНТИ, 1935.
35. Bigg P. H. «Brit. J. Appl. Phys.», 15, 1111, 1964.
36. Bridgman P. W. «Proc. Am. Acad. Sci.», 47, 347, 1911/12.
37. Carpenter L. G., Oakley F. H. «Phylos. Mag.», 12, 7, 511, 1931.
38. Hill D. M. «Phys. Rev.», 48, 620, 1935.
39. Beattie J. A., Blaisdell B. E., Kaye J., Gerry H. T., Johnson C. A. «Proc. Amer. Acad. Sci.», 74, 341, 1941.
40. Pena M. D., McGlashan M. L. «Trans. Faraday Soc.», 55, 2018, 1959.
41. Babb S. E. «Revs. Mod. Phys.», 35, 400, 1963.
42. Grunmach L. «Z. Physik», 3, 134, 1902.
43. Sapper A., Biltz W. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 198, 184, 1931.
44. Grosse A. V. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 27, 773, 1965.
45. U. S. Nat. Bur. Stand. Monograph., 29, 1961.
46. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л., Физматгиз, 1963.
47. Foreman, Lidiard «Phylos. Mag.», 97, 1962.

Статья поступила 10 июня 1966 г.

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА В ГАЗООБРАЗНОМ ЭТИЛЕНЕ

Актуальность изучения термодинамических свойств этилена, широко используемого в промышленности органического синтеза, подчеркивается фактом внесения его в первоочередной список технически важных газов [1], по которым предполагается в ближайшее время создание скелетных таблиц термодинамических величин.

В настоящее время эксперимент является основным источником сведений о термодинамических свойствах веществ. Для получения исчерпывающих данных необходимо исследовать ряд свойств, доступных непосредственному измерению, в том числе и скорость распространения звука. Последние данные в совокупности с результатами термического эксперимента позволяют рассчитать значения теплоемкости [2, 3], значения второго вириального коэффициента исследуемых веществ [4, 5] и ряд других свойств [6].

Предлагаемая работа посвящена экспериментальному исследованию скорости распространения звука в этилене в наиболее трудной для аналитического описания околокритической области состояния.

В настоящее время в литературе содержатся данные о скорости распространения звука в газообразном этилене лишь на четырех изотермах: 280,16 и 291,86°K в интервале давлений 1—100 бар [7]; 298,16 и 323,16°K в интервале давлений 1—1000 бар [8]. В обеих работах результаты исследования представлены в графическом виде и в мелком масштабе, что затрудняет не только их использование для термодинамических расчетов, но и сопоставление с другими данными. Важнейшим результатом предшествующих работ является установление границ дисперсии скорости звука в этилене. В работе [9] показано, что в области отношений частоты звуковых колебаний к давлению ниже 8,5 Мгц/атм дисперсия звука в этилене не наблюдается. Этот вывод согласуется с результатами [8].

Наши исследования проведены в области отношения частоты к давлению от 0,69 до 0,0069 Мгц/атм, что дает основание считать полученные данные термодинамическими, т. е. не зависящими от частоты.

Экспериментальная установка представляет собой ультраакустический интерферометр с переменным расстоянием между отражателем и излучателем (рис. 1).

Как известно, принцип действия ультразвукового интерферометра заключается в измерении длины звуковой полуволны [4]. Определение длины полуволны сводится к измерению расстояния между двумя ближайшими состояниями стоячей волны, возникающими в газе при изменении расстояния между отражателем и излучателем. Возникновение стоя-

чей волны регистрируется по реакции генератора колебаний (по пику анодного тока).

Колебания частотой 690 кГц подводились к кварцу-излучателю 10 от генератора с кварцевой стабилизацией, в анодную цепь которого включен микроамперметр (50 мкА) для регистрации реакции (пика анодного тока). Частота измерялась электронно-счетным частотомером с погрешностью ± 1 гц.

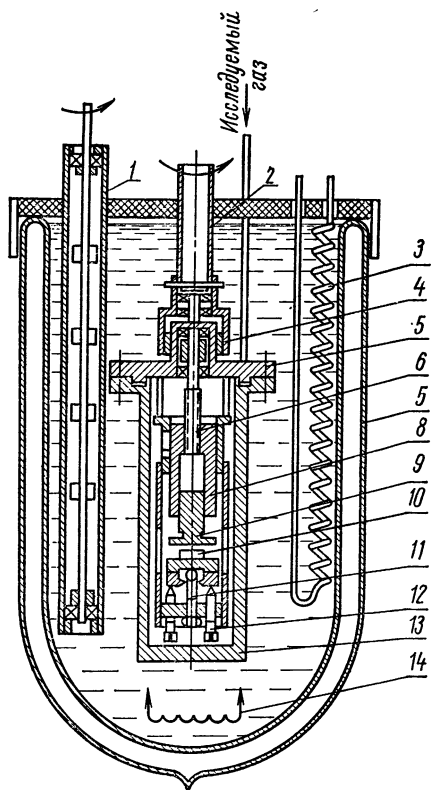


Рис. 1. Ультразвуковой интерферометр:

1—мешалка; 2—выходной вал редуктора; 3—змеевик; 4—магнитная муфта; 5—крышка интерферометра; 6—микрометрический винт; 7—сосуд Дьюара; 8—микрометрическая гайка; 9—отражатель; 10—кварцевый излучатель; 11—фиксирующий винт; 12—юстировочный винт; 13—корпус интерферометра; 14—нагреватель.

Необходимая параллельность поверхностей отражателя 9 и кварца-излучателя достигалась с помощью юстировочных винтов 12 и фиксировалась винтом 11. Вертикальное перемещение отражателя осуществлялось благодаря преобразованию вращательного движения микрометрического винта 6 в поступательное движение микрометрической гайки 8, на конце которой укреплен отражатель. Все детали интерферометра, за исключением подшипников, выполнены из нержавеющей стали.

С помощью бессальниковой магнитной муфты 4 [10] сообщалось движение микрометрическому винту от реверсивного электродвигателя с редуктором. Стрелка, укрепленная на выходном валу редуктора, позволяет проводить отсчет перемещения отражателя по лимбу с ценой деления 1,25 мкА.

Для термостатирования интерферометра использован сосуд Дьюара 7, в котором смонтирована мешалка 1, змеевик 3 и нагреватель 14. Температура поддерживалась автоматически с погрешностью $\pm 0,02$ град. Для измерения температуры применен платиновый термометр сопротивления; сопротивление его измерялось по потенциометрической схеме с помощью прибора УПЛ-60—2. Для измерения давле-

ния газа служил образцовый пружинный манометр класса 0,35.

Шаг микрометрического винта измеряли катетометром типа КМ-6 с объективом 140 мм после сборки и установки интерферометра в рабочем положении (со снятым корпусом 13).

С погрешностью ± 6 мкм измерялось перемещение отражателя за 39 оборотов микрометрического винта, шаг винта $0,5003 \pm 0,0002$ мм находили делением измеренного перемещения на число оборотов.

Длина звуковой полуволны определялась следующим образом. После включения электродвигателя регистрировали показание лимба в момент возникновения стоячей волны; второй отсчет выполняли после того, как отражатель переместится на расстояние 20 полуволн от первоначального отсчета. Измерение 20 полуволн позволяет исключить пог-

решность, вызванную некоторой неравномерностью вращения микрометрического винта, связанной с использованием магнитной муфты. Длину звуковой полуволны находили делением расстояния, пройденного отражателем, на число зафиксированных реакций генератора.

Скорость звука рассчитывали по формуле

$$c = \lambda f, \quad (1)$$

где λ — длина звуковой волны в исследуемом газе, м;

f — частота звуковых колебаний, *Гц*.

Исследуемый газ чистотой 99,7% перед заполнением интерферометра подвергался дополнительной очистке путем вымораживания при температуре твердой углекислоты.

Результаты экспериментального исследования скорости распространения звука в газообразном этилене представлены в табл. 1—3 и на рис. 2. Исследование проведено на шести изотермах в интервале давле-

Таблица 1
Экспериментальные значения скорости распространения звука
в газообразном этилене

<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек	<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек	бар	<i>c</i> , м/сек	<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек
При <i>T</i> = 273,16°K		52,0	268,1	79,8	275,0	40,2	322,4
		55,9	261,9	85,8	301,6	54,9	309,6
5,88	314,0	59,8	256,6	89,8	321,7	69,6	302,7
11,28	305,2	63,3	252,6	94,6	344,0	79,8	300,4
18,53	292,6	66,7	250,4	При <i>T</i> = 323,16°K		87,5	300,4
25,69	277,6	69,6	251,9			97,1	303,7
31,9	261,9	74,5	265,0	3,9	342,5	При <i>T</i> = 363,16°K	
35,3	251,4	81,7	302,9	52,9	290,6	3,04	359,6
39,62	237,1	91,2	356,4	62,2	285,0	20,6	348,9
40,0	236,5	При <i>T</i> = 309,36°K		71,6	280,3	27,8	345,5
При <i>T</i> = 303,16°K		25,9	305,9	77,3	279,3	27,8	345,5
1,96	334,3	37,3	292,2	83,3	280,5	45,1	334,6
15,7	315,5	48,0	280,3	91,0	313,0	64,7	323,7
30,4	296,3	60,3	265,6	При <i>T</i> = 343,16°K		81,5	318,3
39,7	284,1	69,6	258,8	3,92	349,8	98,4	319,3
47,4	274,0	74,5	260,6	24,5	334,3		
48,0	272,7	77,0	265,4				

Таблица 2
Сглаженные значения скорости распространения звука
в газообразном этилене

<i>T</i> , °K	<i>c</i> , м/сек, при давлении <i>p</i> , бар									
	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
270	319,8	305,0	287,3	263,6	—	—	—	—	—	—
280	325,2	311,1	295,0	274,5	249,5	—	—	—	—	—
290	330,5	317,1	302,3	284,4	266,3	244,8	—	—	—	—
300	335,4	322,8	309,4	293,9	279,4	265,3	249,7	—	—	—
310	340,0	328,4	316,3	303,1	290,4	278,4	267,2	260,3	274,5	322,0
320	344,0	333,8	323,0	311,9	300,6	290,1	281,2	276,5	274,0	305,4
330	348,2	339,2	329,6	320,0	310,3	301,1	293,2	288,5	287,0	300,5
340	352,1	344,3	336,0	327,7	319,4	311,2	303,9	299,1	297,3	298,2
350	355,7	349,0	342,1	334,6	327,7	320,2	313,7	308,6	306,4	305,3
360	359,2	353,6	347,4	341,2	335,3	329,2	323,3	317,4	315,4	314,0

ний от 1 до 95 бар. Экспериментальные данные сглаживались по изотермам и изобарам, разброс экспериментальных точек относительно сглаживаемой кривой не превышает в большинстве случаев $\pm 0,1\%$. Воспроизводимость опытных данных 0,05%.

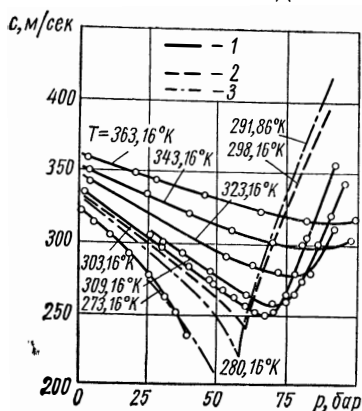


Рис. 2. Изотермы скорости распространения звука в газообразном этилене:

1—полученные в ходе исследования;
2—построенные по данным работы [7];
3—то же, [8].

Таблица 3
Минимумы скорости звука на изотермах

$T, ^\circ K$	$p, \text{ бар}$	$c, \text{ м/сек}$
290	58,1	228,5
300	66,5	246,1
310	74,1	262,3
320	80,3	276,4
330	84,8	285,0
340	88,2	297,3
350	91,1	306,0
360	94,7	318,0

Экспериментальные точки минимумов скорости звука, построенные в p, T -координатах, легли на кривую, являющуюся продолжением линии насыщения. Аналогичная картина наблюдалась также при исследовании CO_2 и других газов [4, 5].

Минимумы скорости звука на изотермах (см. табл. 3) определялись следующим образом: в p, T -координатах определялись значения давлений, соответствующих минимуму скорости звука на ровных изотермах.

Сопоставление данных рис. 2 с имеющимися в литературе [7, 8] было затруднено тем, что результаты работ [7, 8] были представлены на графике в малом масштабе. В связи с этим расхождение, равное 1—3% и вытекающее из рис. 2, следует считать вполне допустимым. Исключение представляет изотерма 280,16°K [7], которая не согласуется как с нашими данными, так и с данными работы [8].

Изменение скорости распространения звука при изменении температуры на 1° в интервале между изотермами 280,16 и 291,86°K при давлении 25 бар составляет около 1,6 м/сек [7], что намного превышает 0,86 м/сек — величину, получаемую по нашим данным и данным работы [8], а также обычно имеющие место изменения скорости звука в зависимости от температуры вдали от критической точки для большинства газов (исключая водород) [4]. Это обстоятельство позволяет считать упомянутую изотерму ошибочной.

Точность полученных в нашей работе данных рассчитана по формуле

$$\delta_c^* = \delta N + \delta S + \delta f + \delta A, \quad (2)$$

где δN — относительная погрешность измерения перемещения отражателя, равная $\pm 0,1\%$;

δS — относительная погрешность измерения шага микрометрического винта, равная $\pm 0,03\%$;

δf — относительная погрешность измерения частоты, составляющая $\pm 0,0002\%$;

δA — относительная погрешность отнесения.

Основной вклад в ошибку вносится погрешностью измерения перемещения отражателя, а в области минимумов скорости звука наибольшей становится ошибка отнесения, обусловленная погрешностью измерения давления газа.

Погрешность получения экспериментальных данных в области до 60 бар составляет $\pm 0,3\%$, выше 60 бар — $\pm 0,6\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев В. В., Сирота А. М., Горбунова Н. И. «Вестн. АН СССР», **9**, 90, 1965.
2. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
3. Оруджалиев Э. А. «Изв. вузов». Нефть и газ, **9**, 1960.
4. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем., изд. 2-е. М., ИИЛ, 1957.
5. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965, стр. 190.
6. Новиков И. И., Трелин Ю. С. «Теплоэнергетика», **2**, 78, 1962.
7. Parbrook H. D., Richardson E. G. «The Proceedings of the Physical Society, Section B.», **B65**, 437, 1952.
8. Abdel Aziz M. Hirsi, Noury Jack. «Compt. rend. Acad. Sci.», **244**, № 9, 1169, 1957.
9. Richards W. T. «Nature», **130**, 739, 1932.
10. Радовский И. С., В кн.: «Передовой научно-технический опыт», вып. **9**. ГОСИНТИ, 1962.

Статья поступила 23 мая 1966 г.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ БЕРЕЗАНСКОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Для ряда инженерных расчетов, связанных с транспортированием природных газов, требуются надежные данные об их термодинамических свойствах в широких интервалах температур и давлений.

В работах [1, 2] изложен метод составления уравнений состояния газовых смесей по уравнениям компонентов и функциям, учитывающим их взаимодействие. В этих работах обработаны и представлены аналитически имеющиеся в литературе многочисленные опытные данные о свойствах чистых газов и их смесей, что позволяет получить, не прибегая к дополнительным экспериментам, уравнение состояния газовой смеси конкретного состава и рассчитать не только термические, но и калорические величины с достаточной для инженерных расчетов точностью.

Газ Березанского месторождения Краснодарского края имеет следующий усредненный состав (в мольных долях): CH_4 —0,8878; C_2H_6 —0,0475; C_3H_8 —0,0056; $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ —0,0015; $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ +высшие—0,0129; N_2 —0,0060; CO_2 —0,0387.

Составленное уравнение состояния имеет вид:

$$pV = R \left[\alpha(\rho) + \beta(\rho) \cdot \frac{T}{100} + \gamma(\rho) \frac{10^4}{T^2} \right]. \quad (1)$$

$$\alpha(\rho) = -412,41\rho \cdot 10^{-1} + 1257,11\rho^2 \cdot 10^{-2} - 4986,45\rho^3 \times \\ \times 10^{-3} + 7183,01\rho^4 \cdot 10^{-4} - 2015,62\rho^5 \cdot 10^{-5} - 2131,44\rho^6 \cdot 10^{-6};$$

$$\beta(\rho) = 100 + 72,65\rho \cdot 10^{-1} - 152,50\rho^2 \cdot 10^{-2} + 615,48\rho^3 \cdot 10^{-3} - \\ - 783,49\rho^4 \cdot 10^{-4} + 104,16\rho^5 \cdot 10^{-5} + 338,47\rho^6 \cdot 10^{-6};$$

$$\gamma(\rho) = 142,0\rho \cdot 10^{-1} - 9277,3\rho^2 \cdot 10^{-2} + 48519,9\rho^3 \cdot 10^{-3} - \\ - 86449,9\rho^4 \cdot 10^{-4} + 45301,4\rho^5 \cdot 10^{-5} + 8666,3\rho^6 \cdot 10^{-6}.$$

pV измеряется в кдж/кмоль ; плотность ρ — в кмоль/м^3 ; газовая постоянная $R = 8,3143 \text{ кдж/(кмоль} \cdot \text{град)}$; молекулярный вес смеси $\mu = 18,807$.

В табл. 1 приведены удельные объемы, вычисленные при 10 значениях давлений в интервале температур от -20 до $+160^\circ\text{C}$. В табл. 2 для тех же значений температур и давлений даны значения энтальпии, вычисленные по выражению:

$$i = i_0 + R \left[\int_0^p \frac{\alpha(\rho)}{\rho} d\rho + \frac{3 \cdot 10^4}{T^2} \int_0^p \frac{\gamma(\rho)}{\rho} d\rho + \frac{pV}{R} - T \right], \quad (2)$$

полученному из уравнения состояния (1) и соответствующих дифференциальных соотношений. Аналогично получают выражения для определе-

ния любых других термодинамических величин (энтропий, теплоемкости и т. д.).

Таблица 1

Удельный объем березанского природного газа в зависимости от давления и температуры

p, бар	v, м ³ /кг, при t, °C									
	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160
1	1,11	1,20	1,29	1,38	1,47	1,56	1,65	1,74	1,83	1,91
2	0,555	0,600	0,645	0,689	0,734	0,779	0,823	0,868	0,912	0,957
5	0,219	0,238	0,256	0,274	0,292	0,310	0,328	0,346	0,364	0,382
10	0,107	0,117	0,126	0,135	0,145	0,154	0,163	0,172	0,181	0,191
20	0,0506	0,0560	0,0611	0,0662	0,0711	0,0759	0,0806	0,0853	0,0901	0,0947
30	0,0319	0,0358	0,0395	0,0431	0,0465	0,0499	0,0532	0,0564	0,0597	0,0629
40	0,0227	0,0258	0,0288	0,0316	0,0343	0,0369	0,0395	0,0420	0,0445	0,0469
60	0,0139	0,0162	0,0183	0,0203	0,0222	0,0241	0,0259	0,0276	0,0294	0,0311
80	0,00879	0,0113	0,0131	0,0148	0,0163	0,0177	0,0191	0,0205	0,0219	0,0232
100	0,00722	0,00824	0,00993	0,0114	0,0128	0,0140	0,0152	0,0163	0,0174	0,0185

Таблица 2

Энтальпия березанского природного газа в зависимости от давления и температуры

p, бар	i, кДж/кг, при t, °C									
	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160
1	460,0	493,9	538,8	579,5	621,4	664,3	708,4	753,9	800,2	848,5
2	458,8	497,7	537,7	578,5	620,5	663,5	707,6	753,3	799,5	848,2
5	454,8	494,0	534,3	575,7	617,8	661,0	705,3	751,2	797,8	846,5
10	447,3	487,6	528,6	570,5	613,2	656,8	701,6	747,5	794,7	843,6
20	429,5	473,0	516,1	559,5	603,5	648,3	693,9	740,5	788,0	837,5
30	410,2	457,0	502,8	548,2	593,3	639,3	686,0	733,5	781,6	831,8
40	391,2	440,9	489,0	536,7	583,3	630,5	678,0	726,3	775,3	825,8
60	355,5	411,5	463,9	514,3	564,0	613,5	662,8	712,5	762,8	819,5
80	309,3	382,0	440,7	494,3	546,5	597,5	648,5	700,0	751,5	804,3
100	285,3	347,3	414,8	474,5	529,5	582,9	635,4	688,3	740,5	794,7

Необходимые значения энтальпии i_0 при идеально-газовом состоянии и различных температурах вычисляли на основании выражения, составленного с учетом содержания компонентов в березанском газе в соответствии с [5]:

$$c_{p_0} [\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})] = 2,1458 - 0,44239 \frac{T}{100} + 0,17066 \left(\frac{T}{100} \right)^2 - 0,01222 \left(\frac{T}{100} \right)^3. \quad (3)$$

Исследования, проведенные одним из авторов настоящей работы и изложенные частично в работе [3], показали, что описанный метод гарантирует определение термических свойств природных газов с погреш-

ностью до $\pm 0,4\%$ при давлении до 100 бар и в пределах $\pm 1\%$ при давлении до 300 бар. Это дает основание утверждать, что погрешности определения значений, приведенных в табл. 1 и 2, также не выйдут за указанные пределы.

В заключение отметим, что для газа березанского месторождения рассчитаны более подробные таблицы p , V , t , i , s и составлены в удобном масштабе диаграммы состояния энтальпия — давление в интервале температур от -50 до $+200^\circ\text{C}$ при давлении от 0,4 до 120 бар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Загорученко В. А. «Нефть и газ», 1964, № 4; 1965, № 2.
2. Загорученко В. А. «Теплофизика высоких температур», 1965, № 2.
3. Загорученко В. А. Исследование термодинамических свойств и составление диаграмм состояния природных газов применительно к задачам компрессорного машиностроения. Автореф. докт. дисс. Баку, 1965.
4. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н. Термодинамические свойства газов. М., Машгиз, 1953.
5. Вассерман А. А. и Загорученко В. А. «Нефть и газ», 1961, № 4.

Статья поступила 15 июня 1966 г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПОРНЫХ ТОЧЕК
ПОДОБИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Как показано в работах [1], использование термодинамического подобия на базе новой опорной точки является перспективным для расчета термодинамических свойств смесей. В этих работах изложен принцип выбора опорных точек подобия и способ определения их параметров по экспериментальным p , v , T -данным. Задача настоящего исследования заключается в том, чтобы на основе теоретических соображений установить закономерности, связывающие параметры опорных точек смесей с параметрами опорных точек компонентов и составом смеси.

Условия подобия смеси и ее компонентов рассмотрены в работе [2] и сводятся к следующему. Смесь постоянного состава рассматривается как гипотетическое чистое вещество, энергия взаимодействия молекул которого, как и компонентов смеси, описывается двухпараметрической потенциальной функцией вида

$$U(r) = \varepsilon f(\sigma/r). \quad (1)$$

Как известно [3], потенциальные параметры двухпараметрических функций взаимодействия однозначно определяются через координаты опорных точек подобия

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &\sim T_0 \\ \sigma^3 &\sim V_0 \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

В соответственных состояниях термодинамически подобных газов совпадают значения безразмерных комплексов одного наименования. Для опорных точек подобия газов, подчиняющихся потенциальной функции (1), это выражается в следующей записи соотношений (2)

$$\left. \begin{aligned} \frac{T_0}{\varepsilon/k} &= \text{idem} \\ \frac{V_0}{\sigma^3} &= \text{idem} \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

В смеси реальных газов взаимодействуют однородные молекулы индивидуальных веществ и разнородные молекулы компонентов смеси. Условия, определяющие подобие смеси и ее компонентов, могут быть распространены на взаимодействие разнородных молекул. При этом достаточно допустить существование некоторого условного газа, энергия взаимодействия молекул которого равна энергии взаимодействия разнородных молекул бинарной смеси и описывается потенциальной

функцией (1). Это положение было обосновано Гуггенхеймом [4], который показал, что значения второго вириального коэффициента B_{12} , характеризующего парные взаимодействия разнородных молекул, рассчитанные по потенциальной функции Леннарда-Джонса (6—12), обнаруживают хорошее совпадение с опытными значениями; величины B_{12} с высокой точностью подчиняются обобщенной температурной зависимости

$$\frac{B}{V_0} = f\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (4)$$

Это дает основание предположить, что условный газ 1—2 термодинамически подобен бинарной смеси и ее компонентам, и записать выражение (3) для бинарной смеси в развернутой форме:

$$\frac{T_0}{\varepsilon/k} = \frac{T_{01}}{\varepsilon_1/k} = \frac{T_{02}}{\varepsilon_2/k} = \frac{T_{012}}{\varepsilon_{12}/k}, \quad (5)$$

$$\frac{V_0}{\sigma^3} = \frac{V_{01}}{\sigma_1^3} = \frac{V_{02}}{\sigma_2^3} = \frac{V_{012}}{\sigma_{12}^3}, \quad (6)$$

где величины без индекса относятся к смеси с индексами «1» и «2» и к компонентам, а с индексом «1—2» — к взаимодействию разнородных молекул.

В работе [5], посвященной применению статистической термодинамики для исследования свойств смесей, обоснованы, в частности, следующие выражения, связывающие потенциальные параметры смесей с потенциальными параметрами компонентов:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \\ \sigma &= \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij} \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Из уравнений (7), учитывая выражения (5) и (6), получим расчетные формулы для параметров опорных точек смесей

$$T_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{0ij}, \quad (8)$$

$$V_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{0ij}. \quad (9)$$

Для бинарной смеси выражения (8) и (9) имеют вид

$$T_0 = x_1^2 T_{01} + x_2^2 T_{02} + 2x_1 x_2 T_{012}, \quad (8a)$$

$$V_0 = x_1^2 V_{01} + x_2^2 V_{02} + 2x_1 x_2 V_{012}. \quad (9a)$$

По смыслу равенств (8a) и (9a) величины T_{012} и V_{012} , входящие в них, не зависят от состава.

Использование реальных точек, расположенных на поверхности состояния смеси, в качестве опорных позволяет проверить достоверность полученных на основе теоретических соображений зависимостей (8) и (9). Поэтому на основании опытных данных для ряда смесей и их компонентов выделялись кривые Бойля и табулировались в координатах $Z - T$ и $Z - V$ при одинаковых значениях Z . С помощью полученных таблиц определялись значения T_{012} и V_{012} при $Z = \text{idem}$, входящие в выражения (8a) и (9a). При этом было найдено, что величины T_{012} и V_{012} не обнаруживают какой-либо зависимости от состава смеси, что подтверждает полученные ранее соотношения (8a) и (9a). Разброс выделенных зна-

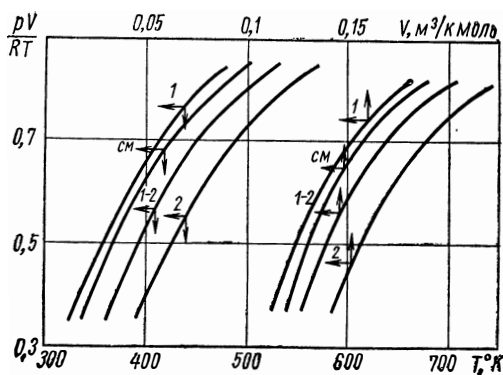
чений T_{012} и V_{012} , наблюдаемый для $Z_0 = 0,7$ в табл. 1, объясняется точностью определения каждой из этих величин*. Для других значений Z характер зависимостей T_{012} и V_{012} от состава такой же.

Таблица 1

Значения T_{012} и V_{012} , выделенные из опытных данных о кривых Бойля для смесей $Z_0 = 0,7$

Смесь	Мольное содержание переносимого компонента	T_{012} , °К	V_{012} , м ³ /кмоль	Смесь	Мольное содержание переносимого компонента	T_{012} , °К	V_{012} , м ³ /кмоль
CH ₄ —nC ₄ H ₁₀	0,396	462,0	0,1835	C ₂ H ₆ —C ₃ H ₆	0,1821	453,9	0,1693
	0,5044	459,8	0,1875		0,4958	451,6	0,1689
	0,6002	461,3	0,1846		0,8249	453,8	0,1715
	0,7490	457,0	0,1812				
N ₂ —C ₂ H ₆	0,2733	293,0	0,1242	CH ₄ —iC ₄ H ₁₀	0,1600	430,8	0,1892
	0,5244	289,6	0,1297		0,2771	435,4	0,1875
nC ₄ H ₁₀ —CO ₂	0,1694	464,0	0,1705		0,4681	436,2	0,1892
	0,3334	465,0	0,1742		0,7101	436,0	0,1831
	0,4984	455,0	0,1754	C ₃ H ₈ —CO ₂	0,2064	414,7	0,1486
	0,6741	466,0	0,1739		0,4116	413,0	0,1473
C ₂ H ₆ —CO ₂	0,1777	372,1	0,1250		0,6983	415,2	0,1464
	0,6703	369,4	0,1233		0,8038	417,0	0,1467
	0,828	373,2	0,1280				

Исследование зависимости T_{012} и V_{012} от Z показало, что кривые $Z—T_{012}$ и $Z—V_{012}$ имеют характер, аналогичный кривым Бойля реальных газов. На рисунке приведены кривые Бойля для смеси этан-пропилен ($x_{ЭТ} = 0,8249$), кривые Бойля для компонентов смеси и кривые $Z—T_{012}$ и $Z—V_{012}$ взаимодействия молекул этана и пропилена. Независимость от состава величин T_{012} и V_{012} , а также характер кривых $Z—T_{012}$ и $Z—V_{012}$ показывают, что величины T_{012} и V_{012} , входящие в



Кривые Бойля для смеси этан-пропилен и ее компонентов:

1—этана; 2—пропилена; см—для смеси ($x_{ЭТ} = 0,8249$);
1-2—для взаимодействия разнородных молекул.

* На погрешность выделения T_{012} и V_{012} значительное влияние оказывает несогласованность по составам опытных данных для смесей. Возможная ошибка для T_{012} оценивается нами равной 1,5%, а для V_{012} — равной 2—3%.

расчетные выражения (8а) и (9а), зависят только от свойств молекул компонентов бинарной смеси. Вследствие этого выражения для многокомпонентных смесей (8), (9) должны содержать соответствующие значения T_{0ij} и V_{0ij} для каждой пары компонентов смеси, не зависящие от состава.

Таким образом, для вычисления опорных параметров многокомпонентных смесей необходимо знать свойства чистых компонентов и располагать данными для бинарных смесей. Накопленный экспериментальный материал по бинарным смесям позволяет решить поставленную задачу для большинства технически важных смесей: природных и попутных газов, газов пиролиза и т. д.

Для упрощенных расчетов и в случае отсутствия опытных данных о свойствах бинарных смесей можно использовать имеющийся экспериментальный материал с целью получения ряда обобщений, позволяющих определить величины T_{012} и V_{012} без опытных данных.

Для простых неполярных молекул потенциальные параметры функции взаимодействия разнородных молекул вычисляются по выражениям [3]:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \quad (10)$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (11)$$

откуда для T_{012} и V_{012} получим

$$T_{012} = \sqrt{T_{01} T_{02}}, \quad (12)$$

$$V_{012} = \frac{1}{8} \left(\sqrt[3]{V_{01}} + \sqrt[3]{V_{02}} \right)^3. \quad (13)$$

Проверка выражений (12) и (13) на основании опытных данных о кривых Бойля для бинарных смесей показала, что формула (13) справедлива для всех исследований смесей с точностью определения V_{012} по экспериментальным данным. Смеси двухатомных и инертных газов хорошо удовлетворяют условию (12). Для большинства других смесей, не строго подчиняющихся потенциальной функции (1), ε_{12} и T_{012} определяются из выражений:

$$\varepsilon_{12} = \xi \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \quad (14)$$

$$T_{012} = \xi \sqrt{T_{01} T_{02}}. \quad (15)$$

Необходимость учета отклонений действительных значений ε_{12} от получаемых по формуле (10) отмечается в работе [6], где величина ξ определялась из условия лучшего соответствия опытным значением второго вириального коэффициента.

В настоящей работе величина ξ вычислялась на основании опытных данных по кривым Бойля для бинарных смесей. При этом учитывалось, что потенциальные параметры, приведенные в литературе [3, 7], существенно различаются между собой, так как зависят от способа их определения и точности исходного экспериментального материала. В силу этой величины ξ определялась из соотношения (15).

Проверка по опытным данным показала, что коэффициент ξ не зависит от выбора опорной точки и является постоянным для каждой смеси. Для бинарных смесей, содержащих CO_2 и углеводородные газы, с погрешностью 1% может быть принято среднее значение коэффициента

$\xi_{\text{ср}} = 0,92$. Для смесей углеводородов, в состав которых входят молекулы, начиная от C_4 и выше, с той же точностью можно принять $\xi_{\text{ср}} = 1,14$; для смесей углеводородных газов, не содержащих больших молекул, $\xi_{\text{ср}} = 1,11$.

Обоснованность предлагаемой методики определения параметров опорных точек подтверждается результатами расчета второго вириального коэффициента B_{12} . По вычисленным из выражений (13) и (15) V_{012} и T_{012} были определены σ_{12} и ϵ_{12} , которые использовались для вычисления B_{12} по потенциалу Леннарда-Джонса (6—12) [3]. Сопоставление расчетных значений B_{12} с величинами, полученными на основании данных о сжимаемости [8], представлено в табл. 2, из которой видно, что для большинства температур расхождения лежат в пределах погрешности определения B_{12} .

Таблица 2
Сопоставление расчетных значений B_{12} с опытными [8]

CH_4-CO_2			$CH_4-C_2H_6$			$C_2H_6-CO_2$		
$T, ^\circ K$	$B_{12\text{оп}}$ см ³ /моль	$B_{12\text{расч}}$ см ³ /моль	$T, ^\circ K$	$B_{12\text{оп}}$ см ³ /моль	$B_{12\text{расч}}$ см ³ /моль	$T, ^\circ K$	$B_{12\text{оп}}$ см ³ /моль	$B_{12\text{расч}}$ см ³ /моль
310,9	63,2	56,0	294,2	112	111,5	310,9	103,9	106,1
344,2	48,2	45,6	310,9	103	100,2	344,2	87,5	86,5
377,6	36,6	34,2	327,6	93,9	91,5	377,6	73,3	71,5
410,9	27,4	26,3	344,2	85,6	84,0	410,9	60,4	57,3
444,2	19,8	19,1	360,9	77,6	75,0	444,2	48,2	47,2
477,6	13,6	13,1	377,6	70,8	67,2	477,6	37,0	38,5
510,9	8,4	8,2	394,2	65,4	61,8	510,9	26,6	29,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Казавчинский Я. З. ДАН СССР, **161**, 1127, 1965; ИФЖ, **9**, № 3, 1965.
2. Rowlinson I. Liquid and Liquids Mixtures. London, 1959.
3. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
4. Guggenheim I. Mixtures. Oxford, 1952.
5. Longuet-Higgins H. C. «Proc. Roy. Soc.», **A205**, 247, 1951.
6. Leland T. W., Mueller W. H., Kobayashi R. «Amer. Inst. Chem. Eng. Journal», **7**, 535, 1961.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. Заалишвили Ш. Д. ЖФХ, **30**, 1891, 1956.

Статья поступила 4 июля 1966 г.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕНЕДИКТА — ВЕББА — РУБИНА ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО БУТИЛЕНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 40 бар

Для расчета оборудования и технологических процессов, в которых используется бутилен (как правило, в смеси с другими углеводородами и водородом), необходимо знать зависимость плотности от давления и температуры газообразного бутилена и его смесей с другими веществами. Необходимы также сведения об энтальпии и энтропии чистого бутилена и его смесей.

Экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, весьма ограничены. В справочнике [1], где собраны литературные данные о теплофизических свойствах бутилена, приводится одна экспериментальная точка при температуре ниже критической и одна сверхкритическая изотерма для коэффициента сжимаемости, указаны критические параметры, зависимость давления насыщенного пара от температуры, а также энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость в идеально-газовом состоянии в интервале температур 0—1500°K.

В связи с этим была поставлена задача получения уравнения состояния для бутилена и расчета плотности, энтальпии и энтропии. Вначале рассматривалась возможность применения модифицированного закона соответственных состояний для определения термических свойств. При этом проводились расчеты для н-бутана (углеводорода парафинового ряда), молекула которого и термодинамические свойства во многом подобны бутилену, что легко установить при анализе величин, приведенных в работах [1, 2]. Экспериментальные данные о теплофизических свойствах н-бутана представлены в более широком диапазоне изменения параметров, и это позволяет оценить возможность использования рассматриваемого метода.

Модифицированный закон соответственных состояний [2—4] позволяет представить фактор сжимаемости $Z = \frac{pv}{RT}$ как функцию приведенной температуры $\tau = T/T_{кр}$, приведенного давления $\pi = p/p_{кр}$ и некоторого параметра (ω — «фактора эксцентричности» [4] или $Z_{кр}$ — сжимаемости в критической точке [2]), характерного для данного вещества и связанного с размерами и формой его молекул:

$$Z = Z(\pi, \tau, Z_{кр} \text{ или } \omega).$$

Расчет, проведенный для н-бутана при давлениях до 40 бар, т. е. до $\pi \approx 1$, показал, что максимальная ошибка вычисления Z по таблицам функции $Z = Z(\pi, \tau, Z_{кр})$ [2] по сравнению с экспериментом [1] составляет 1,5% при средней ошибке 0,5%. Ошибка оказывается максимальной

вблизи критической точки и в некоторых точках вблизи линии насыщения. При снижении давления и повышении температуры ошибка быстро уменьшается до 0,2—0,3%. Мы предполагаем, что сжимаемость бутилена определяется по этим же таблицам с такой же погрешностью. И действительно, в имеющихся экспериментальных точках погрешность определения сжимаемости равна:

$$\varepsilon_Z = \frac{Z_{\text{табл}} - Z_{\text{эксп}}}{Z_{\text{эксп}}} \cdot 100\%,$$

$$\varepsilon_Z (\pi = 1,01, \tau = 1,06) = -0,47\%,$$

$$\varepsilon_Z (\pi = 0,504, \tau = 1,06) = -0,05\%,$$

$$\varepsilon_Z (\pi = 0,504, \tau = 0,979) = 0,13\%.$$

В скобках даны приведенные давления и температуры экспериментальных точек [1].

Недостатком такого представления p , v , T -зависимости является отсутствие аналитической зависимости, что не позволяет проводить надежную интерполяцию, затрудняет использование вычислительных машин для расчета и существенно снижает точность расчета смесей.

Все эти трудности устраняются при использовании уравнения состояния. Мы воспользовались уравнением состояния Бенедикта—Вебба—Рубина (Б—В—Р) [5—7], которое нашло широкое применение для описания равновесных свойств ряда углеводородов и их смесей:

$$p = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 +$$

$$+ \frac{C}{T^2} \rho^3(1 + \gamma\rho^2) e^{-\gamma\rho^2},$$

где p — давление, бар;

T — температура, °К;

ρ — плотность, кмоль/м³;

$R = 0,08314 \text{ м}^3 \cdot \text{бар}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$ — универсальная газовая постоянная.

Почти полное отсутствие экспериментальных данных не позволило получить коэффициенты уравнения обычными методами, применяемыми для других углеводородов [7, 8]. Предварительно определяя коэффициенты этого уравнения для бутилена, мы использовали ранее высказанные идеи [9] о корреляции коэффициентов уравнения состояния Б—В—Р для гомологического ряда n -парафинов по числу углеродных атомов в молекуле n -парафина.

Мы предположили существование такой же корреляции и для n -олефинов. Используя коэффициенты уравнения Б—В—Р для этилена и пропилена [6—7], мы провели линейную экстраполяцию соответствующих дробных степеней коэффициентов уравнения [9] до бутилена. Полученные при этом коэффициенты привели к отклонению рассчитанного давления от экспериментального в имеющихся экспериментальных точках на несколько процентов. В дальнейшем эти коэффициенты были уточнены по критической точке, имеющимся экспериментальным данным о коэффициенте сжимаемости и закону соответственных состояний. Это уточнение было необходимо потому, что в начале гомологического ряда n -олефинов, как ряда n -парафинов, изменение термодинамических свойств с изменением структуры молекулы не происходит достаточно плавно.

В результате погрешности описания экспериментальных данных уравнением Б—В—Р при температурах и плотностях, одинаковых в эксперименте и в уравнении, составят

$$\begin{aligned} \varepsilon_Z (\pi = 1, \tau = 1) &= -0,40\%; \quad \varepsilon_Z (\pi = 1,01, \tau = 1,06) = -0,76\%; \\ \varepsilon_Z (\pi = 0,504, \tau = 1,06) &= -0,20\%; \quad \varepsilon_Z (\pi = 0,504, \tau = 0,979) = 0,22\%. \end{aligned}$$

Сравнительный расчет показал, что результаты, полученные из уравнения Б—В—Р и закона соответственных состояний, совпадают в пределах ошибки описания законом соответственных состояний экспериментальных данных.

Окончательно уравнение для бутилена имеет вид

$$\begin{aligned} p &= 0,08314 T \rho + (0,009977 T - 9,646 - \frac{83,09 \cdot 10^4}{T^2}) \rho^2 + \\ &+ (0,002794 T - 1,804) \rho^3 + 0,002616 \rho^6 + \frac{27,89 \cdot 10^4}{T^2} \rho^3 (1 + \\ &+ 0,0295 \rho^2) e^{-0,0295 \rho^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Располагая уравнением состояния (1), можно рассчитать энтропию и энтальпию газообразного бутилена при заданных T и ρ и при давлении до 40 бар по формулам:

$$\begin{aligned} S &= S^0(T) + 10^2 \left[-0,08314 \ln 0,08314 T \rho - \left(0,009977 + \frac{1,6618 \cdot 10^6}{T^2} \right) \rho - \right. \\ &- 0,001397 \rho^2 + \frac{0,5578 \cdot 10^6}{T^3} \rho^2 \left(\frac{1 - e^{-0,0295 \rho^2}}{0,0295 \rho^2} - 0,5 e^{-0,0295 \rho^2} \right) \left. \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} I &= I^0(T) + 10^2 \left[\left(0,009977 T - 19,29 - \frac{332,4 \cdot 10^4}{T^2} \right) \rho + \right. \\ &+ (0,002794 - 2,706) \rho^2 + 3,139 \cdot 10^{-3} \rho^5 + \frac{27,89 \cdot 10^4}{T^2} \rho^2 \left(3 \frac{1 - e^{-0,0295 \rho^2}}{0,0295 \rho^2} - \right. \\ &\left. \left. - 0,5 e^{-0,0295 \rho^2} + 0,0295 e^{-0,0295 \rho^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

в которых размерность S — кдж/(кмоль · град), I — кдж/(кмоль).

Погрешность расчета величин по выражениям (2) и (3) не будет превышать допустимые пределы, поскольку основной вклад вносят температурные функции $S^0(T)$ и $I^0(T)$ в идеально-газовом состоянии, которые определены с достаточной степенью точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
2. Lydersen A. L., Greenkorn R. A., Hougen O. A. Generalized thermodynamic properties of pure fluids. Madison, Wisconsin, 1955.
3. Клименко А. П. Разделение природных углеводородных газов. Киев, «Техника», 1964.
4. Pitzer K. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 77, 3427, 1955.
5. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч. и Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
6. Фазовые равновесия легких углеводородов. Сб. статей М., Гостоптехиздат, 1958.
7. Benedict M., Webb G. B. and Rubin L. C. «J. Chem. Phys.», 8, 334, 1940; «Chem. Eng. Prog.», 47, 419, 1951.
8. Orfell I. B., Pings C. I., Sage B. H. Equations of state for hydrocarbons. New York, 1959.
9. Лабинюв С. Д., Бойко Н. В., Болотин Н. К. О возможности корреляции констант уравнения состояния для n -парафинов. В сб.: «Теплофизические свойства веществ». Киев, «Наукова думка», 1966.

Статья поступила 21 июня 1966 г.

**ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ
МОНОСИЛАНА И МЕТАНА (АНАЛИЗ, РАСЧЕТ
И СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ)**

Галоидозамещенные, точнее хлор-, бром- и иодозамещенные, моносилана представляют собой весьма интересную с теоретической и практической точек зрения группу соединений, многие из которых участвуют в различных процессах производства кремния высокой чистоты.

При расчетах процессов разделения (ректификации, экстракции и пр.) необходимо пользоваться достоверными значениями ряда термодинамических свойств и свойств, определяющих характеристики тепло- и массообмена (так называемых теплофизических свойств и характеристик). К сожалению, значения многих теплофизических свойств большинства галоидозамещенных моносилана неизвестны. Попытка в какой-то степени заполнить этот пробел и является основной задачей настоящей работы. В ней методы сравнительного расчета [1] применены для выработки критерия достоверности как экспериментальных данных, так и данных, полученных расчетом по разнообразным эмпирическим уравнениям. Тем самым попутно решается вопрос, можно ли прилагать к расчету свойств выбранного класса веществ те или иные эмпирические формулы.

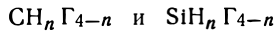
На всех этапах работы проводится сопоставление свойств веществ в ряду галоидозамещенных моносилана с их аналогами в ряду галоидозамещенных метана (в так называемом опорном ряду). Выбор галоидозамещенных метана в качестве опорного ряда вызван тем, что соединения этого ряда аналогичны по большинству свойств ряду галоидозамещенных моносилана. Кроме того, в литературе имеются достаточно полные и достоверные данные о большинстве теплофизических свойств хлор-, бром- и иодозамещенных метана.

Расчет критической температуры. Критические константы (температура, давление и плотность) являются одними из фундаментальных свойств вещества. В табл. 1 приведена сводка значений критических параметров соединений изучаемых рядов.

При выборе наиболее надежных величин определяющими являлись дата исследования, надежность применяемой методики и тщательность ее проведения. В отдельных случаях использовались рекомендованные данные наиболее авторитетных, с нашей точки зрения, справочных руководств [39, 40].

Необходимо отметить, что данные о критических параметрах веществ рядов $\text{СН}_n\text{Г}_{4-n}$ достаточно надежны, в то время как для рядов $\text{SiH}_n\text{Г}_{4-n}$ достаточно надежные данные (см. табл. 1) имеются лишь для некоторых соединений. Что касается самого моносилана, то данные о

Критические константы соединений рядов



Соединение	$T_{\text{кр}},$ °К	Литература	$V_{\text{кр}},$ см ³ /моль	Литература	$P_{\text{кр}},$ атм	Литература
Метан	197,4	[2]	110,0	[3]	46,8	[2]
	199,7	[3]	99,2	[4]	56,8	[3]
	173,6	[5]	99,0	[6]	50,0	[5]
	191,3	[7]	110,0	[8]	54,9	[7]
	190,30	[9]	—	—	45,6	[9]
	191,0	[4]	—	—	45,79	[4]
	190,6	[6]	—	—	—	—
	191,0	[10]	—	—	—	—
Рекомендуемые значения						
	191,0	—	99,0	—	45,8	—
Монохлор- метан	414,6	[11]	142,6	[8]	65,9	[12]
	416,1	[12]	136,4	[13]	65,93	[14]
	414,6	[15]	142,5	[14]	65,85	[16]
	416,1	[13]	—	—	—	—
	416,2	[14]	—	—	—	—
	416,3	[16]	—	—	—	—
Рекомендуемые значения						
	416,1	—	143,0	—	65,9	—
Дихлор- метан	510,6	[11]	—	—	—	—
	518,1	[12]	—	—	60,9	[12]
	488,8	[17]	—	—	59,97	[18]
	512,1	[19]	—	—	—	—
	510,1	[20]	—	—	—	—
Рекомендуемые значения						
	510	—	—	—	60,0	—
Трихлор- метан	536,0	[12]	—	—	—	—
	536,5	[11]	—	—	53,8	[12]
	535,6	[21]	240	[21]	53,8	[22]
	536,0	[22]	—	—	54,0	[23]
Рекомендуемые значения						
	536,5	—	240	—	54,0	—

Соединение	$T_{кр},$ °К	Литература	$V_{кр},$ см ³ /моль	Литература	$P_{кр},$ атм	Литература
Тетрахлор- метан	555,7	[11]	—	—	—	—
	556,3	[24]	276	[25]	44,97	[24]
	551,0	[26]	—	—	—	—
	558,3	[25]	—	—	—	—
	555,6	[27]	—	—	—	—
	557,9	[28]	—	—	—	—
	556,3	[29]	—	—	—	—
Рекомендуемые значения						
	556,2	—	276	—	45,0	—
Моносилан	(269,6)	[30]	(104)	[31]	(48,0)	[32]
Тетрахлор- силан	509,0	[31]	291	[31]	36,8	[31]
	512,5	[33]	—	—	37,0	[33]
	503,1	[34]	—	—	—	—
	506	[35]	—	—	—	—
	494,0	[36]	—	—	—	—
	486,8	[37]	—	—	—	—
	483,5	[38]	—	—	—	—
Рекомендуемые значения						
	506,0	—	291	—	37,0	—
Монобром- метан	465,0	[31]	148,0	[31]	68,5	[31]
Тетрабром- метан	712	[31]	350,0	[31]	42,1	[31]
Тетрабром- силан	656	[33]	—	—	—	—
Моноид- метан	528	[31]	171,0	[31]	66,3	[31]

его критических параметрах весьма ненадежны, так как получены на недостаточно чистых препаратах.

К настоящему времени предложено много уравнений, позволяющих рассчитать $T_{кр}$ как функцию других свойств вещества. Таковы, например:

уравнение Гульберга [41]

$$T_{кр} = 1,55 T_{н.т.к}; \quad (1)$$

уравнение Прюдома [42—44]

$$T_{кр} = T_{н.т.к}' + T_{пл}; \quad (2)$$

уравнения Мейсснера [45]

$$T_{кр} = 1,7T_{н.т.к} - 2 \quad \text{для } T_{н.т.к} \leq 250^\circ\text{K}; \quad (3)$$

$$T_{кр} = 1,41T_{н.т.к} + 66 \quad \text{для } T_{н.т.к} \geq 250^\circ\text{K}; \quad (4)$$

уравнение Гейтса—Тодоса [46]

$$T_{кр} = 1,4732 T_{н.т.к}^{1,0313}; \quad (5)$$

уравнение Герцога [47]

$$T_{кр}/T_{н.т.к} = a - b \lg P; \quad (6)$$

несколько зависимостей приведено в работе [48]:

$$T_{кр}/T_{н.т.к} = 10^{a/\sqrt{M}}; \quad (7)$$

$$T_{кр}/T_{н.т.к} = 2P/V_{кр}; \quad (8)$$

$$T_{н.т.к} = 1,08 T_{кр} - T_{пл}; \quad (9)$$

$$T_{пл}(T_{кр} - T_{пл}) = a T_{н.т.к} (T_{кр} - T_{н.т.к}); \quad (10)$$

$$T_{кр} = 1,027 \cdot t_{кип} + 439,6; \quad (11)$$

$$T_{кр}/T_{н.т.к} = a(\rho M)^b, \quad (12)$$

где $T_{кр}$ — критическая температура, $^\circ\text{K}$;

$T_{н.т.к}$ — нормальная температура кипения, $^\circ\text{K}$;

$T_{пл}$ — температура плавления, $^\circ\text{K}$;

P — парадор;

M — молекулярный вес;

$V_{кр}$ — критический объем, $\text{см}^3/\text{моль}$;

ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

Предварительно, с применением первого метода сравнительного расчета [1], оценена достоверность значений $T_{н.т.к}$ и $T_{пл}$, необходимых для расчета критической температуры. Например, для хлорзамещенных моносилаана выяснено, что $T_{н.т.к} \cdot M$ линейно изменяется в зависимости от молекулярного веса (рис. 1). Значения $T_{пл}$ столь четко от молекулярного веса не зависят.

Рассмотрение зависимости $\sqrt{T_{пл}M} - M$ (рис. 2) дает основание полагать, что литературные значения $T_{пл}$ монохлорсилана, возможно, завышены, а трихлорсилана несколько занижены.

Проверено и подтверждено наличие линейной зависимости изменения $T_{н.т.к}$ в двух рядах сходных веществ (рис. 3). Последнее дополнительно подтверждает достоверность значений $T_{н.т.к}$, рекомендованных в табл. 2.

Полагая, что сведения по $T_{н.т.к}$ достоверны, мы сравнили изменения значений $T_{н.т.к}$ и $T_{кр}$ в двух рядах сходных веществ. Было выявлено наличие четкой линейной зависимости $T_{кр}$ (рис. 4). На основании данных табл. 1 и 2 и рис. 4 вычислены значения критических температур: для SiH_3Cl 392; для SiH_2Cl_2 452 и для SiHCl_3 488 $^\circ\text{K}$.

Использованный при этом метод является графическим решением уравнений типа (3) и (4). Расчет по уравнению (11) приводит к результатам, заниженным по сравнению с рекомендованными в литературе на 4—7%.

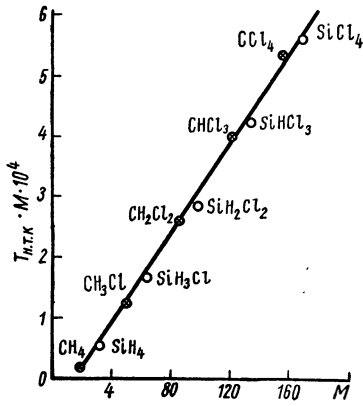


Рис. 1. Зависимость $T_{н.т.к.} \cdot M - M$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ по рекомендуемым литературным данным.

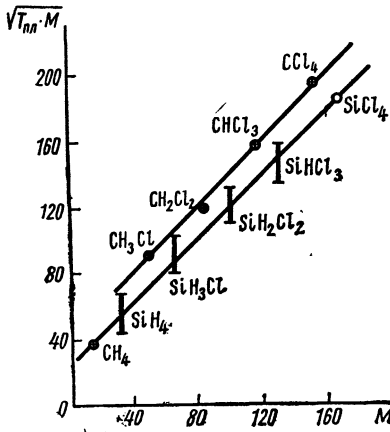


Рис. 2. Зависимость $\sqrt{T_{н.т.к.} \cdot M} - M$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ по литературным данным.

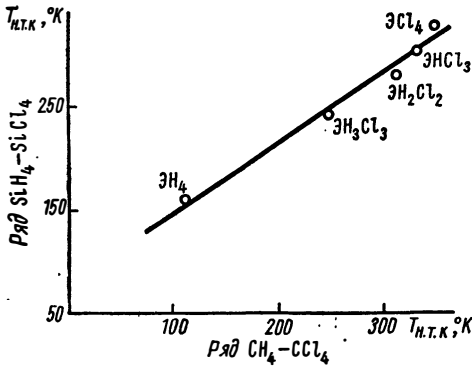


Рис. 3. Изменение $T_{н.т.к.}$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ по рекомендуемым литературным данным.

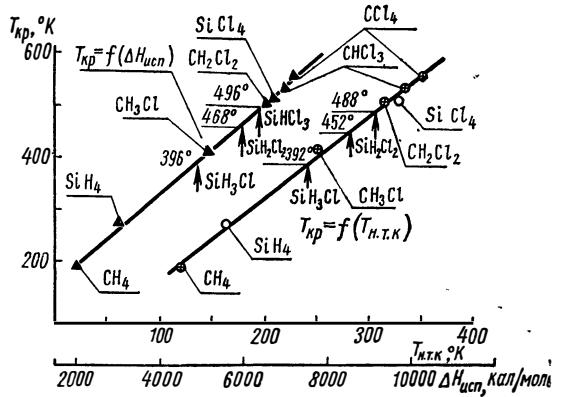


Рис. 4. Зависимость $T_{кр} - T_{н.т.к.}$ и $T_{кр} - \Delta H_{исп}$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ и рассчитанные значения $T_{кр}$ для моно-, ди- и трихлорсилана.

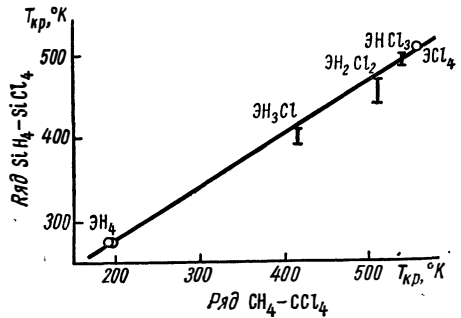


Рис. 5. Изменение $T_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ (проверка результатов расчета).

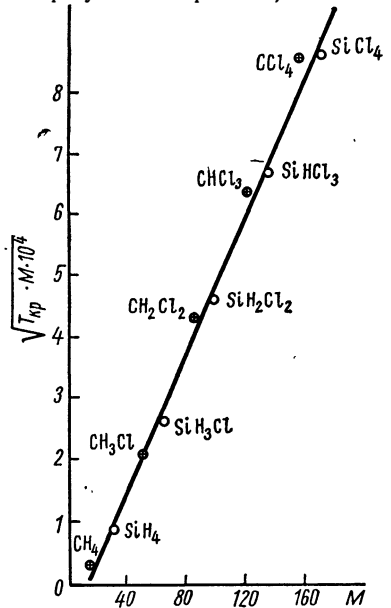


Рис. 6. Зависимость $\sqrt{T_{кр} \cdot M} - M$ в рядах $\text{SiH}_4 - \text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_4 - \text{CCl}_4$ (проверка результатов расчета).

Рекомендуемые значения $T_{пл}$ и $T_{н.т.к}$ галоидозамещенных моносилана и метана

Соединение	$T_{пл}, ^\circ K$	$T_{н.т.к}, ^\circ K$	Соединение	$T_{пл}, ^\circ K$	$T_{н.т.к}, ^\circ K$
Моносилан	88,5	161,8	Метан	90,2	111,7
Монохлорсилан	155	242,6	Монохлорметан	175,3	249,0
Дихлорсилан	151,0	281,3	Дихлорметан	176	313
Трихлорсилан	146,6	304,9	Трихлорметан	210	334,2
Тетрахлорсилан	205,0	330,0	Тетрахлорметан	250	349,7
Монобромсилан	179,3	275,0	Монобромметан	179	276,7
Дибромсилан	203	333,1	Дибромметан	221	370,4
Трибромсилан	200	384,9	Трибромметан	281	423,7
Тетрабромсилан	278,4	426,1	Тетрабромметан	363	462,7
Моноиодсилан	216,0	318,5	Моноиодметан	207	315,5
Диодсилан	272,0	423,1	Диодметан	279	425,0
Триодсилан	281,0	493,1	Триодметан	393	491,0
Тетраиодсилан	393	563,0			

Аналогично проведен расчет по зависимости между $T_{кр}$ и $\Delta H_{исп}$ (рекомендуемые значения приведены в табл. 1 и 3). Вычисленные этим методом значения $T_{кр}$ равны: для SiH_3Cl 396; для SiH_2Cl_2 216,8 и для $SiHCl_3$ 496°K.

Несколько заниженные результаты получены при использовании зависимости $T_{кр} - \frac{1}{P}$. Вычисленные значения $T_{кр}$ равны: для SiH_3Cl 382; для SiH_2Cl_2 442 и для $SiHCl_3$ 490°K.

Близкие значения $T_{кр}$ дает также использование уравнения (6), в котором для галоидозамещенных соединений алифатического ряда $a = 2,602$ и $b = 0,4469$. Проверочный расчет для рядов CH_nG_{4-n} и SiH_nG_{4-n} дал значения $T_{кр}$, отличающиеся от рекомендованных в литературе в пределах 0,2—3,3%. Расчет был продолжен для неизученных членов ряда SiH_nG_{4-n} . Вычисленные значения $T_{кр}$ равны 409°K для SiH_3Cl , 454 для SiH_2Cl_2 и 476 для $SiHCl_3$.

Близкие результаты получены с помощью уравнения (2), но попытки расчета $T_{кр}$ с помощью уравнений (7) и (12) привели к результатам, сходящимся с полученными ранее лишь для трихлорсилана.

Данные табл. 4 показывают, что использованные уравнения дают значительный разброс значений $T_{кр}$. Результаты расчетов проверялись по изменению $T_{кр}$ в рядах CH_nG_{4-n} и SiH_nG_{4-n} (рис. 5). Выявлена четкая линейная зависимость для $T_{кр}$ в этих рядах при условии, что $T_{кр}$ для моно-, ди- и трихлорсилана равна соответственно 409; 470 и 490°K. Столь же удовлетворительны результаты аналогичной проверки зависимости $\sqrt{T_{кр}M} - M$ для ряда SiH_nG_{4-n} (рис. 6).

Установлено, что из исследованных эмпирических уравнений наиболее удовлетворительные результаты для хлорзамещенных получены по уравнениям (2), (4), (9).

Критическая температура иод- и бромзамещенных моносилана рассчитывалась по тем же уравнениям, а также по методу Лидерсена [66].

Таблица 3

Литературные значения теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$, кал/моль,
галогидозамещенных моносилана и метана

Соединение	$\Delta H_{\text{исп}}$	Литература	Соединение	$\Delta H_{\text{исп}}$	Литература
Моносилан	3160	[31]	Метан	1955	[39]
	2780	[49]		1970	[31]
	2982	[50]			
	2955	[51]			
Рекомендуемые значения					
	3000	—		1955	—
Монохлорсилан	5100	[39]	Монохлорметан	5150	[39]
	4800	[49]		5166	[52]
Рекомендуемые значения					
	5100	—		5150	—
Дихлорсилан	6000	[39]	Дихлорметан	6690	[39]
	6010	[49]		7020	[53]
	6016	[54]		6698	[55]
Рекомендуемые значения					
	6000	—		6690	—
Трихлорсилан	6350	[39]	Трихлорметан	7020	[39]
	6350	[49]		7020	[55]
	6361	[56]			
	6415	[57]			
Рекомендуемые значения					
	6350	—		7020	—
Тетрахлорсилан	7000	[39]	Тетрахлорметан	7170	[39]
	6700	[31]		6800	[31]
	6859	[7]		7040	[10]
	6300	[58]		7161	[55]
	6870	[59]		6990	[60]
Рекомендуемые значения					
	7000	—		7170	—

Соединение	$\Delta H_{\text{исп}}$	Литература	Соединение	$\Delta H_{\text{исп}}$	Литература
Монобромсилан	5800	[39]	Монобромметан	5715	[39, 61]
Дибромсилан	7500 7405 6838	[39] [52] [54]	Дибромметан	8600	[39, 58]
Рекомендуемые значения					
	7500	—		8600	—
Трибромсилан	8100 8322	[39] [63]	Трибромметан	10400	[62]
Рекомендуемые значения					
	8100	—		10400	—
Тетрабромсилан	9100	[39, 62]	Тетрабромметан	10400 10350	[39, 62] [64]
Рекомендуемые значения					
	9100	—		10400	—
Моноиодсилан	6900 7130	[39] [65]	Моноиодметан	6500 6700	[39, 62] [64]
Рекомендуемые значения					
	6900	—		6500	—
Диодсилан	8800 8050	[39] [65]	Диодметан	15200	[39]
Рекомендуемые значения					
	8800	—		15200	—
Триодсилан	15000	[39]			
Тетраиодсилан	16200	[64]			

Значения $\bar{T}_{кр}$, °К, галоидозамещенных моносилана и метана, полученные различными методами

Соединение	$T_{кр}$, °К, по литературным данным	Способ расчета										по методу Лидерс-на [66]
		по зависимостям			по уравнению							
		$T_{кр} - T_{н.т.к}$	$T_{кр} - \Delta H_{исп}$	$T_{кр} - \frac{1}{P}$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(9)	(11)	
Моносилан	270	—	—	—	251	250	273	—	165	231	325,6	302
Монохлорсилан	—	392	382	—	376	397,6	—	409	379	369	408,4	469
Дихлорсилан	—	452	470	442	437	432,3	—	463	479	400	448	563
Трихлорсилан	—	488	500	490	472	451,4	—	496	511	419	472,4	605
Тетрахлорсилан	506	—	—	—	506	535	—	—	509	495	498,3	718
Монобромсилан	—	—	—	—	352	454	—	454	—	450	441,6	454
Дибромсилан	—	—	—	—	539	550	—	556	—	593	516	550
Трибромсилан	—	—	—	—	581	585	—	596	—	585	554,6	617
Тетрабромсилан	656	—	—	—	660	704	—	666	—	606	596,7	675
Моноиодсилан	—	—	—	—	494	534	—	515	—	531	589	525
Диоидсилан	—	—	—	—	655	695	—	662	—	676	593,3	684
Триоидсилан	—	—	—	—	764	774	—	761	—	761	665,5	784
Тетраиодсилан	—	—	—	—	873	957	—	861	—	846	737	883
Метан	191	—	—	—	175	202,2	188	—	190	187	273,6	197
Монохлорметан	416	—	—	—	386	424,3	—	417	369	391	414,7	472
Дихлорметан	310	—	—	—	486	489	—	508	415	452	480,6	614
Трихлорметан	536,5	—	—	—	518	543	—	536	466	503	502,6	668
Тетрахлорметан	556,2	—	—	—	542	599,8	—	560	502	556	518,4	710
Монобромметан	465	—	—	—	429	456	—	456	—	447	443,3	465
Дибромметан	—	—	—	—	575	592	—	590	—	571	541,3	615
Трибромметан	—	—	—	—	656	705	—	663	—	628	594,7	649
Тетрабромметан	712	—	—	—	716	825	—	717	—	667	633,6	765
Моноиодметан	528	—	—	—	499	522	—	510	—	515	483,8	527
Диоидметан	—	—	—	—	659	704	—	666	—	656	595,7	700
Триоидметан	—	—	—	—	762	886	—	758	—	738	663,4	800

Необходимые литературные значения $T_{пл}$ и $T_{н.т.к}$ не только отобраны с точки зрения их достоверности, но и проверены методами

сравнительного расчёта при рассмотрении зависимости $T_{пл} - T_{н.т.к}$ в рядах SiH_3I , SiH_2I_2 , $SiHI_3$, SiI_4 , CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3 . При этом (рис. 7) для производных моносилана наблюдается четкая линейная зависимость.

Для отбора значений $T_{кр}$ из результатов расчета рассматриваются линейные зависимости $T_{кр} - T_{н.т.к}$ и $T_{кр} - \Delta H_{исп}$ (рис. 8); при этом использованы значения $\Delta H_{исп}$, приведенные в табл. 3.

Из примененных эмпирических уравнений для расчета $T_{кр}$ бромзамещенных моносилана наиболее удовлетворительные результаты получены с помощью уравнений (1), (2), (4), а для иодзамещенных — (4) и (6).

Таким образом, рекомендуются следующие значения $T_{кр}$, °K:

269,6 для SiH_4	556,2 для CCl_4	465 для CH_3Br
409 " SiH_3Cl	454 " SiH_3Br	596 " CH_2Br_2
470 " SiH_2Cl_2	550 " SiH_2Br_2	656 " $CHBr_3$
490 " $SiHCl_3$	610 " $SiHBr_3$	712 " CBr_4
506 " $SiCl_4$	656 " $SiBr_4$	528 " CH_3I
191 " CH_4	515 " SiH_3I	650 " CH_2I_2
416,1 " CH_3Cl	660 " SiH_2I_2	760 " CHI_3
510 " CH_2Cl_2	760 " $SiHI_3$	
536,5 " $CHCl_3$	850 " SiI_4	

Ожидаемая погрешность находится в пределах погрешности эксперимента, т. е. порядка $\pm(0,5-1)\%$.

Расчет критического мольного объема. Использование зависимости $V_{кр} - P$ (рис. 9) позволяет рассчитывать значения $V_{кр}$ для дихлорметана, моно-, ди- и трихлорсилана: они равны 184; 150; 196; 254 $см^3/моль$ соответственно.

Таблица 5
Значения $V_{кр}$, $см^3/моль$, полученные различными методами

Соединение	По литературным данным	Полученные сравнительным методом на основе зависимости $V_{кр} - P$	Рассчитанные по уравнению			Соединение	По литературным данным	Полученные сравнительным методом на основе зависимости $V_{кр} - P$	Рассчитанные по уравнению		
			(8)	(13)	(14)				(8)	(13)	(14)
Моносилан	104	—	112	—	120	Метан	99	—	86	—	97
Монохлорсилан	—	150	155	—	167	Монохлорметан	143	—	132	148	141
Дихлорсилан	—	196	200	—	204	Дихлорметан	—	184	181	192	191
Трихлорсилан	—	254	267	288	269	Трихлорметан	240	—	230	239	240
Тетрахлорсилан	281	—	314	315	309	Тетрахлорметан	276	—	280	288	295
Монобромсилан	—	—	177	—	186	Монобромметан	148	—	199	204	214
Дибромсилан	—	—	246	—	257	Дибромметан	—	—	301	308	423
Трибромсилан	—	—	321	—	316	Трибромметан	—	—	383	446	426
Тетрабромсилан	—	—	398	407	426	Тетрабромметан	350	—	470	—	331
Моноиодсилан	—	—	154	—	160	Моноиодметан	171	—	173	174	186
Диоидсилан	—	—	219	—	232	Диоидметан	—	—	260	278	309
Триоидсилан	—	—	295	—	309	Триоидметан	—	—	327	—	407
Тетраиодсилан	—	—	378	—	323						

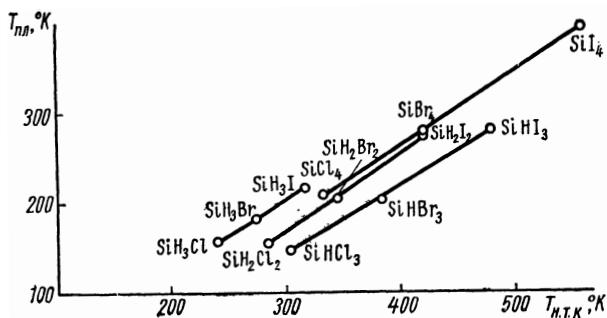


Рис. 7. Зависимость $T_{пл}$ — $T_{н.т.к}$ для хлор-, бром- и иодпроизводных моносилана.

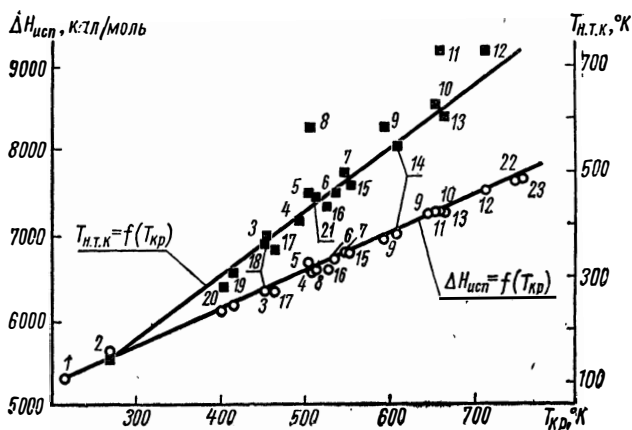


Рис. 8. Зависимость $\Delta H_{исп}$ — $T_{кр}$ и $T_{н.т.к}$ — $T_{кр}$ для хлор-, бром- и иодзамещенных моно-силана и метана:

1—метан; 2—моносилан; 3—дихлорсилан; 4—трихлорсилан; 5—тетрахлорсилан; 6—трихлорметан; 7—дибромсилан; 8—дихлорметан; 9—дибромметан; 10—тетрабромметан; 11—трибромметан; 12—тетрабромметан; 13—дийодсилан; 14—трибромсилан; 15—тетрахлорметан; 16—монойодметан; 17—монобромметан; 18—монойодметан; 19—монойодметан; 20—монойодметан; 21—монойодметан; 22—трийодметан; 23—тетрайодметан.

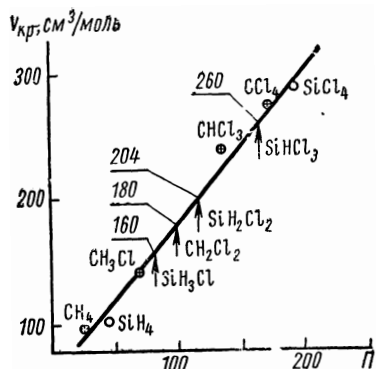


Рис. 9. Зависимость $V_{кр}$ — Π в рядах SiH_4 — SiCl_4 и CH_4 — CCl_4 и рассчитанные значения $V_{кр}$ для дихлорметана, моно-, ди- и трихлорсилана.

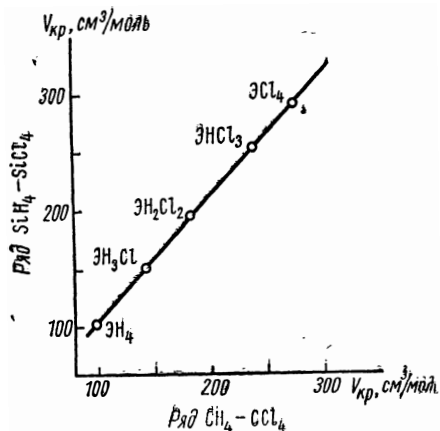


Рис. 10. Изменение $V_{кр}$ в рядах SiH_4 — SiCl_4 и CH_4 — CCl_4 (проверка результатов расчета).

Полученные результаты хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (8). Используя значения $T_{кр}$, определенные выше, получаем $V_{кр} = 181 \text{ см}^3/\text{моль}$ для CH_2Cl_2 ; $163 \text{ см}^3/\text{моль}$ для SiH_3Cl ; $209 \text{ см}^3/\text{моль}$ для SiH_2Cl_2 и $265 \text{ см}^3/\text{моль}$ для SiHCl_3 .

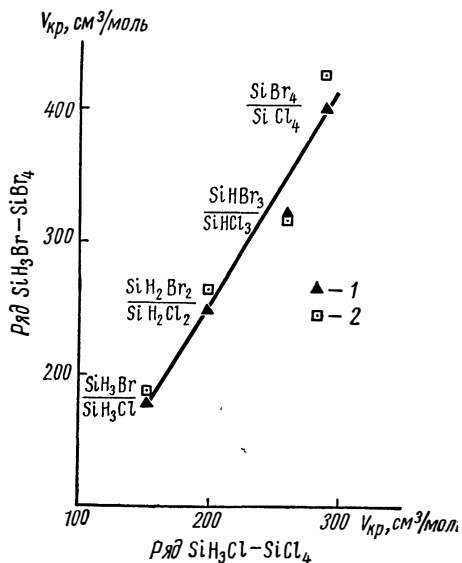


Рис. 11. Изменение $V_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_3\text{U}-\text{SiCl}_4$ и $\text{SiH}_3\text{Br}-\text{SiBr}_4$: 1—расчет по уравнению (8); 2—то же, (14).

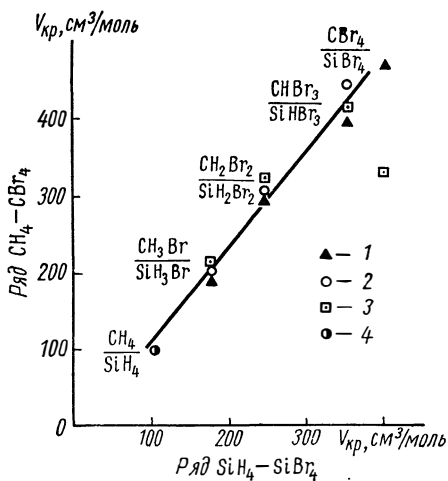


Рис. 12. Изменение $V_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_4-\text{SiBr}_4$ и CH_4-CBr_4 :

1—расчет по уравнению (8); 2—то же, (13); 3—то же, (14); 4—по данным работы [39].

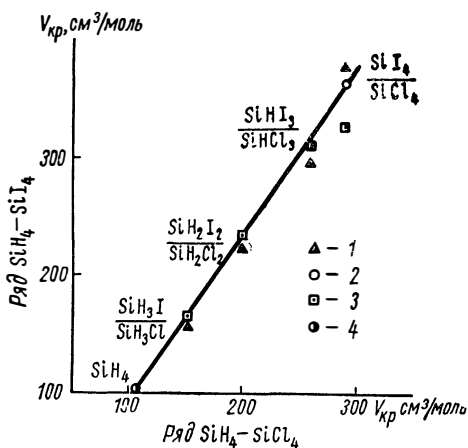


Рис. 13. Изменение $V_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_4-\text{SiCl}_4$ и $\text{SiH}_4-\text{SiI}_4$: 1—расчет по уравнению (8); 2—то же, (13); 3—то же, (14); 4—литературные данные.

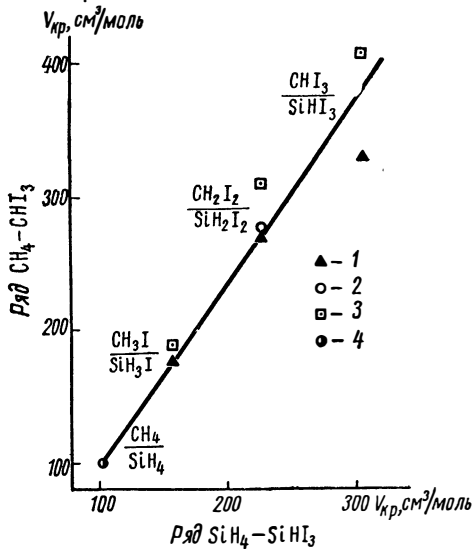


Рис. 14. Изменение $V_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_4-\text{SiHI}_3$ и CH_4-CHI_3 :

1—расчет по уравнению (8); 2—то же, (13); 3—то же, (14); 4—литературные данные.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 5 и на рис. 10, показывает наличие строгой линейной зависимости для $V_{кр}$ в рядах $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ и $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$ при значениях $V_{кр}$ для CH_2Cl_2 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 и SiHCl_3 соответственно 191; 150; 190 и $254 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для расчета критического объема бром- и йодпроизводных моно-силана использованы также уравнения Мейсснера [67]:

$$V_{кр} = 0,55(1,5\Gamma + 9 - 4,34R_d)^{1,155}, \quad (13)$$

$$V_{кр} = (0,377\Gamma + 11)^{1,25}, \quad (14)$$

где R_d — молярная рефракция, $см^3$.

Рекомендуемые значения $V_{кр}$ отбирались из результатов расчетов (см. табл. 5) по линейной зависимости в соответствующих рядах сходных веществ. Сначала, опираясь на надежные данные о $V_{кр}$ в ряду $SiH_4 - SiCl_4$, отобраны значения $V_{кр}$ для ряда $SiH_3Br - SiBr_4$ (рис. 11). Затем по ряду $SiH_4 - SiBr_4$ отобраны значения $V_{кр}$ для ряда $CH_3Br - CBr_4$ (рис. 12); по ряду $SiH_4 - SiCl_4$ — для ряда $SiH_3I - SiI_4$ (рис. 13) и по ряду $SiH_4 - SiH_3I$ для ряда $CH_4 - CHI_3$ (рис. 14). При отборе мы были вынуждены исправить литературные значения $V_{кр}$ для монобром- и тетрабромметана.

Рекомендуются следующие значения $V_{кр}$, $см^3/моль$:

104 для SiH_4	160 для SiH_3I	206 для CH_3Br
150 " SiH_2Cl_2	232 " SiH_2I_2	301 " CH_2Br_2
196 " $SiHCl_3$	309 " $SiHI_3$	424 " $CHBr_3$
254 " $SiCl_4$	378 " SiI_4	470 " CBr_4
291 " $SiCl_4$	99 " CH_4	171 " CH_3I
177 " SiH_3Br	143 " CH_3Cl	278 " CH_2I_2
246 " SiH_2Br_2	191 " CH_2Cl_2	407 " CHI_3
350 " $SiHBr_3$	240 " $CHCl_3$	
398 " $SiBr_4$	276 " CCl_4	

с погрешностью 0,3—0,8%.

Расчет критического давления. В значениях критического давления для рассматриваемых соединений имеются очень большие расхождения по данным различных авторов (см. табл. 1). Наиболее удовлетворительные результаты, т. е. дающие хорошую сходимость в ряду метана с литературными данными, получены для хлорзамещенных моносилана по уравнению Лидерсена [66]:

$$P_{кр} = M/(0,34 + \Sigma\Delta P)^2, \quad (15)$$

где $\Sigma\Delta P$ — сумма инкрементов различных функциональных групп; и по уравнению Мейсснера [67]:

$$P_{кр} = 60,3T_{кр}/(1,5\Gamma + 9 - 4,3R_d)^{1,226}. \quad (16)$$

Расчет по уравнению (15) дает значения, заниженные на 1,8—3,5%. Единственное экспериментальное значение $P_{кр}$ для моносилана значительно завышено. Расчет по уравнению (16) приводит для веществ рядов монохлор — тетрахлорметан и для тетрахлорсилана к значениям, отличающимся от указанных в литературе, на 3—7%. Экстраполяция в критическую область по уравнению Антуана, как и применение зависимостей $T_{н.т.к} - \Pi \lg P_{кр}$ и $\frac{1000}{P_{кр}} - \Pi$ неудовлетворительны. Наиболее

вероятные значения $P_{кр}$ для моносилана, моно-, ди- и трихлорсилана равны соответственно 42,2; 47,5; 44,7 и 41,2 атм. При проверке полученных результатов показано, что значения $P_{кр}$ в рядах $CH_3Cl - CCl_4$ и $SiH_3Cl - SiCl_4$ укладываются на прямую (рис. 15). Дополнительная проверка по характеру зависимости $P_{кр} - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)$ (рис. 16) показывает симбатность хода кривых для соединений рядов CH_nCl_{4-n} и SiH_nCl_{4-n} . Величина $P_{кр} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)$ изменяется в этих рядах линейно (рис. 17).

Для бром- и иодозамещенных моносилана и метана наиболее удовлетворительные результаты получены по уравнению (15). При этом нами сделано предположение о необходимости исправления значений $P_{кр}$ для моно- и тетрабромметана. Рассчитанные значения $P_{кр}$ в исследуемых рядах изменяются линейно (рис. 18).

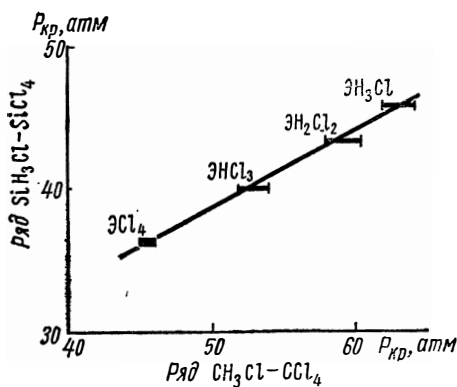


Рис. 15. Изменение $P_{кр}$ в рядах $\text{SiH}_3\text{Cl}-\text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CCl}_4$ (проверка результатов расчета).

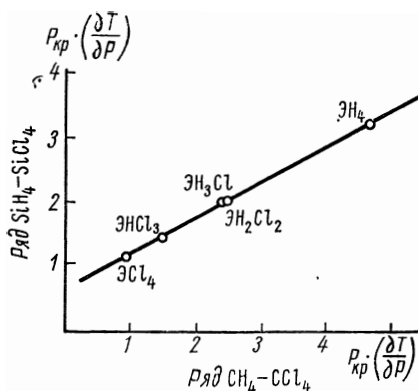


Рис. 17. Изменения $P_{кр} \cdot (\partial T / \partial P)$ в рядах $\text{SiH}_4-\text{SiCl}_4$ и CH_4-CCl_4 (проверка результатов расчета).

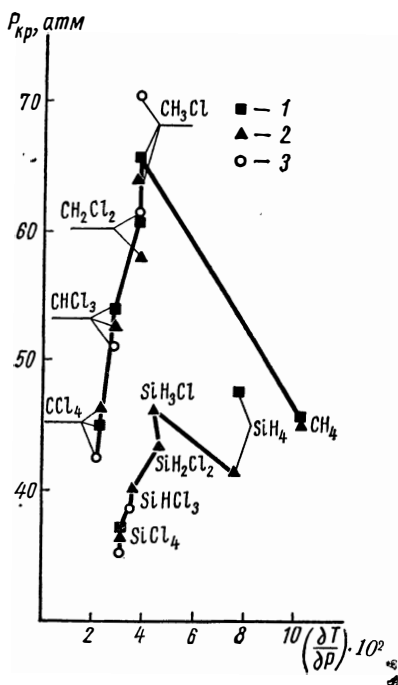


Рис. 16. Зависимость $P_{кр} \cdot (\partial T / \partial p)$ в рядах $\text{SiH}_4-\text{SiCl}_4$ и CH_4-CCl_4 :

1—рекомендуемые литературные значения; 2—расчет по уравнению (15); 3—то же, (16).

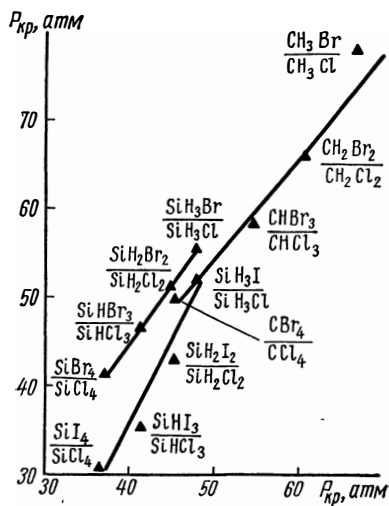


Рис. 18. Изменение $P_{кр}$ бром- и иодозамещенных моносилана и метана.

Рекомендуются следующие значения $P_{кр}$, атм:

42,2 для SiH_4	68,5 для SiH_3I	68,5 для CH_3Br
47,5 " SiH_3Cl	66,0 " SiH_2I_2	43,0 " CH_2Br_2
44,7 " SiH_2Cl_2	58,5 " SiHI_3	35,3 " CHBr_3
41,2 " SiHCl_3	42,1 " SiI_4	42,1 " CBr_4
37,0 " SiCl_4	45,8 " CH_4	66,3 " CH_3I
55,7 " SiH_3Br	65,9 " CH_3Cl	52,7 " CH_2I_2
52,3 " SiH_2Br_2	60,0 " CH_2Cl_2	41,9 " CHI_3
46,4 " SiHBr_3	54,0 " CHCl_3	
41,3 " SiBr_4	45,0 " CCl_4	

с погрешностью до $\pm 1,5\%$.

Расчет температурной зависимости упругости пара и теплоемкости. Кроме критических параметров, большое значение имеют и такие важнейшие свойства, как вязкость, плотность, теплоемкость и т. п., экспериментально мало изученные. Были применены методы сравнительного расчета физико-химических свойств с использованием, в частности, взаимосвязи изменения упругости насыщенных паров с другими свойствами соединений.

Предварительно мы отобрали наиболее достоверные значения упругости насыщенных паров галоидозамещенных моносилана. Данные о зависимости упругости насыщенного пара от температуры обрабатывались в виде уравнения типа $\lg p = A - \frac{B}{T}$. Значения констант A и B приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения констант уравнения $\lg p = A - \frac{B}{T}$ для некоторых галоидозамещенных моносилана

Соединение	A	B	Пределы измерения, °K		Средняя квадратическая ошибка $\Delta \lg p_{кв} \cdot 10^3$	Литература
			T_1	T_2		
Моносилан	7,0309	670,2	94	170	8	[50, 68, 69]
Монохлорсилан	7,3948	1095,7	135	243	5,9	[54, 69, 70]
Дихлорсилан	6,6755	1070,2	183	281	2,7	[54]
Трихлорсилан	7,6880	1467,0	208	312	6,1	[62, 71, 72]
Тетрахлорсилан	7,4908	1521,1	210	338	2,2	[32, 54, 69]
Монобромсилан	7,5933	1289,7	179	310	3,3	[54, 62, 71, 73]
Дибромсилан	7,4720	1593,0	219	360	5,7	[62, 69]
Трибромсилан	7,6177	1822,7	240	394	2,0	[71, 74, 75]
Тетрабромсилан	7,5278	1979,3	277	426	0,6	[76]
Моноодсилан	7,7380	1543,4	220	319	1,1	[71, 77, 78]
Диодсилан	7,3958	1910,0	277	422,5	3,4	[69, 71, 72, 79]

Рассмотрение изменения упругости насыщенного пара и теплоемкости газа как функций температуры показывает, что как для моно-, ди-, три- и тетрахлорметана, моно- и тетрабромметана (рис. 19), так и для моносилана, ди- и тетрахлорсилана имеет место линейная зависимость, которая служит примером пятого метода сравнительного расчета. Это делает более надежным последующее сравнение значений теплоемкости при различных температурах. На взаимосвязь теплоемкости и

температуры кипения указывалось в работе [80]. Необходимо отметить, что между значениями теплоемкости моносилана, ди- и тетрахлорсилана при температурах 400; 600 и 1000°K, приведенными в литературе, существует линейная зависимость (рис. 20). Поэтому для дихлорсилана

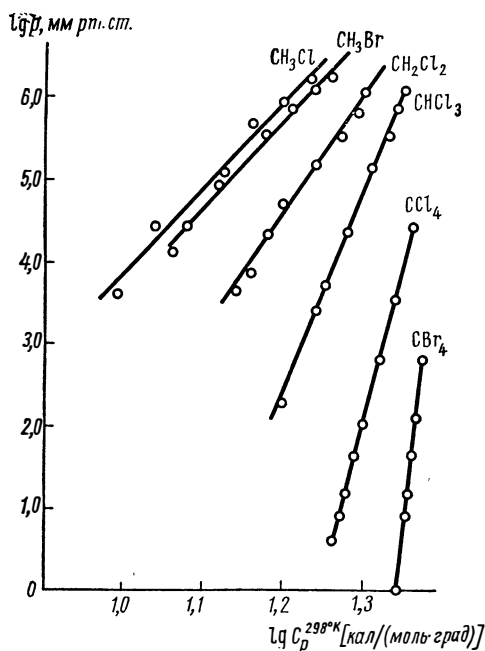


Рис. 19. Связь между упругостью насыщенного пара и теплоемкостью при 298°K для некоторых галоидозамещенных метана.

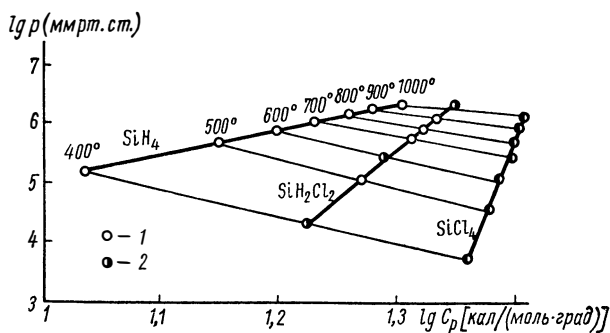


Рис. 20. Взаимосвязь значений теплоемкости и упругости насыщенного пара при некоторых температурах:

1—по литературным данным; 2—рассчитанные значения.

графическим путем (рис. 20) нами определены значения теплоемкости при 500; 700; 800 и 900°K, равные соответственно 18,6; 20,6; 21,1 и 21,6 кал/(моль·град). Для большинства галоидозамещенных метана данные о теплоемкости в интервале температур 400—1000°K достаточно надежны. На рис. 21, а и б показано наличие линейной связи в рядах CH_3I и CH_2I_2 . При этом графически определены значения теплоемкости дийодметана при 400; 700; 800; 900 и 1000°K. Мы предположили, что такая же взаимосвязь существует в рядах CH_3Br и CBr_4 , и вычислили значения теплоемкости для три- и тетрабромметана в диапазоне 400—1000°K (рис. 21, в и г). Аналогичная линейная взаимосвязь для теплоемкости существует в рядах CH_3Cl — CCl_4 (рис. 21, д) и CH_3Br — CBr_4 (рис. 21, е). В ряду CH_3I — CI_4 подобную

закономерность установить не удалось из-за недостаточного количества экспериментальных данных. Рассмотрение взаимосвязи теплоемкости в рядах CH_3Cl — CCl_4 и CH_3Br — CBr_4 показало, что точки для моноклор- и монобромметана несколько отклоняются от вертикали. На возможность подобного явления было ранее указано в работе [1].

Изучена также взаимосвязь изменения теплоемкости газа галоидозамещенных моносилана и метана при 298°K. В табл. 7 приведены наиболее надежные литературные данные по $C_p^{298^\circ\text{K}}$ этих соединений. На основании интерполяции и экстраполяции выявленной линейной зави-

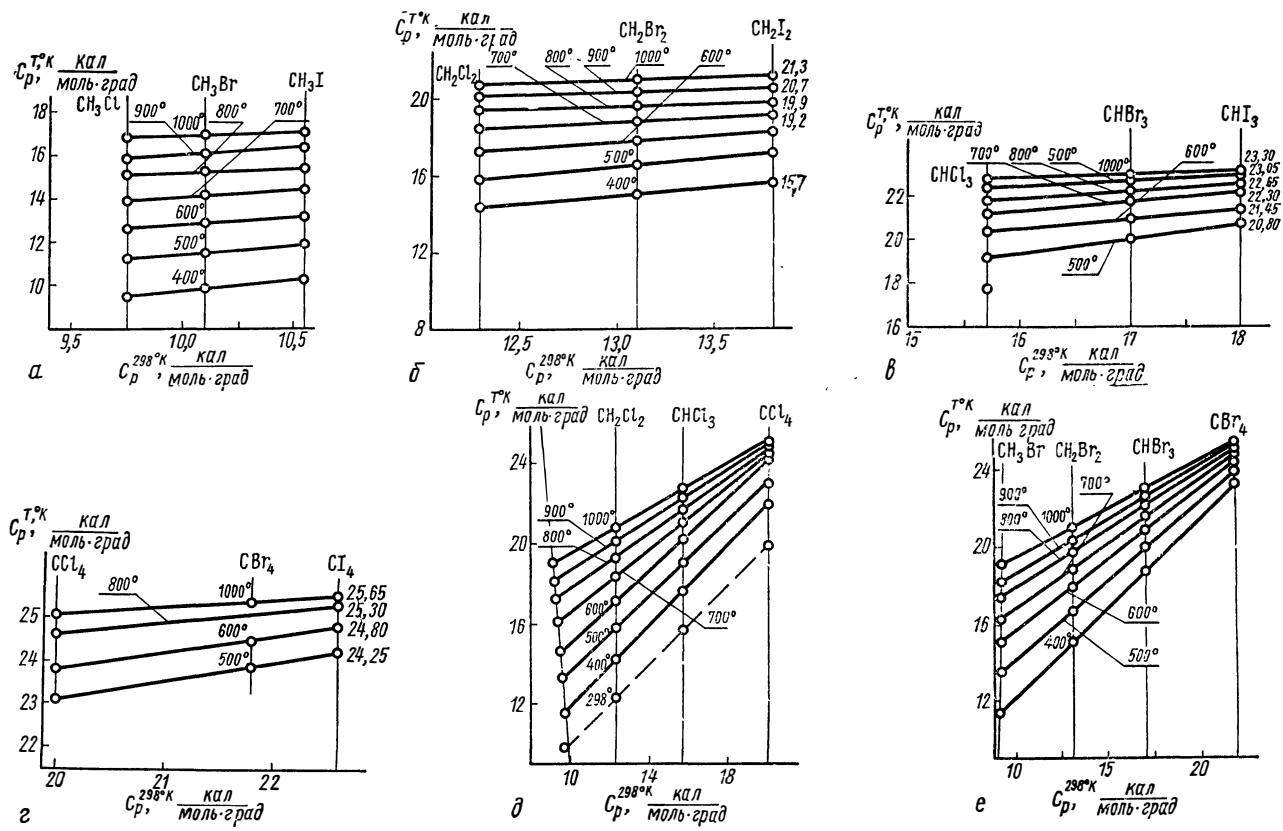


Рис. 21. Взаимосвязь значений теплоемкости при различных температурах в рядах:

а— CH_3Cl — CH_3Br — CH_3I ; б— CH_2Cl_2 — CH_2Br_2 — CH_2I_2 (указаны рассчитанные значения); в— CHCl_3 — CHBr_3 — CHI_3 (указаны рассчитанные значения); г— CCl_4 — CBr_4 — CI_4 (указаны рассчитанные значения); д— CH_2Cl_2 — CCl_4 ; е— CH_3Br — CBr_4 .

симости между значениями теплоемкости производных метана и моносилана с использованием первого метода сравнительного расчета вычислены (рис. 22) значения $C_p^{298^\circ\text{K}}$ газа для трибром-, моно-, ди-, три- и тетраидсилана.

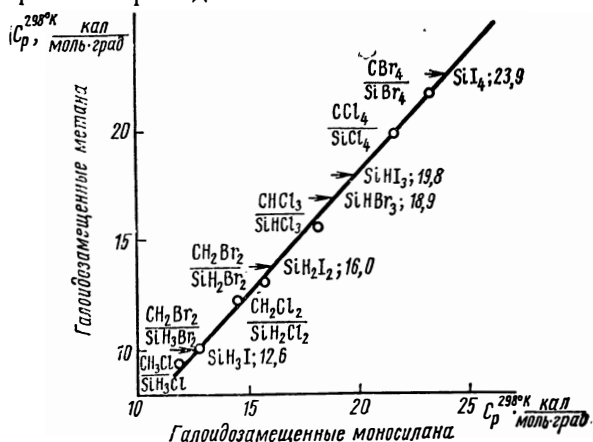


Рис. 22. Взаимосвязь значений теплоемкости галоидзамещенных моносилана и метана; указаны-рассчитанные значения для трибром-, моно-, ди-, три- и тетраидсилана.

В качестве исходных значений для подобного расчета использованы литературные данные и результаты изложенных подготовительных расчетов. С применением второго метода сравнительного расчета вычислено C_p для моно- и трихлор-, моно-, ди-, три- и тетрабром-, моно-, ди-, три- и тетраидсилана при 400—1000°K. Для моно- и трихлорсилана результаты вычислений близ-

Если при 298°K имеет место линейная взаимосвязь теплоемкостей в рядах $\text{CH}_3\text{Г—СГ}_4$ и $\text{SiH}_3\text{Г—SiГ}_4$, то распространение описанного приема на диапазон температур от 400 до 1000°K позволяет рассчитать значения теплоемкости всех неизученных хлор-, бром- и подзамещенных моносилана.

В качестве исходных значений для подобного расчета использованы литературные данные и результаты изложенных подготовительных расчетов. С применением вто-

рого метода сравнительного расчета вычислено C_p для моно- и трихлор-, моно-, ди-, три- и тетрабром-, моно-, ди-, три- и тетраидсилана при 400—1000°K. Для моно- и трихлорсилана результаты вычислений близ-

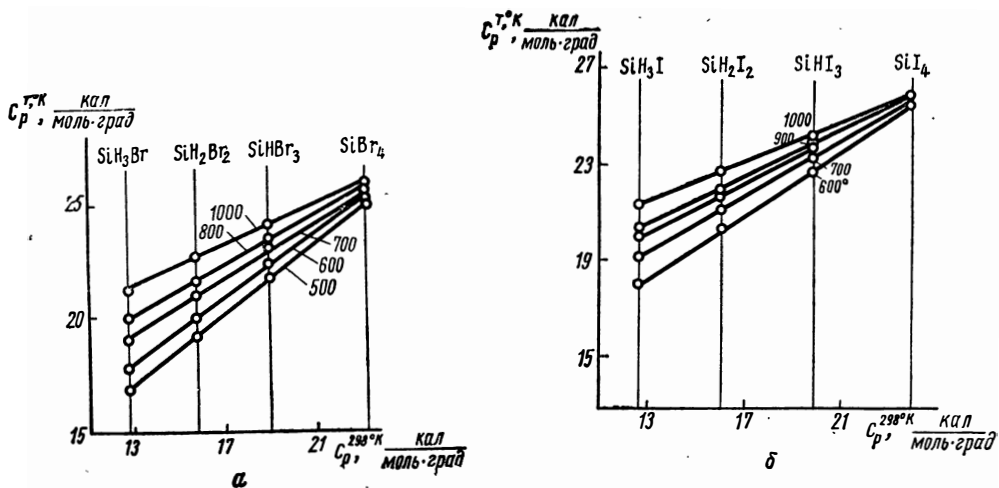


Рис. 23. Взаимосвязь значений теплоемкости в ряду:

а— $\text{SiH}_3\text{Br—SiBr}_4$; б— $\text{SiH}_3\text{I—SiI}_4$.

ки к данным работы [104]. Необходимо отметить, что для 400°K отсутствуют как экспериментальные, так и расчетные данные для таких пар веществ, как $\text{SiH}_3\text{Br—CH}_3\text{Br}$ и $\text{SiHI}_3\text{—CHI}_3$.

Нами были построены графики зависимости (рис. 23) для рядов $\text{SiH}_3\text{Br—SiBr}_4$ и $\text{SiH}_3\text{I—SiI}_4$, аналогичные рис. 21, д и е; по ним рассчи-

Литературные данные о теплоемкости галондозамещенных
моносилана и метана

Соединение	$C_p^{298^\circ\text{K}},$ кал моль·град	Литература	Соединение	$C_p^{298^\circ\text{K}},$ кал моль·град	Литература
Монохлор- силан	12,05	[81, 82]	Монохлор- метан	9,75	[83,84]
Дихлорсилан	14,45	[85]	Дихлорме- тан	12,28	[39,86]
Трихлорси- лан	18,12	[81,82]	Трихлорме- тан	15,7	[39, 81, 83, 87]
Тетрахлор- силан	21,63	[82,88]	Тетрахлор- метан	20,0	[89]
Монобром- силан	12,7	[90,91]	Монобром- метан	10,1	[92]
Дибромсилан	15,7	[82,91]		10,14	[62, 82, 85]
Тетрабром- силан	23,22	[64]		10,18	[39]
			Дибромме- тан	13,11	[62, 93]
				13,09	[82, 94]
			Трибром- метан	16,99	[83]
				17,44	[82, 95, 96]
				17,08	[39]
			Тетрабром- метан	21,8	[62, 82, 83]
			Моноиод- метан	10,55	[82, 83, 97, 98]
				10,52	[64, 99]
				10,54	[62, 100]
			Диiodметан	13,8	[62, 82, 101]
				13,88	[83]
			Триiodметан	17,96	[82, 102]
			Тетраiod- метан	22,62	[82, 102]

таны значения C_p для трибром- и триiodсилана при 400°K , а затем с применением первого метода сравнительного расчета по способу, показанному на рис. 22, вычислены значения C_p для трибром- и триiodметана при 400°K .

Результаты расчетов приведены в табл. 8.

Расчет плотности, поверхностного натяжения и коэффициента преломления. В литературе отсутствуют полные систематические данные о плотности галондозамещенных моносилана, находящихся в жидком состоянии, их поверхностном натяжении и коэффициенте преломления. Представляется интересным рассчитать отсутствующие экспериментальные данные и проследить характер изменения этих величин в рядах галондозамещенных моносилана и метана.

Поверхностное натяжение и плотность в пределах жидкого состояния от $T_{пл}$ до $T_{н.т.к}$ (т. е. в области, далекой от критического состояния), могут быть рассчитаны совместным решением уравнения Бачинского [105]:

$$\Pi = \frac{\sigma^{1/4}}{\rho} \cdot M \quad (17)$$

и уравнения Рамзая [37]

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = T_{кр} - T - 6. \quad (18)$$

где σ — поверхностное натяжение, *дин/см*;
 ρ — плотность, *г/см³*.

Таблица 8

Расчет C_p галоидозамещенных моносилана и метана

Соединение	C_p , кал/(моль·град) при температуре °К							
	298	400	500	600	700	800	900	1000
Монохлорсилан	12,05*	14,3	15,7	17,5	18,8	19,6	19,8	21,15
Дихлорсилан	14,45*	16,7*	18,6	19,6*	20,6	21,1	21,6	22,5
Трихлорсилан	18,12*	19,6	21,2	21,85	22,5	23,15	23,40	23,95
Тетрахлорсилан	21,63*	23,19*	23,37*	24,47*	24,84*	25,14*	25,40*	25,64*
Монобромсилан	12,69*	14,6	16,85	17,8	19,0	19,95	20,05	21,2
Дибромсилан	15,7*	17,35	19,25	20,0	20,95	21,72	21,80	22,75
Трибромсилан	18,9	19,7	21,8	22,45	23,1	23,5	23,7	24,2
Тетрабромсилан	23,2	24,25*	25,00	25,35	25,45	25,6	25,75	25,85
Моноиодсилан	12,6	14,95	17,15	18,03	19,15	20,0	20,5	21,3
Диодсилан	16,0	17,9	19,7	20,35	21,15	21,8	22,0	22,9
Триодсилан	19,8	21,2	22,3	22,80	23,52	23,8	23,95	24,35
Тетраиодсилан	23,9	24,77	24,85	25,6	25,75	26,95	26,0	26,05
Монохлорметан	9,75*	11,5*	13,3	14,6*	15,9*	17,1*	17,73*	18,9*
Дихлорметан	12,28*	14,37*	15,85*	17,35*	18,45*	19,35*	20,15*	20,80*
Трихлорметан	15,7*	17,7*	19,25*	20,35*	21,2*	21,82*	22,40*	22,80*
Тетрахлорметан	20,0*	21,9*	23,0*	23,8*	24,4*	24,6*	24,9*	25,1*
Монобромметан	10,1*	11,9*	13,5*	15,0*	16,2*	17,3*	18,2*	19,0*
Дибромметан	13,1*	15,1*	16,7*	17,9*	18,9*	19,8*	20,4*	21,1*
Трибромметан	17,0*	17,8*	20,1*	21,05*	21,8*	22,3*	22,8*	23,1*
Тетрабромметан	21,8*	23,2*	23,9*	24,5*	24,8*	25,1*	25,3*	25,4*
Моноиодметан	10,52*	12,3*	13,9*	15,8*	16,4*	17,4*	18,35*	19,1*
Диодметан	13,8*	15,7	17,23	18,37	19,27	19,9	20,7	21,3
Триодметан	17,98*	19,55	20,8	21,45	22,3	22,65	23,05	23,3
Тетраиодметан	22,62*	23,8	24,25	24,80	24,95	25,3	25,45	25,65

* Литературные данные.

В качестве значений критической температуры использованы данные стр. 112. Согласно рекомендациям работы [37] принято значение константы K , равное 2,12. В результате совместного решения уравнений (17) и (18) вычислены значения плотности жидкости, а затем по уравнению Бачинского значения поверхностного натяжения в зависимости от температуры в пределах от $T_{пл}$ до $T_{н.т.к.}$ Таким методом нами рассчитана температурная зависимость плотности жидких галоидозамещенных моносилана и метана. Для моносилана, моно- и дихлор-, моно-, ди- и трибром-, тетраиодсилана, а также триодметана эти зависимости в литературе отсутствуют. Для ди- и тетрабром-, моно-, ди- и триодсилана, трихлор-, тетрабром-, моно- и диодметана результаты расчета дополняют литературные данные. Для три- и тетрахлорсилана результаты расчетов хорошо согласуются с эксперимен-

тальными данными работы [107]. При этом расхождения находятся в пределах $\pm(3\div 3,8)\%$. Для моно-, ди- и тетрахлор-, моно-, ди- и трибромметана расхождения расчетных и литературных данных не превышают $1\text{--}2\%$, что подтверждает надежность расчетов. Температурные зависимости плотности жидкости в интервале от $T_{пл}$ до $T_{н.т.к}$ обработаны в виде уравнения $\rho_{ж} = a + bt + ct^2$. Значения констант a, b, c приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Значения констант уравнения $\rho_{ж} = a + bt + ct^2$ для галоидозамещенных моносилана и метана в интервале от $T_{пл}$ до $T_{н.т.к}$

Соединения	$T_{пл}$ °К	$T_{н.т.к}$ °К	Значения констант		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Моносилан	88,5	161,8	0,4670	-2,4304	-2,566
Монохлорсилан	155	242,6	1,0530	-1,5410	0,079
Дихлорсилан	151	281,3	1,3038	-1,988	-2,78
Трихлорсилан	146,6	304,9	1,3911	-2,357	+1,97
Тетрахлорсилан	205	330	1,5205	-1,986	-1,74
Монобромсилан	179,3	275	1,6845	-1,46	5,49
Дибромсилан	203	333,1	2,2482	-2,5458	-3,38
Трибромсилан	200	384,9	2,6768	-2,424	+3,51
Тетрабромсилан	278,4	426,1	2,7678	-2,258	-2,13
Моноиодсилан	216	318,5	2,1891	-2,7823	0,1
Диодсилан	272	423,1	2,9468	-2,278	-2,73
Триодсилан	281	493,1	3,3787	-0,886	-9,793
Тетраиодсилан	293	563,0	3,7845	-2,815	0,502
Метан	90,2	111,7	0,34722	0,426	6,345
Монохлорметан	175,3	249	0,99817	-1,513	1,2
Дихлорметан	176	313	1,3688	-1,7748	-2,76
Трихлорметан	210	334,2	1,5627	-1,8142	-3,95
Тетрахлорметан	250	349,7	1,6287	-1,763	+2,09
Монобромметан	179	276,7	1,8135	-2,812	-6,84
Дибромметан	221	370,4	2,4893	-2,366	-6,84
Трибромметан	281	423,7	2,9737	-4,363	7,48
Тетрабромметан	363	462,7	3,0847	-4,125	5,26
Моноиодметан	207	315,5	2,3683	-2,8153	-4,45
Диодметан	279	425	3,1162	-2,832	0,56
Триодметан	393	491	4,1294	-10,035	22,193

Были проверены результаты расчета плотности жидкости при 293°К и $T_{н.т.к}$ с применением методов сравнительного расчета физико-химических свойств [1]. На рис. 24 сопоставлены $\rho_{230^\circ\text{К}}$ и $\rho_{н.т.к}$ значительной части галоидозамещенных моносилана и метана. Наряду с рассчитанными значениями, приведены все имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Зависимость носит линейный характер, причем рассчитанные и экспериментальные значения в этом смысле неразличимы, чем может быть косвенно подтверждена надежность полученных результатов. Наблюдая четкую пропорциональность значений плотности в рядах галоидозамещенных моносилана и метана, мы встречаемся с предельным случаем первого метода расчетов физико-химических свойств.

метана. При 293°К моносилан, моно- и дихлорсилан, монобромсилан, метан, монохлор- и монобромметан являются газообразными, а тетраиодсилан, тетрабромметан и триодметан — твердыми веществами. Поэтому для этих соединений были рассчитаны коэффициенты преломления при $T_{пл}$. Для моносилана, тетрахлор- и тетрабромсилана, а также тетрахлорметана использованы экспериментальные данные о молярной рефракции, приведенные Бацановым [109]. Для остальных соединений молярные рефракции рассчитаны по рефракциям связей, заимствованным из работы [109]. Ввиду отсутствия экспериментальных данных о рефракциях связи Si—I молярную рефракцию иодозамещенных моносилана рассчитывали по уравнению Мейснера [45]. При этом использованы значения $V_{кр}$, рассчитанные на стр. 115. Рассмотрение характера взаимосвязи молярной рефракции и парахора галоидозамещенных моносилана и метана выявило ее линей-

Таблица 11

Значения коэффициентов преломления галоидозамещенных моносилана и метана

Соединения	Расчетные данные		Литературные данные		
	$T, ^\circ K$	n_D	$T, ^\circ K$	n_D	Источник
Моносилан	85	1,577	—	—	—
Монохлорсилан	155	1,563	—	—	—
Дихлорсилан	151	1,436	—	—	—
Трихлорсилан	293	1,402	293	1,404	[110]
Тетрахлорсилан	293	1,410	293	1,413	[111]
Монобромсилан	179,3	1,581	—	—	—
Дибромсилан	293	1,533	—	—	—
Трибромсилан	293	1,577	—	—	—
Тетрабромсилан	293	1,569	293	1,5644	[112]
Моноиодсилан	293	1,693	—	—	—
Диiodсилан	293	1,940	—	—	—
Триiodсилан	293	1,842	—	—	—
Тетраiodсилан	393	1,830	—	—	—
Метан	90,2	1,325	—	—	—
Монохлорметан	175,3	1,442	249,3	1,3712	[40]
Дихлорметан	293	1,427	293	1,42416	[40]
Трихлорметан	293	1,448	293	1,4456	[113]
Тетрахлорметан	293	1,452	293	1,4603	[113]
Монобромметан	179	1,525	213	1,470	[114]
Дибромметан	293	1,534	—	1,542	[115]
Трибромметан	293	1,599	—	1,5977	[113]
Тетрабромметан	363	1,537	—	—	—
Моноiodметан	293	1,532	293	1,5312	[62]
Диiodметан	293	1,666	293	1,7411	[62]
Триiodметан	393	1,673	—	—	—

соединений молярные рефракции рассчитаны по рефракциям связей, заимствованным из работы [109]. Ввиду отсутствия экспериментальных данных о рефракциях связи Si—I молярную рефракцию иодозамещенных моносилана рассчитывали по уравнению Мейснера [45]. При этом использованы значения $V_{кр}$, рассчитанные на стр. 115. Рассмотрение характера взаимосвязи молярной рефракции и парахора галоидозамещенных моносилана и метана выявило ее линей-

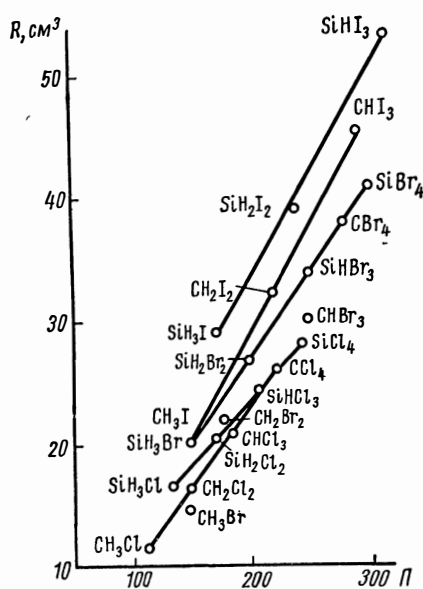


Рис. 25. Взаимосвязь молярной рефракции и парахора галоидозамещенных моносилана и метана.

ность в рядах $\text{SiH}_3\text{Г}—\text{SiHГ}_3$ и $\text{CH}_3\text{Г}—\text{CHГ}_3$ (рис. 25). Затем из уравнения

$$R_d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (19)$$

связывающего молярную рефракцию, плотность и коэффициент преломления, вычислены значения n_d^t и сопоставлены с литературными данными. На основе рассчитанных таким образом данных о молярной рефракции оценено значение рефракции связи Si—I, равное $\sim 16,5$, что близко к значению 16,05, полученному М. Х. Карапетьянцем [1] при интерполяции по графику

$$(R_d)_{\text{Э-I}} = f(R_d)_{\text{Э-Br}}$$

в ряду Э = C, Si, Ge, Sn.

Данные табл. 11 показывают удовлетворительное совпадение расчетных и литературных значений коэффициентов преломления галоидозамещенных моносилана и метана.

Расчет вязкости жидкости и пара. Экспериментальное определение вязкости жидкости проводилось лишь для трихлорсилана, тетрахлорсилана и тетрабромсилана. Из галоидозамещенных метана в литературе имеются данные о вязкости жидкости для три-, тетрахлор- и тетрабромсилана (табл. 12).

Таблица 12

Литературные данные о вязкости η жидкости трихлор-, тетрахлор- и тетрабромсилана

Тетрахлорсилан			Трихлорсилан			Тетрабромсилан		
Литература	$t, ^\circ\text{C}$	η $\text{мз} \cdot 10^{-3}$	Литература	$t, ^\circ\text{C}$	η $\text{мз} \cdot 10^{-3}$	Литература	$t, ^\circ\text{C}$	η $\text{мз} \cdot 10^{-3}$
[116]	-15	6,41	[118]	20	3,36	[119]	10	10,04
	-10	6,12		31,2	3,29		15	9,72
	-5	5,79					20	9,44
	0	5,54					30	8,90
	5	5,54					35	8,65
	10	5,16	[107]	—			40	8,42
	12	5,10					45	8,19
	15	5,01					50	7,98
	20	4,88					55	7,77
	25	4,78					60	7,57
	30	4,61			65	7,38		
	40	4,33			70	7,20		
					80	6,86		
					90	6,55		
[117]	0	5,51			100	6,25		
	15	4,75			110	5,97		
	25	4,17						
	35	3,87						
[107]		$0,5825 -$ $-6,13 \cdot 10^{-3} t +$ $+4,38 \cdot 10^{-5} t^2 -$ $-1,62 \cdot 10^{-7} t^3, \text{ мз}$						

В работе [120] было установлено, что существует линейная зависимость между молярной рефракцией R_d и константой Саудерса I

$$I = \frac{M}{\rho} [\lg(\lg \eta) + 2,9], \quad (20)$$

где η — вязкость жидкости, мз .

Ограниченность данных о вязкости галоидозамещенных моносиланов делает целесообразным использование этого соотношения в нашем случае, несмотря на его недостаточную точность.

Значения молярных рефракций галоидозамещенных моносилана и метана приведены выше. Проверка взаимосвязности между молярной рефракцией и парачором и молярными рефракциями аналогов в рядах $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$ и $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ (рис. 25 и 26) показывает наличие линейной зависимости, что дополнительно подтверждает надежность рассчитанных значений R_d .

В табл. 13 приведены расчетные значения константы Саудерса. В таблицу включены лишь те соединения, которые при 20°C находятся в жидком состоянии.

Рассмотрение рис. 27 показывает, что для три-, тетрахлорсилана, три- и тетрабромметана имеет место линейная зависимость между R_d

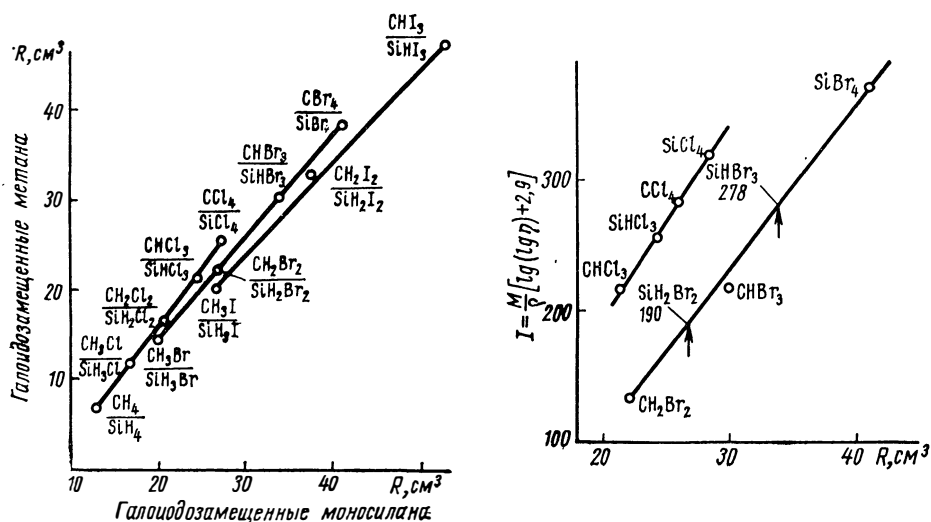


Рис. 26. Взаимосвязь молярной рефракции галоидозамещенных моносилана и метана.

Рис. 27. Рассчитанные значения вязкости жидкости ди- и трибромсилана на основе взаимосвязи константы Саудерса и молярной рефракции.

Таблица 13
Результаты расчета вязкости жидкости по уравнению Саудерса

Соединение	Исходные данные для расчета			I		$\eta_{20^\circ\text{C}}$, спз, расчетное	
	$R_{\text{мол}}$, см ³	$\rho_{20^\circ\text{C}}$, г/см ³	$\eta_{20^\circ\text{C}}$, спз	Литература	опытное		расчетное
Трихлорсилан	24,50	1,390	0,340	[121]	256	—	—
Тетрахлорсилан	28,44	1,450	0,462	[121]	320	—	—
Дибромсилан	26,82	2,200	—	—	—	190	0,158
Трибромсилан	33,89	2,623	—	—	—	278	0,441
Тетрабромсилан	40,96	2,722	0,944	—	369	—	—
Трихлорметан	21,206	1,522	0,58	[122, 123]	218	—	—
Тетрахлорметан	26,04	1,580	0,969	[124]	282,5	—	—
Дибромметан	22,132	2,440	0,104	[66]	136,0	—	—
Трибромметан	29,846	2,840	0,211	[125]	218,0	—	—

и I . Данные для ди-, трибромметана и тетрабромсилана также близки к линейной зависимости. Наличие линейной взаимосвязи у хлорзамещенных моносилана и метана позволяет, исходя из значений плотности, рассчитать для ди- и трибромсилана значения I , а затем и значения η при 20°C (см. табл. 13).

Данные о вязкости пара почти отсутствуют. Имеются лишь чрезвычайно неполные данные для моносилана, трихлорсилана и тетрабромсилана. Для расчета вязкости паров галоидозамещенных моносилана нами применена схема, включающая использование как эмпирических зависимостей, так и некоторых приемов метода сравнительного расчета.

Представляет интерес сопоставление температурного хода вязкости и упругости пара. Проверка, проведенная для хорошо изученных галоидозамещенных метана, показала, что зависимость $\lg p - \lg \eta$ носит линейный характер. Распространив эту зависимость на моносилан, три- и тетрахлорсилан и экстраполируя по значению температуры, получаем данные для температурного интервала 273—573°K, приведенные в табл. 14. Расхождения расчетных и литературных значений

Таблица 14

Вязкость паров моносилана, три- и тетрахлорсилана, $\text{пз} \cdot 10^4$

$T, ^\circ\text{K}$	Моносилан		Трихлорсилан		Тетрахлорсилан	
	по данным [122]	рассчитанные по $\lg p - \lg \eta$	по данным [123]	рассчитанные по $\lg p - \lg \eta$	по данным [123]	рассчитанные по $\lg p - \lg \eta$
273	1,078	1,07	0,935	0,935	0,922	0,91
288	1,134	1,12	—	0,98	—	0,98
303	—	1,17	—	1,02	—	1,02
304	—	—	1,044	—	—	—
313	—	1,23	—	1,07	—	1,07
323	—	1,29	—	1,10	—	1,10
330	—	—	—	—	1,115	—
373	1,436	1,44	—	1,26	—	1,26
423	—	1,58	—	1,38	—	1,36
473	—	1,74	—	1,48	—	1,51
523	—	1,82	—	1,59	—	1,62
573	—	1,91	—	1,66	—	1,70

не превышают 1,5%. Для большинства других галоидозамещенных моносилана нет хотя бы двух экспериментальных точек. Поэтому нами были испытаны методы Хиршфельдера, Лихта—Штехерта и Арнольда.

Метод Лихта—Штехерта [126] основывается на применении видоизмененного уравнения Сутерланда:

$$\frac{\mu_0^0}{\mu_{\text{кр}}^0} = T_r^{3/2}, \quad (21)$$

где μ_0^0 — вязкость при данной температуре;

$\mu_{\text{кр}}^0$ — вязкость при $T_{\text{кр}}$ и давлении 1 атм;

T_r — приведенная температура.

Применение предложенного Лихтом и Штехертом уравнения

$$\mu_0 = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{M^{1/2} \cdot P_{кр}^{1/2}}{T_{кр}^{1/2}} \cdot \frac{Tr}{Tr + 0,8} \quad (22)$$

приводит для галогензамещенных метана к получению мало надежных результатов. Для замещенных моносилана этот метод непригоден. Метод Хиршфельдера [127] основан на применении понятия интеграла столкновений. Расчет производится по формуле

$$\mu, \text{ смз} = 2,6693 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{MT}}{\sigma \Omega_v}, \quad (23)$$

где T — абсолютная температура, °К;

σ — диаметр столкновения, Å;

Ω_v — интеграл столкновения.

Значения Ω_v как функции $\frac{k_T}{\epsilon}$ табулированы, в частности, в монографии [128]. Диаметр столкновения рассчитывается с использованием зависимости

$$\sigma = \sim 0,833 \cdot \sqrt[3]{V_{кр}}. \quad (24)$$

В качестве данных о критических параметрах использованы результаты, описанные выше, а для SiHCl_3 , SiCl_4 , SiHBr_3 и SiBr_4 — экспериментальные данные работы [129]. Арнольд [121] предположил, что диаметр молекулы пропорционален кубическому корню из молярного объема при нормальной температуре кипения. В результате было получено уравнение

$$\mu_{\text{смз}}^0 = \frac{2,7 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{MT_{кр}}}{V_{\text{н.т.к.}}} \cdot \frac{T_r^{3/2}}{T_r + 1,47\theta}, \quad (25)$$

где $V_{\text{н.т.к.}}$ — молярный объем при н. т. к., $\text{см}^3/\text{моль}$;

$\theta = T_{\text{н.т.к.}}/T_{кр}$.

Для температурного интервала 273—573°К расчеты вязкости пара проведены нами как по уравнению Хиршфельдера, так и по уравнению Арнольда. Отбор наиболее достоверных данных из всей совокупности результатов расчетов проводился при сопоставлении литературных данных и рассчитанных значений (табл. 15). Это сопоставление показало, что сравнительно более достоверные, хотя и ориентировочные значения вязкости можно получить, применив уравнение Арнольда.

Таблица 15

Отклонения результатов расчетов вязкости пара галоидозамещенных метана и моносилана от литературных данных, %

Соединение	При расчете по уравнению		Соединение	При расчете по уравнению	
	(25)	(23)		(25)	(23)
Метан	2,0	5,5	Тетрахлорметан	4,0	7,0
Монохлорметан	1,5	2,2	Моносилан	8,0	13,0
Дихлорметан	4,0	6,0	Трихлорсилан	3,0	5,0
Трихлорметан	2,5	7,5	Тетрахлорсилан	1,0	7,0

Рекомендуемые значения η пара галоидозамещенных моносилана и метана

Соединение	$\eta \cdot 10^4$, лз, при температуре °К									
	273	288	303	313	323	373	423	473	528	573
Моносилан	1,07	1,12	1,17	1,23	1,29	1,44	1,58	1,74	1,82	1,91
Монохлорсилан	1,07	1,362	1,39	1,41	1,44	1,545	1,67	1,85	2,03	2,20
Дихлорсилан	1,02	1,08	1,14	1,18	1,22	1,42	1,61	1,80	1,97	2,14
Трихлорсилан	0,935	0,98	1,02	1,07	1,10	1,26	1,36	1,48	1,59	1,66
Тетрахлорсилан	0,922	0,98	1,02	1,07	1,10	1,26	1,36	1,51	1,62	1,70
Монобромсилан	1,173	1,240	1,306	1,354	1,400	1,626	1,842	2,062	2,262	2,470
Дибромсилан	1,06	1,124	1,200	1,240	1,280	1,507	1,722	1,93	2,125	2,235
Трибромсилан	1,000	1,050	1,120	1,168	1,200	1,415	1,621	1,83	2,03	2,22
Тетрабромсилан	0,872	0,965	1,025	1,060	1,103	1,300	1,492	1,790	1,878	2,070
Моноиодсилан	1,375	1,468	1,555	1,605	1,685	1,940	2,210	2,480	2,730	2,18
Диодсилан	1,182	1,260	1,35	1,39	1,445	1,71	1,96	2,35	2,455	2,715
Триодсилан	1,048	1,130	1,195	1,248	1,290	1,538	1,945	2,18	2,40	2,60
Тетраиодсилан	0,924	1,011	1,068	1,112	1,16	1,38	1,595	1,824	2,040	2,250
Метан	1,03	1,05	1,095	1,130	1,18*	1,33*	1,47*	1,60*	1,72*	1,85*
Монохлорметан	0,98*	1,005	1,055	1,094	1,15*	1,34*	1,52*	1,70*	1,87*	2,04*
Дихлорметан	0,91*	1,005	1,055	1,094	1,09*	1,27*	1,44*	1,60*	1,76*	1,92*
Трихлорметан	0,95*	0,925	0,983	1,02	1,10*	1,25*	1,42*	1,58*	1,75*	1,91*
Тетрахлорметан	0,933*	0,928	0,99	1,018	1,08*	1,20*	1,37*	1,52*	1,70*	1,82*
Монобромметан	0,965	1,022	1,082	1,120	1,160	1,345	1,530	1,705	1,870	2,045
Дибромметан	0,845	0,900	0,952	0,986	1,030	1,200	1,370	1,545	1,750	1,875
Трибромметан	0,733	0,780	0,830	0,863	0,893	1,052	1,208	1,360	1,515	1,665
Тетрабромметан	0,730	0,776	0,828	0,856	0,890	1,054	1,218	1,368	1,530	1,69
Моноиодметан	1,26	1,35	1,42	1,47	1,518	1,771	2,02	2,26	2,49	2,71
Диодметан	0,68	1,105	1,208	1,258	1,300	1,525	1,750	1,985	2,200	2,423
Триодметан	0,85	0,908	0,972	1,005	1,040	1,232	1,435	1,625	1,815	1,99

* Литературные данные.

Рекомендуемые значения вязкости пара приведены в табл. 16. Для моносилана, три- и тетрахлорсилана в качестве наиболее достоверных отобраны результаты расчетов по линейной зависимости $\lg p - \lg \eta$.

Расчет значений стандартной энтропии, энтальпии, теплоты плавления. Литературные данные об энтропии галоидозамещенных метана достаточно полны, но для некоторых соединений аналогичного ряда галоидозамещенных моносилана отсутствуют (табл. 17).

Значения $S_{98^\circ\text{K}}^0$ рассчитывались двумя способами. При первом способе для обоснования возможности перехода от хлор- к бром- и иодозамещенным проверяли наличие линейной взаимосвязи в следующих двух рядах сходных веществ:

I. Монохлорметан—дихлорметан—трихлорметан—тетрахлорметан;
монобромметан—дибромметан—трибромметан—тетрабромметан.

II. Монохлорметан—дихлорметан—трихлорметан—тетрахлорметан;
моноиодметан—диодметан—триодметан—тетраиодметан.

Затем для обоснования возможности перехода от замещенных метана к замещенным моносилана ту же проверку провели в рядах:

III. Монохлорсилан—дихлорсилан—трихлорсилан—тетрахлорсилан;
монохлорметан—дихлорметан—трихлорметан—тетрахлорметан.

IV. Тетрахлорметан—тетрабромметан—тетраиодметан;
тетрахлорсилан—тетрабромсилан—тетраиодсилан.

Таблица 17

Литературные данные об энтропии

Соединение	$S_{298^\circ\text{K}}^0$ кал/(моль·град)	Литера- тура	Соединение	$S_{298^\circ\text{K}}^0$ кал/(моль·град)	Литера- тура
Моносилан	48,88	[57]	Трихлорметан	70,66	[82,83]
Монохлорсилан	59,83	[81,82]	Тетрахлорметан	74,03	[82]
	59,86	[104]		73,94	[83]
Дихлорсилан	68,06	[82,125]		73,92	[132]
Трихлорсилан	75,0	[81]	Монобромметан	57,86	[61]
Тетрахлорсилан	80,06	[81,82]		58,82	[115]
	79,20	[91]	Дибромметан	70,08	[62]
Монобромсилан	62,72	[82,91]		70,02	[82,83]
Дибромсилан	73,92	[82,91]	Трибромметан	79,03	[62]
Тетрабромсилан	90,6	[82,91]		80,08	[82]
	90,3	[124]	Тетрабромметан	85,53	[62,83]
	89,42	[130]	Моноиодметан	60,66	[62]
Тетраиодсилан	96,61	[130]		60,47	[83]
Метан	44,90	[131]	Диодметан	76,84	[62]
Монохлорметан	55,18	[82]	Триодметан	85,41	[82]
Дихлорметан	64,59	[82,83]	Тетраиодметан	93,88	[82]

Удовлетворительные результаты этой проверки (рис. 28) дают основание для графического расчета значений энтропии трибром-, моно-, ди- и трииодсилана; эти значения равны соответственно 83,4; 64,4; 81,2 и 90,0 ккал/(моль·град) (рис. 29).

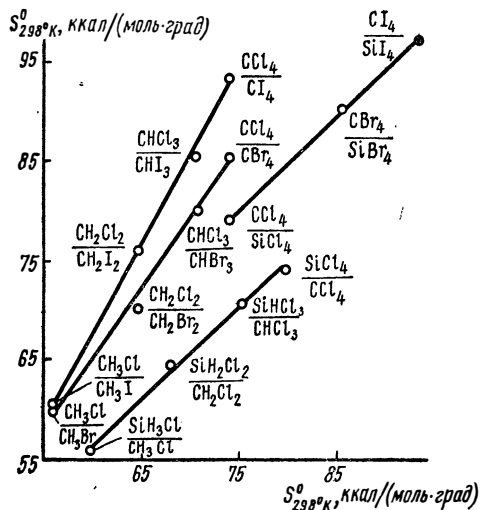


Рис. 28. Взаимосвязь $S_{298^\circ\text{K}}^0$ хлор-, бром- и иодзамещенных моносилана и метана.

В числителе указано вещество, энтропия которого отсчитана по оси абсцисс, в знаменателе — по оси ординат.

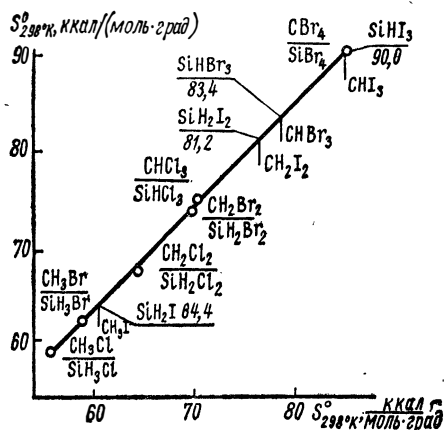


Рис. 29. Рассчитанные значения $S_{298^\circ\text{K}}^0$ трибром-, моно-, ди- и трииодсилана.

Значения стандартных теплот образования экспериментально неизученных соединений часто рассчитывают, применяя аддитивные методы. Однако в литературе для бром- и иодозамещенных моносилана какие-либо значения инкрементов отсутствуют. Поэтому единственно реальным является применение методов сравнительного расчета.

Таблица 18

Значения стандартной теплоты образования

Соединение	$H_{298^\circ\text{K}}^\circ$, ккал/моль	Литера- тура	Соединение	$H_{298^\circ\text{K}}^\circ$, ккал/моль	Литера- тура
Моносилан	7,3	[86]	Дихлорметан	-22,5	[82]
	7,8	[103]		-19,36	[39]
	8,75	[133]		Трихлорметан	-22,84
Монохлорсилан	-43,2	[134]	Тетрахлорметан	-24,7	[82]
	-48,0	[104]	Монобромме- тан	-8,6	[82]
Дихлорсилан	-58,0	[104]	Дибромметан	-8,5	[62]
	-76,3	[134]	Трибромметан	-1,0	[62]
Трихлорсилан	-146,0	[51]	Трибромметан	6	[62]
	-112,0	[134]		10	[82]
	-117,4	[135]		Тетрабромме- тан	12
Тетрахлорси- лан	-145,7	[82]	Тетрабромме- тан	20	[82]
	-154,0	[133]	Тетраиодсилан	-47,7	[138]
	-159,0	[69]	Моноиодметан	4,9	[62]
	-151,8	[136]		4,6	[82]
	-163,9	[137]	Диiodметан	27	[82]
Монобромсилан	-5,558	[62]	Триiodметан	51	[82]
Тетрабромсилан	-91,6	[62]	Тетраиодметан	59	[82]
Монохлорметан	-18,73	[39]			
	-20,63	[82]			

Для обоснования возможности перехода от ряда $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CBr}_4$, для которого имеются сравнительно надежные данные, к ряду $\text{SiH}_3\text{Br}-\text{SiBr}_4$ мы сопоставили значения $H_{298^\circ\text{K}}^\circ$ для рядов $\text{SiH}_3\text{Cl}-\text{SiCl}_4$ и $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CCl}_4$, приведенные в табл. 18, и вычислили при этом значения стандартных теплот образования ди- и трибромсилана, равные соответственно 38 и 71 ккал/моль. Сопоставление рядов $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CCl}_4$ и $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CBr}_4$ и выявление и в этом случае линейной взаимосвязи $H_{298^\circ\text{K}}^\circ$ позволило повторно с помощью рядов $\text{SiH}_3\text{Br}-\text{SiBr}_4$ и $\text{SiH}_3\text{Cl}-\text{SiCl}_4$ рассчитать значения для ди- и трибромсилана, равные соответственно 38 и 71 ккал/моль.

Данные о теплоте плавления хлорзамещенных моносилана весьма неполны. Опубликование работы [139] позволяет рассчитать теплоту плавления трихлорсилана на основе результатов изучения равновесия жидкость-кристалл в системе трихлорсилан-тетрахлорметан с помощью уравнения Мелвин-Хьюза:

$$\ln a = - \left(\frac{L_{\text{пл}} - \Delta C T_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \right) \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C}{T} \ln \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} \right), \quad (26)$$

где $L_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}$ — соответственно теплота и температура плавления чистого трихлорсилана;

T — температура плавления соединения данного состава;
 ΔC — разность значений теплоемкости трихлорсилана в жидком и твердом состоянии.

При концентрации, близкой к чистому четыреххлористому углероду, $\gamma_{\text{г}} = 1,08$ [139]. Температура плавления чистого CCl_4 равна 250°K . Значение температуры плавления трихлорсилана принято равным $146,6^\circ\text{K}$. Данные о теплоемкости твердого и жидкого трихлорсилана в литературе отсутствуют. Поэтому ΔC рассчитывалась нами по атомным инкрементам [84]. Инкременты для хлора определены по экспериментальным значениям теплоемкости четыреххлористого углерода, равным для твердого и жидкого состояний соответственно $7,92$ и $7,16$ кал/атом.

Рассчитанное таким образом значение теплоты плавления трихлорсилана равно ~ 2600 кал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М. X. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств М., «Наука», 1965.
2. Sarrau E. «Compt. rend.», **94**, 718 (1882).
3. Wroblewski M. S. «Compt. rend.», **99**, 136 (1884).
4. Keyes F. G., Taylor R. S., Smith L. B. «I. Math. Phys.», **1**, 211 (1922).
5. Dewar I. «Phyl. Magaz.», **18**, 210 (1884).
6. Corcoran W. H., Bowles R. R., Sage B. H., Lacey W. H. «Ind. Eng. Chem.», **37**, 825 (1945).
7. Olszewski M. K. «Compt. rend.», **100**, 940 (1885).
8. Mathias E. Le point crit. corps. purs 1904.
9. Cardoso E. «Arch. Sci. Phys. Nat.», **36**, 97 (1913).
10. Wiebe R., Brevoort M. I. «J. Amer. Chem. Soc.», **52**, 622, 631 (1930).
11. Harand I. «Monatsheft», **65**, 153 (1935).
12. McGovern. «Ind. Eng. Chem.», **35**, 1234 (1943).
13. Centnerszwer M. «Z. phys. chem.», **46**, 454 (1903).
- (1903).
14. Timmermans I. Physico-chemical constants of pure organic compounds, N—Y, 1950.
15. Vincent C., Chappind I. «Compt. rend.», **103**, 379 (1896).
16. Baume G. «J. de chime physique», **6**, 1 (1908).
17. Perry I. H. «J. phys. chem.», **31**, 1737 (1927).
18. Dzung L. S. «Brown. Boverly Rev.», **33**, 158 (1946).
19. Sugawara S. «J. Soc. Mech. Eng.», **37**, 491 (1934).
20. Seger G. «Angew. Chemie (Neue Folge)», **55**, N 7/8, 58 (1942).
21. Herz W., Neukirch E. «Z. phys. chem.», **104**, 433 (1923).
22. Kuenan I. P., Robson W. G. «Phyl. Mag.», **4**, 121 (1902).
23. Kobe K. A., Lynn R. E. «Chem. Rev.», **52**, № 1, 117 (1953).
24. Young S. «Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.», **12**, 374 (1909).
25. Pawlewski B. «Berichte», **15**, 2143 (1882).
26. Hannay I. B., Hogart I. «Proc. Roy. Soc.», **30**, № 20, 178 (1880).
27. Hannay I. B. «Proc. Roy. Soc.», **33**, № 218; 294 (1882).
28. Schmidt G. «Z. phys. chem.», **8**, 646 (1891).
29. Fisher R., Reichel T. «Mikrochemie», **31**, 102 (1943).
30. Adventowski K. «Bull. Internat. Acad. Sci.», NIA, Janvier, 330 (1911).
31. Henkelom W. «Rec. Trav. Chim.», **68**, 9/10, 661 (1949).
32. Keersom W. H. Les determinations physicochimiques and poids molekuaire. Paris. 1938.
33. Van Laar I. I. Die Zustandgleichung von Gasen und Flußigkeiten. Leipzig. 1924.
34. Parker T. W., Robinson P. C. «J. Am. Soc.», 2977, (1927).
35. Mendelejeff D. «Lieb. Ann.», **119**, 1 (1861).
36. Guldberg C. M. «Forh. Vid. Selsk.», **20**, 1 (1882).
37. Ramsay W., Shields I. «Z. phys. chem.», **12**, 433 (1893).
38. Walden P. «Z. phys. chem.», **65**, 129 (1909).
39. Rossini F. D. a. o. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ. 500. Wash. 1952.
40. Dreisbach R. R. Physical Properties of Chemical Compounds, v. II. 1959.
41. Guldberg C. M. «Z. phys. chem.», **5**, 374 (1890).
42. Prudhomme M. «J. Chim. Phys.», **18**, 95 (1920).
43. Prudhomme M. «J. Chim. Phys.», **18**, 270 (1920).

44. Prudhomme M. «J. Chim. Phys.», 18, 307 (1920).
45. Meissner H. P., Redding E. M. «Ind. Eng. Chem.», 34, 521 (1942).
46. Gates D. S., Thodos G. «Am. Inst. Chem. Eng.», 6, 50 (1950).
47. Herzog R. «Ind. Eng. Chem.», 36, 997 (1944).
48. Карапетьянц М. X., Чэн Гуанг-юе. Температуры кипения и давления насыщенных паров углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961.
49. Eucken A., Hauck P. «Z. phys. Chem.», 134, 161 (1928).
50. Stockland K. «Kong. Norsk. Vid. Selsk. Forh.», 12, 122 (1939).
51. Stock A., Somiesky C. «Berichte», 49, 111, 144 (1916).
52. Messerly, Aston. «J. Am. Soc.», 62, 887 (1940).
53. Landolt—Börnstein. Physicalisch—Chem. Tabellen.», II. 1960.
54. Wintgen R. «Berichte», 52, 724 (1919).
55. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М., ИИЛ, 1958.
56. Stock A., Zeidler F. «Berichte», 56, 986 (1923).
57. Kelley K. K. «Bl. Bur. Mines», № 383 (1935).
58. Ogier I. «Ann. chim. Phys.», 20, 5 (1880).
59. Raeder M. G. «Kong. Norsk. Vid. Selsk. Skr.», № 3, 1/118 (1929).
60. Mc Laren—White A. «Ind. Eng. Chem.», 22, 232 (1930).
61. Egan C. I., Kemp I. D. «J. Am. Soc.», 60, 2098 (1938).
62. Справочник химика. 2-е изд., т. 1. М., Госхимиздат, 1962.
63. Schumb W. C., Bickford F. A. «J. Am. Soc.», № 3, 1/118 (1929).
64. Landolt—Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Eigenschaften der Materie. 4. Teil. 1961.
65. Emeleus H. I., Maddock A. G., Reid C. «J. Chem. Soc.», 353 (1941).
66. Lydersen A. L. «Univ. Wisk. Eng. Expt. St.», Rept. 3. 1955.
67. Meissner H. P. «Chem. Eng. Progr.», 45, 149 (1949).
68. Robinson P. L., Smith H. C. «J. Chem. Soc.», 1262 (1926).
69. Stull D. R. «Ind. Eng. Chem.», 39, 540 (1947).
70. Quiy I. B., Wilkinson I. A. «J. Am. Soc.», 48, 902 (1926).
71. Landolt—Börnstein 2 Teil. Bandteil A. Eigenschaft der Materie. 1960.
72. Latimer W. H. «J. Amer. Soc.», 44, 90 (1922).
73. Stock A., Somiesky M. «Berichte», 50, 1739 (1917).
74. Mahanti P. C. «Phyl. Mag.», 20, 132, 274 (1935).
75. Skinner H. A. «Trans. Far. Soc.», 41, 645 (1945).
76. Pohland E. «Z. anorg. allg. Ch.», 201, 265 (1931).
77. Booth H. S., Swinehart C. F. «J. Amer. Soc.», 57, 1337 (1935).
78. Stock A., Somiesky C. «Berichte», 52, 695 (1918).
79. Handbook of Chemistry and Physics. 37 Ed. (1955—1956).
80. Колосовский И. А. «Журнал общей химии», 4, 269 (1934).
81. Černý C., Erdős E. «Chem. Listy», 47, 1745 (1953).
82. Карапетьянц М. X., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 34. М., 1961.
83. Gelles E., Pitzer K. S. «J. Am. Chem. Soc.», 75, 5259 (1953).
84. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К. П. и Равделя А. А. М., «Химия», 1965.
85. Kelley K. K. Contributions of the Data of theoretical Metallurgy. Bd. I—X. Wash. (1939—1949).
86. Gunn S. R., Green L. G. «J. Phys. Chem.», 65, 779 (1961).
87. Madigan I. R., Cleveland F. F. «J. Chem. Phys.», 19, 119 (1951).
88. Černý C., Erdős E. «Chem. Listy», 47, 1742 (1953).
89. Hicks I. F. G., Hooley I. G., Stephenson C. C. «J. Am. Chem. Soc.», 66, 1064 (1944).
90. Schäfer H., Nickl S. «Z. anorg. allg. chem.», 274, 250 (1953).
91. Mayo D. W., Opitz H. E., Peacke I. S. «J. Chem. Phys.», 23, 1344 (1955).
92. Weissman H. B., Bernstein R. B., Rosser S. E., Maister A. G. «J. Chem. Phys.», 23, 544 (1955).
93. Свердлин А. С. «Журнал физической химии», 32, 659 (1958).
94. Vold R. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 59, № 8, 1715 (1937).
95. Маслов Ю. П., Маслов П. Г. «Журнал физической химии», 32, 1715 (1958).
96. Wood S. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 59, № 8, 1510 (1937).
97. Edgell W. F., Glockler G. «J. chem. Phys.», 9, № 6, 484 (1941).
98. Penlon P. F., Cleveland F. F., Meister A. G. «J. Chem. Phys.», 19, 1561 (1951).
99. Frank A., Clusius K. «Z. ph. chem.», 42, 395 (1939).
100. Grimm H. G. «Z. phys. chem.», 102, 113 (1922).

101. Skinner G. B., Buehrwein R. A. «J. phys. chem.», **59**, 113 (1955).
102. Грубы А., Трусил З. «Coll. Czech. Comm.», **25**, 2323 (1960).
103. Brim E. O., Humphreys H. M. «J. phys. chem.», **61**, 829 (1957).
104. Шаулов Ю. М., Коробов В. В., Голосова Р. М., Волков В. Л. «Журнал физической химии», **40**, № 8, 2893 (1966).
105. Watschinski A. I. «Z. phys. chem.», **84**, 643 (1913).
106. Лapidус И. И., Сейфер А. Л., Нисельсон Л. А. «Изв. вузов», Цветная металлургия, **2**, 92, 1966.
107. Нисельсон Л. А., Пугачевич П. П., Соколова Т. Д., Бедердинов Р. А. «Журнал неорганической химии», **10**, № 6, 1297 (1965).
108. Пугачевич П. П., Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Ануров Н. С. «Журнал неорганической химии», **8**, № 4, 791 (1963).
109. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия М., Изд-во МГУ, 1950.
110. Черняев В. Н., Нисельсон Л. А. «Изв. вузов». Цветная металлургия, **2**, 135, 1960.
111. Нисельсон Л. А., Серяков Г. В. «Журнал неорганической химии», **5**, № 5, 1139 (1960).
112. Abati G. «Z. phys. chem.», **25**, 353 (1898).
113. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы в химии. М., Госхимиздат, 1960.
114. Grosse A. V., Wacker R. C., Lynn C. B. «J. phys. chem.», **44**, № 3, 275 (1940).
115. Tabellbuch Chemie. 2 Auflage. Berlin, 1960.
116. Lutschinski G. P. «Z. phys. chem.», **A171**, 348 (1934).
117. Bowden S. T., Morgan A. R. «Phyl. Mag.», **29**, 367 (1940).
118. Mackenzie C. A., Mills A. P., Scott I. M. «J. Amer. Chem. Soc.», **72**, 2032 (1950).
119. Лучинский Г. П. «Журнал общей химии», **7**, № 15, 2116 (1937).
120. Lagemann R. T. «J. Amer. Chem. Soc.», **67**, 998 (1945).
121. Arnold I. H. «J. Chem. Phys.», **1**, 170 (1933).
122. Pankine A. O., Smith C. I. «Pr. Phys. Soc.», **34**, 181, (1921—22).
123. Лельчук С. Л., Тубьянская В. С. Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат, 1961.
124. Kelley K. K. «Bl. Bur. Mines.», № 476 (1949).
125. Altman R. L. «J. Chem. Phys.», **31**, 1035 (1959).
126. Licht W., Stechert D. G. «J. Phys. Chem.», **48**, 23 (1944).
127. Hirschfelder I. O., Curtiss C. F., Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N—Y, № 1, 1954.
128. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М., Госгoptехиздат, 1964.
129. Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Лapidус И. И. «Журнал неорганической химии», **12**, 1423 (1967).
130. Teck P. «Vesh. Kon. Vlaam. Acad. Kl. Wet.», **11**, 5 (1949).
131. Asundi R. K., Karim M., Samuel R. «Pr. phys. Soc.», **50**, 581 (1938).
132. Hildebrand D. L., Mc Donald R. A. «J. chem. Soc.», **63**, 1521 (1959).
133. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry. (1955).
134. Аликберов С. С., Шкловер Л. П. «Журнал неорганической химии», **5**, № 3, 513 (1960).
135. Wolf E. «Z. anorg. allg. chem.», **313**, 7/4, 228 (1961).
136. Friedel C. «Lieb. Ann.», **149**, 96 (1869).
137. Ruff O. «Berichte», **41**, 3738 (1908).
138. Evans D. F., Richards R. E. «J. Chem. Soc.», **19**, 1292 (1952).
139. Блум Г. З., Даниэлова Г. Т., Ефанова Л. Н. «Журнал физической химии», **40**, № 2, 2107 (1966).

Статья поступила 21 января 1967 г.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Обоснование расчетных соотношений. Вязкость разреженных газов в настоящее время рассчитывают, как правило, по формулам молекулярно-кинетической теории, используя различные потенциалы взаимодействия двух молекул. В частности, в области высоких температур в качестве такого потенциала часто используется потенциал отталкивания, так как при этих температурах силы притяжения нейтральными недиссоциированными молекулами проявляются значительно слабее по сравнению с силами отталкивания.

Широко распространены две функции потенциала отталкивания: степенная

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^s} \quad (1)$$

и показательная

$$\varphi(r) = Be^{-r/\rho}, \quad (2)$$

где $\varphi(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия;

r — расстояние между центрами двух молекул;

A, B, s, ρ — постоянные.

Величина $\varphi(r)$ входит в формулу вязкости газа через интегралы столкновений $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ [1]:

$$[\mu]_1 = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi M k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)}, \quad (3)$$

где

$[\mu]_1$ — первое приближение к коэффициенту вязкости;

M — молекулярный вес;

k — константа Больцмана;

σ — «диаметр столкновения»;

$\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ — приведенный интеграл столкновений, выражающий отличие выбранной молекулярной модели от модели твердых сфер;

T^* — приведенная температура.

Значения $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$, как правило, табулируются.

В случае выбора потенциала (1) формула для вязкости газа приобретает простой вид [1]:

$$\mu = d T^n, \quad (4)$$

где d и n — характерные для каждого газа константы, связанные с параметрами потенциала;

поправка на третье приближение к коэффициенту вязкости $f_{\mu}^{(3)}$ в области высоких температур принята не зависящей от температуры.

Формула (4) проста и удобна для расчета вязкости разреженных газов. В той области температуры, где справедлив потенциал (1), константы d и n однозначно определяются из опытных значений вязкости по уравнению прямой

$$\log \mu = \log d + n \log T. \quad (5)$$

Однако в ряде работ утверждается, что наиболее обоснованной формой потенциала отталкивания является показательная функция в форме (2).

При использовании потенциала (2) в работе [5] получена следующая формула для вязкости газов:

$$[\mu]_1 = \frac{133,46 \cdot 10^{-7} (MT)^{1/2}}{\alpha^2 Q^2 I_{2,2}(\alpha)}, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \ln (B/kT);$$

$I_{2,2}(\alpha)$ — интеграл столкновений, табулированный по аргументу α . Соотношение (6) намного сложнее формулы (4).

Нами была проведена оценка различий в результатах расчета по формуле (4) и по соотношению, полученному с использованием потенциала (2). При этом формула (6) была преобразована в вид, удобный для расчетов и позволяющий однозначно определять входящие в нее константы. Преобразование выполнено следующим образом.

Неявные температурные зависимости приведенных интегралов столкновения трансформированы в явные аналитические соотношения путем использования некоторых физических концепций теорий столкновений. Из теории столкновений [7] следует, что изменение вязкости газов с температурой связано с зависимостью эффективного сечения рассеяния от относительной скорости частиц.

Приведенный интеграл столкновений в формуле (3) можно рассматривать как функцию, определяющую дополнительную, по сравнению с моделью твердых сфер, зависимость вязкости от температуры.

Сопоставляя приведенный интеграл столкновений и приведенное эффективное сечение, определяемое как

$$Q^* = Q/\pi r_0^2, \quad (7)$$

где r_0 — диаметр твердой сферы, получим для центров отталкивания с потенциалом (1)

$$\left. \begin{aligned} \Omega^{(2,2)*}(T^*) &= aT^{-2/s} \\ Q^* &= bE^{-2/s} \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где a и b — постоянные, связанные с параметрами потенциала.

Последний результат вытекает как из теории [8], так и из опытов по рассеянию на малые углы [9]. Теория показывает, что при высоких скоростях частиц эффективное сечение рассеяния совпадает с сечением рассеяния на малые углы. Опыты подтверждают, что в исследуемой области температур зависимость эффективного сечения рассеяния на малые углы от энергии рассеиваемых частиц выражается зависимостью типа (8).

В опытах [9] показано, что в случае потенциала (2) эффективное сечение рассеяния на малые углы зависит от энергии рассеиваемых частиц, как

$$Q = (D_1 - F_1 \log E)^2, \quad (9)$$

где D_1 и F_1 — характерные константы, т. е.

$$Q^* = (D - F \log E)^2. \quad (10)$$

Можно ожидать, что выражение $\alpha \sqrt{I_{2,2}(\alpha)}$ в формуле (6), соответствующее $\sqrt{\Omega^{(2,2)*}(T^*)}$ в формуле (3), есть линейная функция $\log T$ в той области, где выполнимо соотношение (10). Табулированные [5] значения $I_{2,2}(\alpha)$ были использованы нами для проверки данного предположения. Температурная зависимость функции $\alpha \sqrt{I_{2,2}(\alpha)}$ проанализирована для значений аргумента α от 7,25 до 14, что для различных газов соответствует температурам от 300 до 3000°K. На рис. 1 эта зависимость представлена для гелия и аргона; использованы константы потенциала (2): $B = 0,0615 \cdot 10^{-8}$ эрг для He, $B = 5,125 \cdot 10^{-8}$ для Ar [4].

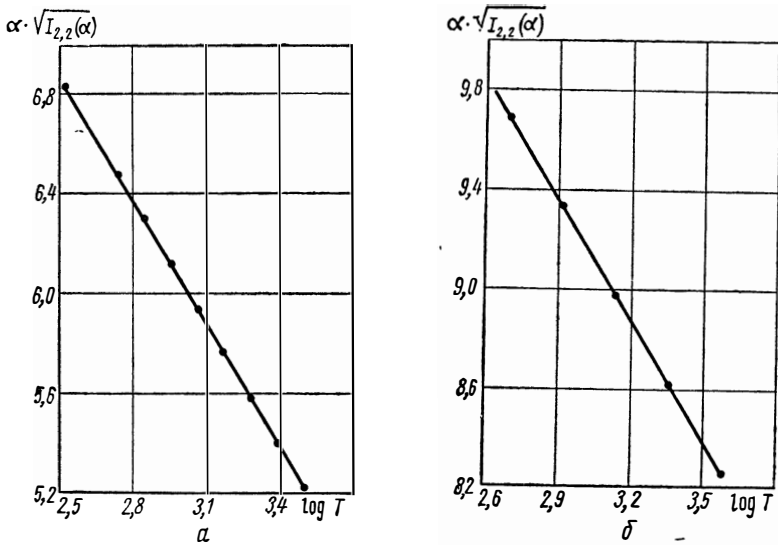


Рис. 1. Зависимость $\alpha \sqrt{I_{2,2}(\alpha)}$ от температуры:
а—для гелия; б—для аргона.

Из рисунка видно, что

$$\alpha^2 I_{2,2}(\alpha) = (K_1 - L_1 \log T)^2, \quad (11)$$

где K и L — характерные для каждого газа константы, определяемые по уравнению прямой

$$T^{1/4} / \sqrt{\mu} = K - L \log T; \quad (12)$$

поэтому от формулы (6) мы переходим к формуле

$$[\mu]_1 = \frac{133,46 \cdot 10^{-7} (MT)^{1/4}}{Q^2 (K_1 - L_1 \log T)^2}. \quad (13)$$

При высокой температуре окончательно получаем

$$\mu = \frac{\sqrt{T}}{(K - L \log T)^2} \quad (14)$$

Для проверки соотношений (4) и (14) в области высоких температур и для определения входящих в эти формулы констант были использованы опытные данные о вязкости H_2 , He, Ar, N_2 , O_2 и CO_2 .

На рис. 2, а представлены результаты обработки данных [10—12] о вязкости нормального водорода. Из рисунка видно, что, начиная

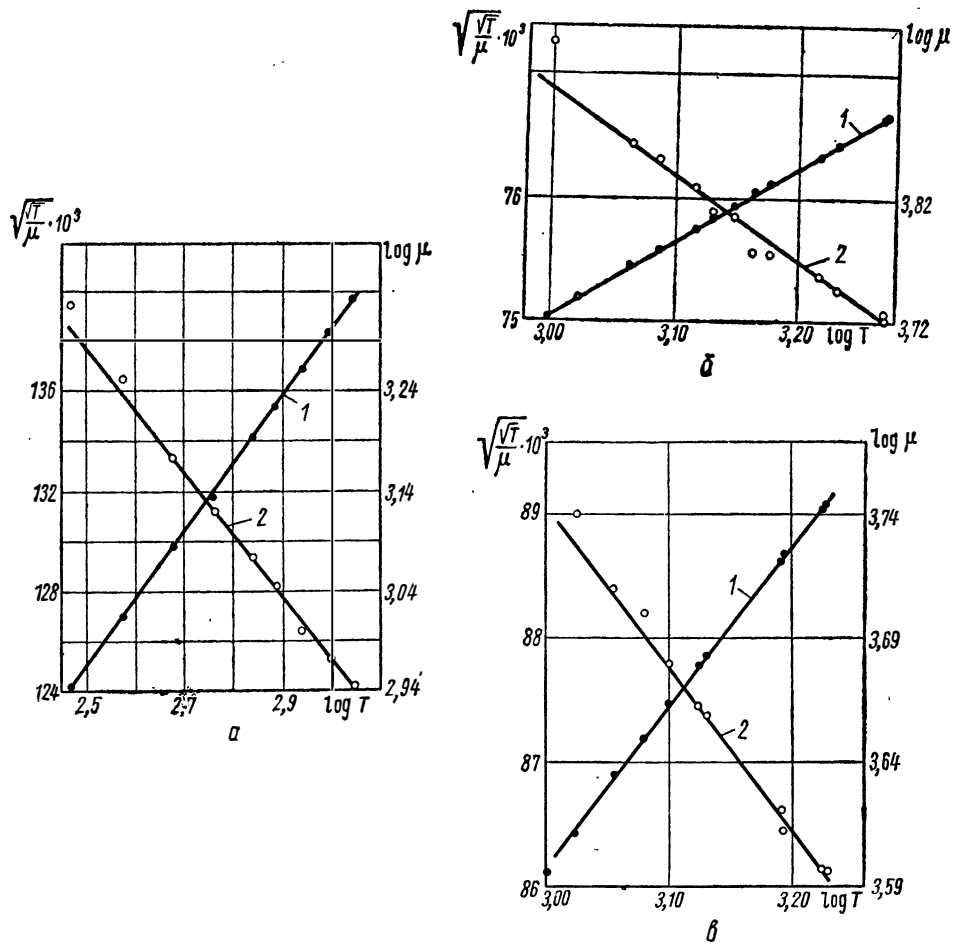


Рис. 2. Зависимость $\log \mu$ (1) и $T^{1/4} \sqrt{\mu}$ (2) от $\log T$:
а—для нормального водорода; б—для аргона; в—для углекислого газа.

с определенной температуры, опытные данные укладываются на прямые линии с некоторым разбросом. Величина этого разброса может быть оценена сопоставлением результатов расчета по формулам (4) и (14) и опытных данных. При этом выяснилось, что, начиная примерно с $400^\circ K$, отклонение опытных данных от расчетных (за исключением одной точки) не превышает $\pm 0,3\%$. Обе зависимости (4) и (14) дают практически одинаковые результаты.

На рис. 2, б проведена аналогичная обработка для аргона [13], а на рис. 2, в — для двуокиси углерода [13]. Для этих газов, начиная

с температуры примерно 1100°К, отклонения экспериментальных данных от расчетных не превышают $\pm 0,3\%$ (за исключением одной точки для каждого газа). Результаты расчета по формулам (4) и (14) идентичны.

То же самое получается и при обработке опытных данных по другим газам. Результаты расчетов по обеим формулам остаются идентичными и при распространении на область более высоких температур. В табл. 1 в качестве примера сопоставлены результаты расчета по

Таблица 1

Сравнение экспериментальных значений вязкости нормального водорода с расчетными

T, °К	$\mu_{\text{эксп}}$	Значения μ , рассчитанные по формуле			
		(4)	δ , %	(14)	δ , %
293,16	880,8	881,6	-0,11	888,9	-0,91
373,16	1038	1038	0	1043	-0,48
473,16	1221	1218	+0,25	1221	0
572,16	1389	1385	+0,29	1385	+0,29
685,16	1563	1563	0	1563	0
763,16	1681	1681	0	1680	+0,06
864,16	1839	1828	+0,60	1825	+0,77
986,16	1993	1999	-0,30	1996	-0,15
1098,16	2149	2149	0	2152	-0,14

формулам (4) и (14) для нормального водорода. Значения констант в формулах определены по данным работы [11]. Из таблицы видно, что экстраполяция значений вязкости разреженных газов в область высоких температур с одинаковым успехом может быть выполнена как по формуле (4), так и по формуле (14). Однако вследствие большей простоты формула (4) представляется нам более удобной для расчетов.

Аналогичные сравнения экспериментальных значений вязкости с расчетными даны также для аргона и углекислого газа (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Сравнение экспериментальных значений вязкости аргона с расчетными

T, °К	$\mu_{\text{эксп}}$	Значения μ , рассчитанные по формуле			
		(4)	δ , %	(14)	δ , %
997,1	5295	5346	-0,95	5344	-0,92
1053,3	5490	5516	-0,47	5515	-0,45
1158,1	5825	5825	-0,00	5824	+0,02
1219,9	6000	6003	-0,05	6002	-0,03
1307,1	6245	6245	0,00	6245	0,00
1353,3	6390	6368	+0,35	6368	+0,35
1407,4	6515	6516	-0,02	6514	+0,02
1458,1	6690	6651	+0,59	6650	+0,60
1503,1	6785	6769	+0,24	6767	+0,27
1649,5	7148	7141	+0,10	7137	+0,15
1707,1	7295	7283	+0,16	7279	+0,22
1866,1	7665	7665	0,00	7665	0,00
1868,1	7685	7670	+0,20	7665	0,26

Таблица 3

Сравнение экспериментальных значений вязкости углекислого газа с расчетными

T, °К	$\mu_{\text{эксп}}$	Значения μ , рассчитанные по формуле			
		(4)	δ , %	(14)	δ , %
1002,5	3940	3999	-1,48	3997	-1,43
1060,3	4110	4131	-0,51	4138	-0,68
1134,1	4310	4310	-0,02	4320	-0,23
1201,1	4455	4470	-0,34	4476	-0,47
1258,1	4603	4603	-0,00	4612	-0,20
1330,1	4770	4768	+0,04	4774	-0,08
1351,1	4815	4814	+0,02	4824	-0,19
1553,1	5254	5258	-0,08	5255	-0,02
1560,1	5288	5272	+0,30	5281	-0,13
1678,1	5523	5521	+0,04	5527	-0,07
1686,1	5537	5537	0,00	5539	-0,04

Результаты расчетов. Предварительно были отобраны наиболее надежные опытные данные, которые обрабатывались затем в координатах ($\log \mu - \log T$). В той области температуры, где справедливо применение потенциала (1), зависимость $\log \mu = f(\log T)$ должна представлять собой прямую линию. Как и следовало ожидать, результаты обработки экспериментальных значений показали, что для различных газов степень приближения опытных данных к теоретической прямой различна. Во всех рассмотренных нами случаях экспериментальные точки укладывались на изогнутые линии, выпуклость которых направлена вверх. По мере увеличения температуры кривизна линий уменьшалась и при высокой температуре становилась незначительной.

В связи с этим при экстраполяции по соотношению (4) целесообразно использовать опытные данные, относящиеся к наиболее высоким температурам. В таком случае погрешность экстраполяции по уравнению (4) будет наименьшей, а экстраполированные значения вязкости могут быть только завышенными.

Таблица 4

Значения вязкости ($\times 10^{-7}$ н · сек/м²) газов, рассчитанные по формуле (4)

$T, ^\circ K$	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Ar	$T, ^\circ K$	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Ar
300	199,6	89,54	—	—	—	—	1300	533,4	240,7	558,1	466,5	469,7	626,3
400	242,4	108,7	—	—	—	—	1400	560,7	253,1	584,2	487,0	491,7	653,7
500	281,5	126,4	—	—	—	—	1500	587,0	265,3	609,8	507,0	513,4	680,5
600	318,1	143,0	—	—	—	—	1600	613,1	277,0	634,6	526,4	534,2	706,2
700	352,6	158,6	380,6	—	—	—	1700	638,4	288,6	658,9	545,3	554,6	731,3
800	385,6	173,6	413,4	—	—	—	1800	663,3	300,0	682,6	563,7	574,8	756,0
900	417,2	187,9	444,6	—	—	—	1900	687,9	311,1	705,8	581,7	594,4	780,0
1000	447,6	201,8	474,5	400,4	399,1	—	2000	711,7	322,1	728,5	599,4	613,5	803,4
1100	477,1	215,1	503,4	423,3	423,5	—	2500	826,4	374,4	836,4	682,3	704,7	913,9
1200	505,8	228,1	531,3	445,2	446,5	598,1	3000	933,7	423,4	936,1	758,8	789,1	1016

Результаты расчетов, выполненные с помощью этой методики для гелия, водорода, кислорода, азота, аргона и двуокиси углерода, сведены в табл. 4.

Гелий. О силах притяжения в газе можно судить по глубине потенциальной ямы. Поскольку у гелия она мала, соотношение (4) с достаточно высокой степенью точности описывает опытные данные уже при умеренных значениях температуры ($T \approx 300^\circ K$). Константы d и n в соотношении (4) были определены по экспериментальным величинам [11, 14—16] в интервале от 270 до 1100°K. В этом диапазоне температур для гелия практически не наблюдается тенденции к изменению d и n , о чем можно судить по отклонению опытных данных от линейной зависимости $\log \mu = f(\log T)$. Данные [11], полученные относительным методом, были нами скорректированы с учетом наиболее надежных значений вязкости воздуха [16].

В результате обработки получена следующая расчетная формула:

$$\mu = 43,987^{0,6692} \quad (15)$$

Здесь и во всех последующих формулах T в °K, μ в $[g/(см \cdot сек)] \times 10^7$.

На рис. 3 приведено отклонение опытных точек от значений, рассчитанных по формуле (15). Для данных [11, 14] оно находится в пределах погрешности эксперимента.

Данные [15, 16] не нанесены на рис. 3, поскольку в указанных работах приведено только по одной опытной точке при температурах ниже 300°K, что хорошо согласуется с результатами работ [11, 14].

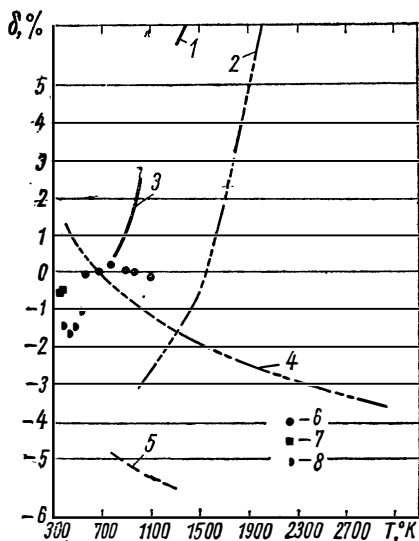


Рис. 3. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости He, указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (15):

1—[5]; 2—[17]; 3—[4]; 4—[18]; 5—[19]; 6—[11]; 7—[14]; 8—[20].

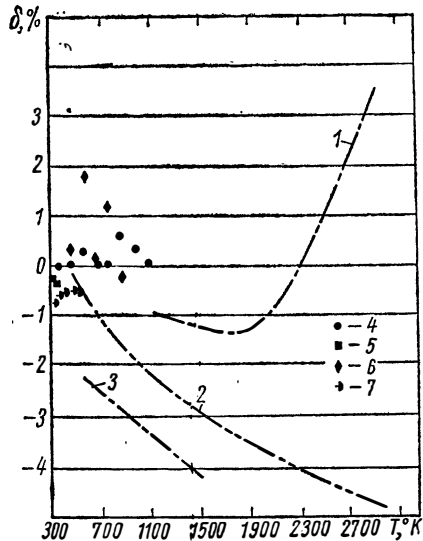


Рис. 4. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости H₂, указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (16):

1—[21]; 2—[18]; 3—[19]; 4—[11]; 5—[14]; 6—[10]; 7—[12].

Недавно опубликованные опытные данные [20] отклоняются от расчетных значений на величину, большую, чем приписываемая авторами [20] погрешность $\pm 0,5\%$. Как следует из рис. 3, отклонение данных [20] достигает 1,5% в сторону занижения. Такое расхождение с рассчитанными по формуле (15) обусловлено, по нашему мнению, тем, что погрешность получения опытных величин [20] несколько выше 0,5%. Это подтверждается также сопоставлением значений [20] с весьма надежными опытными данными [11, 14—16], от которых данные [20] отклоняются на $\sim 0,8\%$ в сторону занижения.

При температурах выше 1100°K опытные значения вязкости гелия отсутствуют, и поэтому дальнейшие сравнения можно провести только с расчетными величинами и данными опытов по рассеянию нейтральных частиц. С этой целью на рис. 3 нанесены кривые по результатам работ [4, 17—19].

В [19] вязкость рассчитывалась по потенциалу Леннарда-Джонса (6—12) с параметрами, определенными в области умеренных значений температур. В [18] для расчетов был также использован потенциал (12—6), но его параметры определялись усреднением в широком интервале температуры. Из рис. 3 легко видеть, что только это изменение методики расчета вязкости гелия приводит к существенному изменению получаемых значений.

В [4] использован потенциал экспоненциального отталкивания. В [17] в диапазоне умеренных температур вязкость рассчитана с использованием потенциала (\exp^{-6}), а при более высоких температурах использованы данные опытов по рассеянию.

Результаты [5] не нанесены на рис. 3, так как они отклоняются от рассчитанных по формуле (15) на +6,4% при 1000°K и на +12,3% при 2000°K. В этой работе, как и в [4], использован потенциал экспоненциального отталкивания.

Водород. Глубины потенциальных ям у водорода и гелия близки друг к другу, и поэтому нижний температурный предел использования формулы (4) для водорода примерно тот же, что и для гелия. Для определения постоянных d и n были использованы опытные данные [10—12, 14] в интервале температур от 300 до 1100°K. При этих температурах, как и для гелия, для водорода не заметны изменения d и n . В результате обработки опытных данных получена следующая расчетная формула:

$$\mu = 19,08T^{0,6747} . \quad (16)$$

На рис. 4 нанесены отклонения экспериментальных значений вязкости [16—12, 14] от рассчитанных по формуле (16). За исключением одной точки из работы [11] при $T = 864,16^\circ\text{K}$ отклонения не превышают погрешности получения опытных данных.

Имеющиеся экспериментальные значения вязкости водорода ограничены температурой 1100°K. Для более высоких температур на рис. 4 приведено сравнение с результатами расчетных работ [18, 19, 21].

О методах расчета, использованных в [18, 19], сказано выше.

В работе [21] вязкость водорода рассчитана в диапазоне от 1000 до 15000°K с использованием потенциала взаимодействия, комбинируемого из межатомных потенциалов.

Кислород. Имеющиеся экспериментальные данные для кислорода ограничены температурой 1100°K. Для определения констант в формуле (4) были полностью использованы опытные данные [11, 22] при температурах до 1000°K. При более высоких температурах данные работы [22] были исключены, так как их дальнейший температурный ход вызывает сомнение.

Получена следующая расчетная формула:

$$\mu = 66,24T^{0,6184} . \quad (17)$$

В отличие от гелия и водорода, кривизна линии для кислорода в координатах ($\log\mu - \log T$) более заметна в экспериментальном диапазоне температур. Частично это объясняется тем, что глубина потенциальной ямы для кислорода значительно больше, чем для гелия и водорода. Заметная кривизна линии в координатах ($\log\mu - \log T$) не позволяет использовать широкий диапазон температур для определения d и n . В формуле (17) числовые величины определены в интервале 700—1100°K, в котором опытные точки описываются прямой линией в пределах погрешности эксперимента. Поэтому нижний предел применения формулы (17) ограничивается 700°K. Кроме того, следует ожидать, что при одинаковых температурах погрешность экстраполяции по формуле (17) будет выше, чем для гелия и водорода. Ниже для азота будет приведена оценка возможной погрешности расчета по формуле (17) при температуре 3000°K.

На рис. 5 сравниваются экспериментальные данные с величинами, рассчитанными по формуле (17). Отклонения находятся в пределах

погрешности опытов для всех точек, за исключением неиспользованных данных [22] при температурах выше 1000°K. Нанесены и кривые по результатам расчетных работ [4, 18, 19, 23—26].

В работе [23] метод расчета аналогичен использованному в [21]. В [24] экстраполяция осуществлена по модифицированному уравнению Сезерленда. В [26] разработан новый метод с использованием параметров потенциала Леннарда-Джонса (12—6), зависящих от температуры.

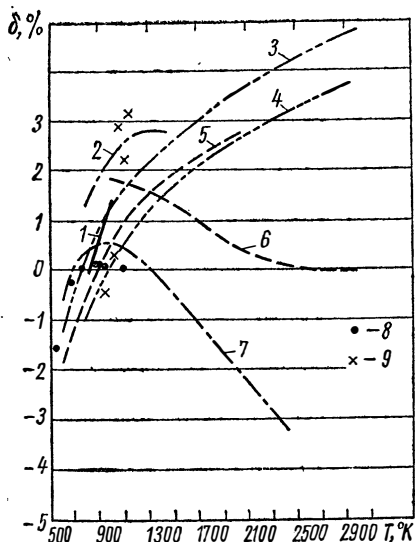


Рис. 5. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости O_2 указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (17):

1—[4]; 2—[19]; 3—[18]; 4—[26]; 5—[25]; 6—[23]; 7—[24]; 8—[11]; 9—[22].

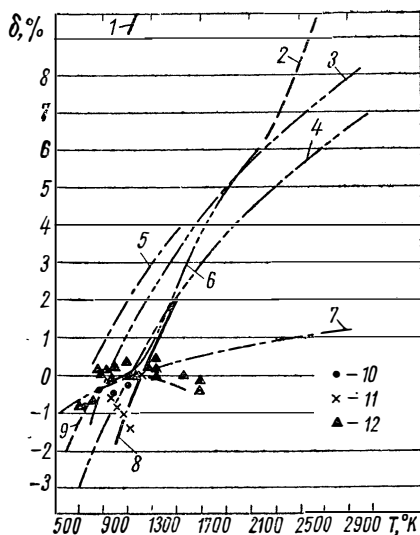


Рис. 6. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости N_2 , указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (18):

1—[5]; 2—[23]; 3—[26]; 4—[18]; 5—[19]; 6—[17]; 7—по формуле (18'); 8—[4]; 9—[25]; 10—[11]; 11—[27]; 12—[13].

Азот. Вязкость азота в разреженном состоянии экспериментально определена вплоть до $T \approx 1700^\circ K$. Это позволяет исследовать зависимость (4) в широком температурном интервале.

Глубина потенциальной ямы для азота сравнима с таковой для кислорода, и поэтому в координатах $(\log \mu - \log T)$ опытные точки для азота укладываются на линию, кривизна которой также заметна. По этой причине для экстраполяции использованы экспериментальные данные [11, 13, 27] при температуре только выше 1000°K. В пределах погрешности эксперимента эти данные описываются формулой:

$$\mu = 71,91T^{0,5819}. \quad (18)$$

На рис. 6 приведены отклонения экспериментальных и расчетных значений вязкости [4, 17—19, 22, 25, 26] от определяемых по формуле (18). Все опытные точки лежат в пределах погрешности эксперимента. Расчетные значения [5] не нанесены на график, поскольку уже при 1000°K они лежат выше определенных по формуле (18) на 9,1%, а при 2000°K — на 16,1%.

Поскольку глубины потенциальных ям для азота и кислорода почти равны, можно предположить, что кривизна линий $\log \mu = f(\log T)$

для этих газов будет отличаться незначительно. Если это допустить, то представляется возможным оценить вероятную погрешность экстраполяции по формуле (17). С этой целью определены константы в формуле (4) для азота в том же интервале температур, что и для кислорода, т. е. между 700 и 1100°K.

Получена следующая формула:

$$\mu = 65,25T^{0,5956} . \quad (18)$$

При экстраполяции до 1700°K величины, рассчитанные по соотношению (18'), выше опытных на 0,46%. При 3000°K разница между величинами, рассчитанными по формулам (18') и (18), составляет $\pm 1,28\%$. Учитывая, что ошибка экстраполяции уменьшается при использовании высокотемпературных данных, можно предполагать, что погрешность рассчитанных по формуле (18) величин при 3000°K не превысит $+(1,5 \div 2,0)\%$. В таком случае значения вязкости по формуле (18) будут завышены на 2,8—3,3%.

Сравнив значения констант в формулах (18') и (17), можно считать, что при 3000°K рассчитанные по формуле (17) величины будут завышены на 3,5—4%.

Аргон. Опытные данные о вязкости аргона при высоких температурах (до 1800°K) приведены в работах [11, 13, 28]. На основании анализа в качестве базовых были использованы опытные значения [28] в интервале температур от 1200 до 1800°K. Полученная формула имеет вид:

$$\mu = 99,38T^{0,5779} . \quad (19)$$

На рис. 7 представлено сравнение опытных [11, 13, 28] и расчетных [4, 17—19, 25] величин с данными, полученными по формуле (19).

Значения [5], как и в предыдущих случаях, отклоняются значительно и поэтому не нанесены на рис. 7. Недавно опубликованные значения вязкости [29], найденные с помощью опытов по рассеянию, превышают рассчитанные по формуле (18) на несколько десятков процентов.

Как для кислорода и азота, представляется возможным и для аргона оценить вероятную погрешность расчета по формуле (19). С этой целью аналогичным методом была получена формула на основании опытных данных, относящихся к интервалу температур 700—1100°K. На рис. 7 нанесены расхождения между величинами, рассчитанными по этим двум формулам. При 1700°K значения, полученные по дополнительной формуле, отклоняются от опытных на +1,6%. Учитывая уменьшение кривизны линий $\log \mu = f(\log T)$ при увеличении температуры, считаем, что погрешность расчета по формуле (19) при 3000°K составит не менее $+(3,5 \div 4)\%$.

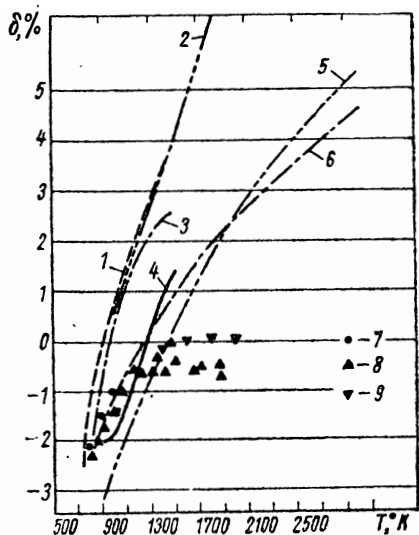


Рис. 7. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости Аг, указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (19):

1—[25]; 2—[17]; 3—[19]; 4—[4]; 5—[18]; 6—по формуле, полученной аналогично (18'); 7—[11]; 8—[13]; 9—[28].

Таким образом, нами оценена погрешность расчета величин при 3000°K для азота, аргона и кислорода. В случае гелия и водорода эта погрешность будет меньше, чем для указанных трех газов, так как кривизна линий $\log \mu = f(\log T)$ для гелия и водорода менее значительна.

Углекислый газ. Расчетная формула

$$\mu = 54,947^{0,6204} \quad (20)$$

получена при обработке данных [10, 11, 13] в диапазоне температур от 1100 до 1700°K. Сравнение опытных [13] и расчетных [4, 10, 18, 19, 26] данных с величинами, рассчитанными по формуле (20), представлено на рис. 8. Погрешность последних при 3000°K оценивается нами порядком +3%.

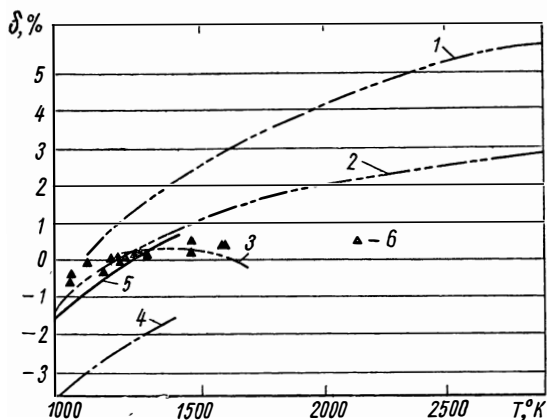


Рис. 8. Отклонение опытных и расчетных значений вязкости CO_2 , указанных в литературе, от рассчитанных по формуле (20):

1 — [26]; 2 — [18]; 3 — [30]; 4 — [19]; 5 — [4]; 6 — [13].

Заключение

Проведенный выше анализ показывает, что предлагаемая методика проста и обеспечивает достаточно надежную экстраполяцию опытных данных до температуры 3000°K. Результаты большинства выполненных ранее расчетных работ, как видно из рис. 3, являются существенно завышенными.

Для практического использования предлагаемой методики необходимы надежные опытные данные при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
2. Abrahamson A. A. «Phys. Rev.», **130**, 693, 1963.
3. Amdur I., Ross J. «Combustion and Flame», **2**, 412, 1958.
4. Chakraborti P. R. «Indian J. Phys.», **35**, 354, 1961.
5. Monchick L. «Phys. of Fluids», **2**, 695, 1959.
6. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М., ИИЛ, 1961.
7. Мотт Н., Мессис Г. Теория атомных столкновений. М., ИИЛ, 1951.

8. Bernstein R. B. «J. Chem. Phys.», **38**, 515, 1963.
9. Mason E. A., Vanderslice J. J. «J. Chem. Phys.», **27**, 917, 1957.
10. Компанеев В. Я. «Сб. трудов Ленингр. ин-та механизации сельск. хоз-ва», **9**, 113, 1953.
11. Trautz M. «Ann. Physik», **9**, 981, 1931; **10**, 81, 1931; **7**, 427, 1930.
12. Голубев И. Ф. Автореферат канд. дисс. МЭИ, 1940.
13. Vasilesko V. «Ann. Phys.», **20**, 137, 292, 1945.
14. Wöbser R., Müller F. «Kolloid—Beihefte», **52**, 165, 1941.
15. Ishida J. «Phys. Rev.», **21**, 550, 1923.
16. Kestin Y., Leidenfrost W., in Thermodynamic and transport properties of gases, liquids and solids, N. J.—Toronto, London, 1959, p. 321.
17. Amdur I., Mason E. «Physics of fluids», **1**, 370, 1958.
18. Svehla R. A. «USA NASA Technical Report», № R—132, 1962.
19. Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L. «J. Chem. Phys.», **16**, 968, 1948.
20. Голубев И. Ф., Гнездилов Н. Е. «Газовая промышленность», **12**, 38, 1965.
21. Vanderslice J. I., Weissman S., Mason E. O., Follov R. J. «Physics of fluids», **5**, 155, 1962.
22. Raw C. J. G., Ellis C. P. «J. Chem. Phys.», **28**, 1198, 1958.
23. Yun K. S., Weissman S., Mason E. O. «Physics of fluids», **5**, 672, 1962.
24. Bonilla C. F., Brooks R. D., Walker P. L., in Proceedins of the general discussion of heat transfer, London, 1951, p. 167.
25. Hilsenrath A. O. Tables on thermodynamic and transport properties. Oxford—London—N. Y.—Paris, 1960.
26. Кессельман П. М., Литвинов А. С. ИФЖ, **10**, 385, 1966.
27. Ellis C. P., Raw C. J. «J. Chem. Phys.», **30**, 574, 1959.
28. Bonilla C. F., Wand S. J., Weiner H. «Trans. ASME», **78**, 1285, 1956.
29. Камнев А. Б., Леонас В. Б. «Теплофизика высоких температур», **3**, 804, 1965.
30. Вукалович М. П., Алтунин В. В., Блинов В. В. «Теплофизика высоких температур», **1**, 356, 1965.

Статья поступила 15 июня 1966 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА (12—6) К РАСЧЕТУ СЖИМАЕМОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗООБРАЗНОГО БУТИЛЕНА

В современной химической промышленности применяется газообразный бутилен (бутен-1), структурная формула которого $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2$; в частности, он является важным промежуточным продуктом в процессе получения синтетического каучука [1].

Литературные данные о теплофизических свойствах бутилена, необходимые для расчета технологических процессов и оборудования, весьма ограничены. Эти данные, собранные в справочнике [2], указывают значения энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости при идеальном-газовом состоянии в интервале температур 0—1500°К, критические параметры, вязкость газа при атмосферном давлении и температурах 273,15—537,15°К, зависимость давления насыщенного пара от температуры, а также небольшое количество экспериментальных точек, относящихся к коэффициенту сжимаемости газообразного бутилена.

В статье С. Д. Лабинова и Н. К. Болотина (см. настоящий сборник) было предложено уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, описывающее p, v, T -данные газообразного бутилена при давлениях до 40 бар со средней погрешностью $\pm 0,5\%$, и уравнения для расчета энтальпии и энтропии, полученные с помощью этого уравнения состояния.

В настоящей работе поставлена задача рассчитать вязкость и теплопроводность в области, где отсутствуют экспериментальные данные. Для расчетов мы использовали потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12—6), получивший широкое распространение для определения как равновесных, так и неравновесных свойств веществ, состоящих из неполярных молекул [3—7]. При этом мы проводили параллельно расчеты для н-бутана — углеводорода парафинового ряда ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$), термодинамические свойства которого во многом подобны бутилену. Так, например, критическая температура для н-бутана $T_{\text{кр}} = 425,17^\circ\text{К}$ ($419,6^\circ\text{К}$ для бутилена), критическое давление $p_{\text{кр}} = 37,97 \text{ бар}$ ($40,23 \text{ бар}$), сжимаемость в критической точке $Z_{\text{кр}} = 0,274$ ($Z_{\text{кр}} = 0,277$) [2, 8].

Имеющиеся экспериментальные данные о вязкости и теплопроводности н-бутана [2] относятся к достаточно широкому интервалу температур, и это позволяло судить о применимости и точности рассмотренного метода.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12—6) записывается так:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где ε и σ — параметры потенциала, определяющие глубину потенциальной ямы и диаметр столкновения молекул соответственно; r — расстояние между молекулами [3, 4].

Для нахождения параметров потенциала использовались экспериментальные данные [2, 6] и уравнение [3] вида

$$[\eta]_3 \cdot 10^8 = 266,97 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)\star}(T^*)} f_{\eta}^{(3)}(T^*) \eta \cdot \text{сек}/\text{м}^2, \quad (1)$$

где $[\eta]_3$ — коэффициент динамической вязкости в третьем приближении;

M — молекулярная масса;

$\Omega^{(2,2)\star}(T)^*$ — интеграл парных столкновений, зависящий только от приведенной температуры $T^* = \frac{T}{\varepsilon/k}$;

k — постоянная Больцмана;

$f_{\eta}^{(3)}(T^*)$ — функция, учитывающая порядок приближения.

Обе функции табулированы в работе [3]. Экспериментальные данные с целью получения ε/k и σ обрабатывались известным методом [3]. В результате получено $\varepsilon/k = 406^\circ\text{К}$ и $\sigma = 4,8929\text{А}$.

Подстановка M и σ в исходное соотношение дает

$$[\eta]_3 \cdot 10^7 = 8,3516 \frac{\sqrt{T}}{\Omega^{(2,2)\star}(T^*)} f_{\eta}^{(3)}(T^*) \eta \cdot \text{сек}/\text{м}^2. \quad (2)$$

Эта формула описывает имеющиеся экспериментальные данные [2, 6] в диапазоне температур $273,15$ — $537,15^\circ\text{К}$ со средней погрешностью $\pm 0,2\%$ и максимальной $\pm 0,6\%$. Мы воспользовались этой формулой для экстраполяции данных о вязкости до температуры $1073,15^\circ\text{К}$ (таблица).

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\eta \cdot 10^7, \text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\eta \cdot 10^7, \text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$
350	623,15	160,24	600	873,15	215,55
400	673,15	171,87	650	923,15	225,74
450	723,15	183,24	700	973,15	235,74
500	773,15	194,36	750	1023,15	245,20
550	823,15	205,10	800	1073,15	254,67

Результаты аналогичного расчета для *n*-бутана дают основания полагать, что максимальная погрешность при экстраполяции данных до температуры 900°К не выходит за пределы $\pm (1,5$ — $2,0)\%$.

Параметры потенциала Леннарда-Джонса, описывающего вязкость газообразного бутилена, позволяют рассчитать коэффициент теплопроводности бутилена по соотношению

$$[\lambda]_3 = C \frac{\sqrt{\frac{T}{M}}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)\star}(T^*)} f_{\lambda}^{(3)}(T^*) \beta, \quad (3)$$

где C — коэффициент, связанный с выбором единиц измерения коэффициента теплопроводности;

β — поправочный множитель, учитывающий вклад энергии, определяемой внутренними степенями свободы молекул, в общий поток энергии, переносимой в процессе теплопроводности.

В настоящее время теория теплопроводности многоатомных молекул еще недостаточно развита. Основная трудность заключается в определении количества столкновений, которые претерпевает молекула в процессе обмена энергией. Применение поправки Эйкена [3, 5, 9] $\beta_3 = (0,26667 C_v/R + 0,6)$, где C_v — мольная изохорная теплоемкость (рассчитывалась по методике, описанной ниже), R — универсальная газовая постоянная, показало, что расчетные значения λ *n*-бутана занижены по сравнению с экспериментальными данными. Погрешность при 0°C составляет $\pm 6\%$, затем быстро увеличивается и при температуре 400°C уже составляет $\pm 20\%$.

В связи с этим была проверена применимость поправки, предложенной Гиршфельдером [7, 10]. После несложных преобразований мы привели эту поправку к виду, похожему на вид поправки Эйкена,

$$\beta_{\Gamma} = A \star (0,26667 \frac{C_v}{R} - 0,4) + 1,$$

где

$$A \star = 1,2 \frac{\Omega^{(2,2)\star}(T^*)}{\Omega^{(1,1)\star}(T^*)},$$

$\Omega^{(1,1)\star}(T^*)$ — интеграл столкновений, который, как и $\Omega^{(2,2)\star}(T^*)$, табулирован в работе [3].

Очевидно, что β_{Γ} и β_3 связаны следующим соотношением:

$$\beta_{\Gamma} = A \star (\beta_3 - 1) + 1.$$

Расчет для *n*-бутана показал, что применение β_{Γ} позволяет снизить среднюю погрешность до $\pm 3\%$, а максимальную до $\pm 12\%$ при 0°C. Наблюдаемые расхождения сопоставленных величин имеют один знак и быстро уменьшаются с увеличением температуры, так, уже при 100°C они составляют $\pm 4,5\%$.

Мы полагаем, что погрешность расчетных значений коэффициента теплопроводности бутилена:

при T , °К	$\lambda \cdot 10^4$, вт/(м·град)
300	164
400	276
500	405
600	545
700	688
800	834
900	980
1000	1124

не выходит за пределы $\pm(3-12)\%$.

Кроме параметров потенциала, найденных по данным о вязкости, были определены параметры потенциала по ρ , ν , T -данным с помощью следующих соотношений [3]:

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{p}{RT\rho} = 1 + b_0 B \star(T^*) \rho + b_0^2 C \star(T^*) \rho^2 \\ \text{или} \\ Z &= 1 + \frac{b_0 B \star(T^*)}{RT} \rho + \frac{b_0^2 C \star(T^*) - b_0^2 [B \star(T^*)]^2}{(RT)^2} \rho^2 \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где Z — коэффициент сжимаемости, безразмерен;

p — давление, бар;

T — температура, °K;

ρ — плотность, кмоль/м³;

$b_0 = \frac{2}{3} \sigma^3 \pi N$, м³/(кмоль) — величина, пропорциональная объему молекул одного кмолья (N — число молекул в кмолье вещества);

$B^*(T^*)$ и $C^*(T^*)$ — второй и третий вириальные коэффициенты, приведенные к соответствующим величинам для модели твердых сфер; табулированы в работах [3, 4].

Оказалось, что для бутилена $\epsilon/k = 308^\circ\text{K}$ и $b_0 = 0,200$ м³/(кмоль). При таких значениях параметров потенциала уравнения (4) описывают p , v , T -данные при $q \leq 0,25q_{\text{кр}}$ ($q_{\text{кр}}$ — плотность в критической точке) и $p \leq 40$ бар со средней погрешностью $\pm 0,45\%$ при максимальной погрешности $\pm 1,3\%$ в некоторых точках вблизи линии насыщения. При получении ϵ/k и σ , описывающих сжимаемость, и проверке области применимости уравнения мы опирались на уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина для газообразного бутилена.

Имея параметры потенциала, описывающего сжимаемость, можно рассчитать и калорические функции через табулированные величины [3].

Приведем для примера формулу, определяющую разность между изохорной теплоемкостью C_v и ее значением в идеально-газовом состоянии C_v^0 :

$$\frac{C_v - C_v^0}{R} = - \frac{2B_1^*(T^*) + B_2^*(T^*)}{v^*} - \frac{2C_1^*(T^*) + C_2^*(T^*)}{2(v^*)^2}, \quad (5)$$

где

$$v^* = \frac{v}{b_0} = \frac{1}{\rho b_0}; \quad B_1^*(T^*) = T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*};$$

$$B_2^*(T^*) = (T^*)^2 \frac{d^2B^*(T^*)}{(dT^*)^2}.$$

Аналогично выражаются и $C_1^*(T^*)$ и $C_2^*(T^*)$.

Анализ величин для газообразных *n*-бутана и бутилена показал, что при атмосферном давлении в интервале температур 300—1000°K

$$\frac{C_v - C_v^0}{R} \cdot 100\% = 2,5 \div 0,1\%$$

и, следовательно, при расчете теплопроводности λ можно считать $C_v \approx C_v^0$, поскольку C_v^0 для многоатомных молекул на порядок больше R .

В заключение отметим, что параметры потенциала Леннарда-Джонса (12—6), удовлетворительно описывающего сжимаемость и вязкость бутилена, не совпадают между собой:

$$(\epsilon/k)_{\text{сжим}} = 308^\circ\text{K}, \quad (\epsilon/k)_{\text{вязк}} = 406^\circ\text{K};$$

$$\sigma_{\text{сжим}} = 5,412 \text{ \AA}, \quad \sigma_{\text{вязк}} = 4,8929 \text{ \AA}.$$

Аналогичное несовпадение наблюдается для ряда других веществ, в том числе и для *n*-бутана [3]:

$$(\epsilon/k)_{\text{сжим}} = 297^\circ\text{K}, \quad (\epsilon/k)_{\text{вязк}} = 410^\circ\text{K}.$$

$$\sigma_{\text{сжим}} = 4,971 \text{ \AA}, \quad \sigma_{\text{вязк}} = 4,997 \text{ \AA}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Жиряков В. Г. Органическая химия. М.—Л., «Химия», 1965.
2. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
3. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч. и Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
4. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М., «Мир», 1965.
5. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
6. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.
7. Кессельман П. М., Чернышев С. К. «Теплофизика высоких температур», 3, 5, 1965.
8. Lydersen A. L., Greenkorn R. A., Hougen O. A. Generalized thermodynamic properties of pure fluids. Madison, Wisconsin, 1955.
9. Чепмен С. и Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., ИИЛ, 1960.
10. Гиршфельдер Дж. В сб. «Проблемы движения головной части ракет дальнего действия». М., ИИЛ, 1959, стр. 365.

Статья поступила 21 июня 1966 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ГАЗООБРАЗНЫХ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Непредельные углеводороды, в частности этилен и пропилен, широко применяются в процессах нефтехимического синтеза и в производстве полимеров. Практическая необходимость в исследовании вязкости этих углеводородов обусловлена тем, что знание коэффициентов вязкости крайне необходимо для гидродинамических и теплофизических расчетов в современной инженерной практике. Кроме этого, результаты исследования вязкости имеют большое значение для правильного объяснения явлений молекулярного переноса в газах и жидкостях.

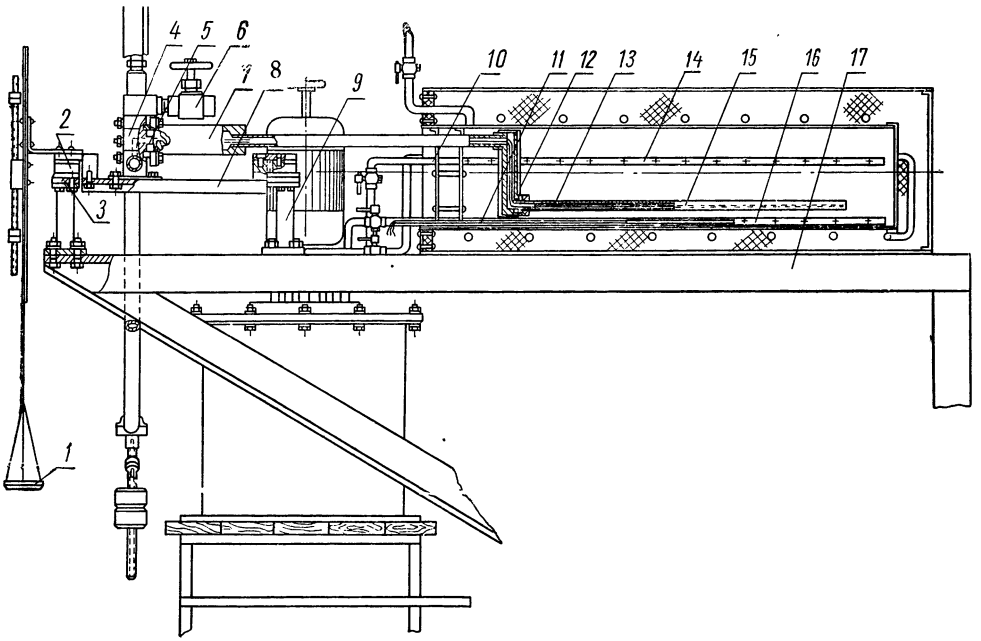
Известно большое количество экспериментальных данных о вязкости газообразных этилена и пропилена, причем наиболее обстоятельные исследования были сделаны И. Ф. Голубевым. Настоящая работа проведена при температурах и давлениях, где отсутствуют экспериментальные данные.

Для исследований применен капиллярный вискозиметр, в котором перепад давления на концах капилляра создается с помощью кольцевых весов. Конструкция вискозиметра и методика измерений разработаны Д. Л. Тимротом для исследования вязкости воды и водяного пара [1, 2]. Н. В. Павлович [3], несколько изменив конструкцию этого вискозиметра, использовал его для исследования вязкости метана.

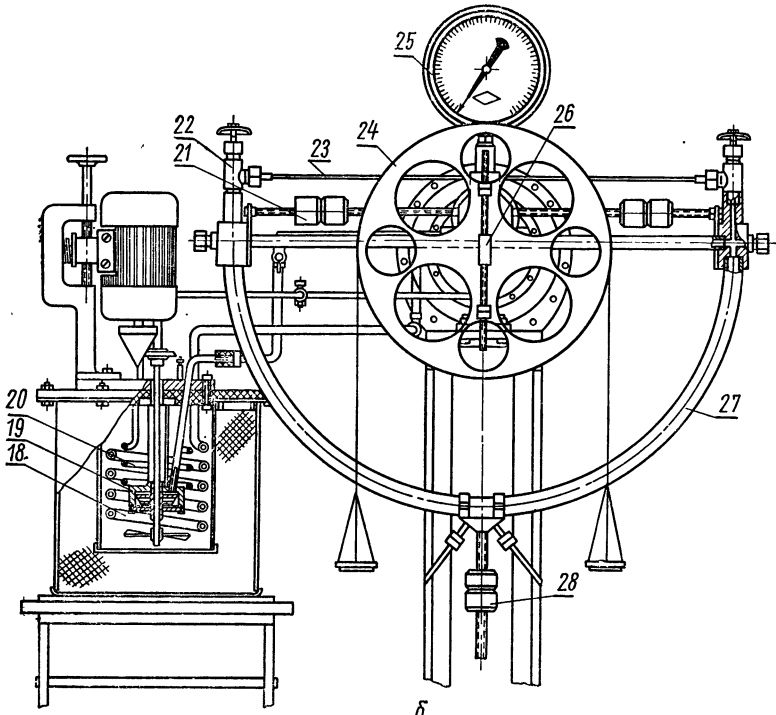
На рисунке показан общий вид экспериментальной установки, состоящей из капилляра, кольцевых весов и криостата.

Капилляр 13, по которому протекает исследуемый газ, выполнен из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т.

Кольцевые весы 27 представляют собой трубку диаметром 21/25 мм, согнутую по дуге окружности радиусом 410 мм. Концы полуокружности соединены трубками диаметром 18/24 мм с центральным блоком 4, который связывает между собой кольцевые весы 27, теплообменник 7, капилляр 13 с кожухом 15, систему опоры 8, образцовый манометр 25 и вентиль 6 для наполнения установки исследуемыми веществами. Сверления в центральном блоке выполнены таким образом, что правое плечо кольцевых весов через трубки 5 теплообменника связано непосредственно с капилляром 13, левое плечо — через пространство теплообменника с кожухом 15 капилляра. Теплообменник 7 переходит в трубку диаметром 12/18 мм, которая заканчивается коленообразным переходником 12, в нижней части которого имеется резьбовое соединение с кожухом капилляра. Переходник 12 запаян в короткий цилиндр, ось которого совпадает с осью вращения кольцевых весов. В теплообменнике использованы медные трубки диаметром 2/3 мм. Остальные



a



b

Экспериментальная установка:
a—общий вид; *b*—вид со стороны кольцевых весов

детали изготовлены из нержавеющей стали марки 1X18H9T и сварены аргоно-дуговой сваркой. Центральный блок болтами крепится к жесткой опорной раме 8, на которой укреплены призмы 2, опирающиеся гранью на опорные пластины 3. Призмы и пластины изготовлены из инструментальной стали, термически обработаны и отполированы. Пластины покоятся на верхних полках опорных стоек 9, укрепленных на массивном кронштейне 17. По окружности алюминиевого диска 24, укрепленного на опорной раме, перекинута нить с подвешенными чашками весов 1. Установка имеет семь балансировочных стержней 21, 26, 28 с нарезной частью и подвижными грузами. Характер крепления центрального блока и призм к опорной раме позволяет осуществлять горизонтальную и вертикальную регулировку и центровку для достижения соосности призм и всей установки. Запирающей жидкостью в кольцевом пространстве является ртуть. Для предотвращения заброса ртути в капилляр при наполнении и опорожнении установки плечи кольцевых весов соединены трубкой 23 с двумя запорными вентилями 22, которые в рабочем состоянии перекрыты. Вискозиметр испытан на герметичность при давлении 300 бар.

Криостат, в котором создаются низкие температуры и поддерживаются с малыми колебаниями, состоит из двух частей: первичного и вторичного криостата. Первичный криостат снабжен помпой 19, подающей криостатную жидкость во вторичный криостат, и трубкой для обратного слива жидкости; кроме того, в нем содержится электронагреватель 20 и змеевик 18, по которому протекает сжиженный азот. Вторичный криостат расположен горизонтально и закрывается специальной крышкой 10, позволяющей установке свободно поворачиваться, но удерживающей криостатную жидкость. В крышке установлены напорная 14 и сливная 16 трубки и платиновый термометр сопротивления 11. Подача жидкого азота регулируется вручную; автоматическое регулирование температуры осуществляется с помощью нагревателя 20, который управляется двоякой схемой. Температурный режим поддерживается с точностью $\pm 0,2^\circ$ при температурах до 200°K .

Температура во вторичном криостате измерялась с помощью платинового термометра сопротивления и потенциометра ППТН-1; температура в лаборатории — при помощи ртутного термометра с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$; давление в вискозиметре измерялось с помощью образцовых пружинных манометров класса 0,35, пределы измерения которого 10 и 100 кгс/см^2 . Для определения скорости движения весов использовались горизонтальный микроскоп и секундомер.

Коэффициент динамической вязкости рассчитывался по формуле Гагена—Пуазейля с поправкой на кинетическую энергию и концевые эффекты

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p \tau}{8 L Q} - 1,12 \frac{Q \rho}{8 \pi L \tau}, \quad (1)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, $\text{н} \cdot \text{сек/м}^2$;
 r — радиус капилляра, м ;
 L — длина капилляра, м ;
 Δp — перепад давлений на концах капилляра, н/м^2 ;
 Q — расход жидкости, м^3 ;
 τ — продолжительность протекания жидкости через капилляр, сек ;
 ρ — плотность протекающей жидкости, кг/м^3 .

Зависимость перепада давления от груза, положенного на чашку весов, найдена специальной тарировкой; при этом установлено, что груз в 1 гс создает перепад давления 1,39 мм вод. ст.

Тарировочными опытами установлено также, что при смещении весов на 1 см через капилляр протекает 3,336 см³ несжимаемой жидкости. С учетом этих данных уравнение (1) принимает вид

$$\eta = 1,603 \cdot 10^4 \frac{\rho r^4 (G + X) \tau}{\varrho_i^2 L \Delta l} - 1,487 \cdot 10^{-5} \frac{\varrho_i \tilde{\Delta l}}{L \tau}, \quad (2)$$

где G — груз на чашке весов, гс;
 X — величина, учитывающая собственный ход весов, гс;
 t — температура во вторичном криостате;
 \tilde{t} — температура в лаборатории;
 Δl — смещение весов, м.

Протарировав установку по азоту и измерив длину капилляра ($L = 0,5560$ м), мы получили числовые значения коэффициентов при первом и втором членах

$$\eta = 0,9205 \cdot 10^{-8} \frac{\varrho_i (G + X) \tau}{\varrho_i^2 \Delta l} - 2,68 \cdot 10^{-5} \frac{\varrho_i \tilde{\Delta l}}{\tau}. \quad (3)$$

Диаметр капилляра вычислен ($2r = 4,754 \cdot 10^{-4}$ м) и используется только для нахождения числа Рейнольдса. На основе тарировочных измерений вязкости азота определена поправка на сопротивление подводных проводов, которая не превышает 1,5% числового значения основного члена в уравнении (3). Собственный ход весов X определяется по результатам трех измерений с различными грузами при неизменных температуре и давлении (X не превышает 3,5% G). Поправка на изменение радиуса капилляра в зависимости от температуры не превышает 0,3% числового значения основного члена в уравнении (3). Тарировка проведена с погрешностью $\pm 2,3\%$. Погрешность определения коэффициента динамической вязкости не превышает $\pm 3\%$.

На хромотермографе ХТ-2М определен состав исследованных веществ (этилен: C_2H_4 — 99,703%, C_3 — 0,181%, C_4 — 0,071%; воздух — 0,045%; пропилен: C_3H_6 — 98,56%; CN_4 — 0,06%; C_2H_6 — 0,15%; C_3H_8 — 0,608%; воздух — 0,62%, причем анализ взят из газовой фазы и состав определен в объемных процентах).

В результате исследования получено 31 экспериментальное значение вязкости газообразного этилена в интервале температур $T = 193,15$ — $297,15^\circ K$ и давлений $p = 1$ — $40,5$ бар и 16 экспериментальных значений вязкости газообразного пропилена в интервале температур $T = 210$ — $310^\circ K$ и давлений $p = 1$ — $8,1$ бар. Из сравнения полученных при атмосферном давлении значений с многочисленными литературными данными [4—11] установлено, что полученные нами данные совпадают в пределах разброса, равного $\pm 2\%$. На изотерме $297,15^\circ K$ получено совпадение с данными И. Ф. Голубева [4] в пределах $\pm 0,5\%$.

Для сглаживания экспериментальных данных и сравнения их с литературными использована предложенная Н. Б. Варгафтиком [12]

обработка в координатах $\left(\frac{\eta_{p,T} - \eta}{(\eta_{p,T} - \eta_T)_{пр}} - \frac{\varrho}{\varrho_{пр}} \right)$. Такая методика обра-

ботки подробно исследована применительно к углеводородам [4] и в настоящее время широко используется. В нашем эксперименте подтверждена однозначность зависимости в указанных координатах, причем наши данные хорошо согласуются с данными И. Ф. Голубева [4],

полученными при температурах выше 297,15°K для этилена и выше 291,15° для пропилена. Разброс экспериментальных точек не превышает $\pm 2\%$. Сглаженные значения коэффициентов вязкости газообразного этилена и пропилена представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Коэффициент динамической вязкости газообразного этилена $\eta \cdot 10^8$, н·сек/м²

<i>p</i> , бар	$\eta \cdot 10^8$, н·сек/м ² при T°K										
	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290
1	705	729	753	778	805	834	865	895	927	959	995
5	—	—	766	790	815	843	875	904	936	970	1005
10	—	—	—	812	836	863	891	919	949	982	1018
14	—	—	—	—	855	880	908	936	966	998	1031
20	—	—	—	—	—	—	944	965	990	1020	1052
30	—	—	—	—	—	—	—	1041	1060	1082	1106
40	—	—	—	—	—	—	—	—	1180	1186	1192

Таблица 2

Коэффициент динамической вязкости газообразного пропилена $\eta \cdot 10^8$, н·сек/м²

<i>p</i> , бар	$\eta \cdot 10^8$, н·сек/м ² при T, °K							
	210	230	250	270	280	290	300	310
1	602	658	715	778	809	841	871	904
2	—	—	—	785	815	846	876	908
4	—	—	—	797	827	858	887	919
6	—	—	—	—	841	871	899	930
8	—	—	—	—	—	886	913	944

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимрот Д. Л. «Известия ВТИ», 3, 1940.
2. Тимрот Д. Л., Хлопкина А. В. «Теплоэнергетика», 7, 1963.
3. Павлович Н. В., Тимрот Д. Л. «Теплоэнергетика», 8, 1958.
4. Голубев И. Ф. «Вязкость газов и газовых смесей» М., Физматгиз, 1959.
5. Котичек М. «Collection Czechosl. Chem. Comm.», 25, 993, 1960.
6. Trautz M., Stant W. «Ann. Physik», 2, 737, 1929.
7. Nasini A. G. «Proc. Roy. Soc.», A200, 1060, 1950.
8. Senftleben H. «Z. angew. Phys.», 5, 33, 1953.
9. Lehman H. «Chem. Techn.», 14, 132, 1962.
10. Graven P. M., Zambert J. D. «Proc. Roy. Soc.», A205, 439, 1951.
11. Lambert J. D. «Proc. Roy. Soc.», A231, 280, 1955.
12. Варгафтик Н. Б. «Известия ВТИ», 3, 1940.

Статья поступила 23 мая 1966 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ ПРОПИЛЕНА, ИЗОБУТИЛЕНА, БУТАДИЕНА-1,3, ТОЛУОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Экспериментальные данные о вязкости жидких пропилена, бутадиена-1,3, толуола и циклогексана, опубликованные в литературе [1—4], получены в следующих интервалах температур: 88,15—184,79°K (пропилен); 253,15—333,15°K (бутадиен-1,3); 253,15—453,15°K (толуол); 278,15—353,15°K (циклогексан).

В настоящей работе приведены результаты измерения коэффициентов вязкости жидких пропилена, изобутилена, бутадиена-1,3, толуола и циклогексана при давлениях, превышающих давление насыщения не более чем на 1 бар, в интервалах температур: 193,95—361,95°K (пропилен); 195,75—368,15°K (изобутилен); 224,253—364,25°K (бутадиен-1,3); 223,15—364,25°K (толуол); 281,15—354,85°K (циклогексан).

Анализ газообразных пропилен и изобутилена был сделан на хроматографе ХТ-2М (пропилен C_3H_6 —98,56%, CH_4 —0,06%, C_2H_6 —0,15%, C_3H_8 —0,608%, воздух—0,62%; изобутилен: C_4H_8 —98,47%, C_5 —0,834%, воздух—0,79%). Анализ газообразного бутадиена-1,3 выполнен на хроматографе ХЛ-3 (C_4H_6 —99,40%; C_3H_8 —0,20%; n - C_4H_{10} —0,26%, $изо$ - C_4H_{10} —0,04%; C_4H_8 —0,10%). Анализы жидких толуола и циклогексана осуществлены на хроматографе ХРОМ-1 (толуол: C_7H_8 —99,74%, сумма примесей—0,26%, в качестве основной примеси предполагается бензол; циклогексан: C_6H_{12} —100%, примесей не обнаружено); состав всюду указан в объемных процентах).

Коэффициент вязкости измеряли на капиллярном вискозиметре, конструкция которого и методика измерений описаны в предыдущей статье настоящего сборника. Длина капилляра вискозиметра $0,5560$ м, внутренний диаметр $5,999 \cdot 10^{-4}$ м.

Коэффициент динамической вязкости вычислялся по уравнению

$$\eta = 2,333 \cdot 10^{-8} \frac{\rho_t}{\tilde{\rho}_t} \frac{G + X}{\Delta l} \tau - 2,68 \cdot 10^{-5} \frac{\rho_t \Delta l}{\tau}, \quad (1)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, $n \cdot \text{сек}/\text{м}^2$;

ρ — плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$;

G — груз на чашке кольцевых весов, гс ;

X — собственный ход весов, гс ;

Δl — смещение весов, м ;

τ — продолжительность смещения на Δl , сек ;

t — температура во вторичном криостате;

\tilde{t} — температура в лаборатории.

Измерения выполнены относительным методом с погрешностью, не превышающей $\pm 3\%$. В результате получено 167 экспериментальных точек (для пропилена — 45, изобутилена — 28, бутадиена-1,3 — 39, толуола — 36, циклогексана — 19, разброс которых, определенный непосредственно в координатах ($\lg \eta - T$), не превышает $\pm 1\%$. Расхождения экспериментальных данных с литературными и последних между собой не превышают $\pm 1,5\%$, за исключением одного значения коэффициента динамической вязкости жидкого толуола при температуре 253,15°K. При этой температуре данные [1] и [3] расходятся на 7,9%; нашими исследованиями подтверждены данные [3].

Изучая возможности корреляции экспериментальных данных о вязкости жидких углеводородов на линии насыщения, мы пришли к выводу, что наилучшей основой для этого является формула А. И. Бачинского

$$\frac{1}{\rho} = \omega + c \frac{1}{\eta}, \quad (2)$$

где ρ — плотность жидкости;

η — коэффициент динамической вязкости;

ω, c — константы для каждого из веществ.

Предпочтительнее, однако, для представления экспериментальных данных использовать координаты ($\eta/\rho - \eta$). При этом линейная зависимость (2) легко прослеживается от значений $\eta/\eta_{кр} = 3,0$ почти вплоть до температуры затвердевания.

Отклонения от линейной зависимости наблюдаются лишь вблизи критической точки, но в предлагаемых нами координатах эта область невелика, а критическая точка лежит выше прямой, полученной по уравнению (2), не более чем на 25%. Наши экспериментальные данные удовлетворяют зависимостям типа (2) с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$, за исключением точек, которые получены при температурах, достаточно близких к критической. Сглаженные значения коэффициентов динамической вязкости представлены в таблице.

Коэффициент динамической вязкости жидких углеводородов η при давлении насыщения

T°, K	$\eta \cdot 10^6, \text{ н.сек/м}^2$					T°, K	$\eta \cdot 10^6, \text{ н.сек/м}^2$				
	пропи- лена	изобу- тилена	бута- диена- 1,3	толу- ола	цикло- гекса- на		пропи- лена	изобу- тилена	бута- диена- 1,3	толу- ола	цикло- гекса- на
190	286	616	—	—	—	280	104	178	174	692	1262*
200	248	513	—	—	—	290	95,2	160	155	606	1035
210	216	438	—	—	—	300	87,1	144	138	537	866
220	194	376	394	1884	—	310	78,1	130	124	479	737
230	173	324	340	1558	—	320	69,7	118	110	431	635
240	155	283	294	1303	—	330	61,4	108	99,4	391	553
250	140	249	258	1096	—	340	53,7	98,2	90,2	355	484
260	126	221	225	928	—	350	46,9	90,6	81,3	320	429
270	114	198	197	794	—	360	40,7	81,8	73,7	294	—

* При температуре $T = 279,7^\circ\text{K}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1953.
2. Тиличев М. Д. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 6. М., изд. ГНТИ нефт. и горн.-топл. пром-сти, 1957.
3. Petrol. Inst. Am., Selected Values of Phys. and Thermod. Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Cargenie Press, Pt., 1953.
4. Lehman H. «Chem. Techn.», 14, 132, 1962.

Статья поступила 23 мая 1966 г.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических
измерений*

ТАБЛИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Двуокись углерода давно привлекает к себе внимание многочисленных исследователей и, наряду с водяным паром, изучена с термодинамической точки зрения, пожалуй, наиболее полно. Имеется большое количество экспериментальных и расчетных данных о термодинамических свойствах CO_2 в газовой фазе во всем практически необходимым диапазоне изменения параметров. Однако эти данные неравномерно представляют всю совокупность свойств, которой интересуются современная наука и техника; подавляющее большинство величин определяет термические свойства. Поэтому существуют различные пути получения калорических величин по p, v, T -данным.

Достаточно полный анализ всех известных опытных и расчетных значений термодинамических свойств двуокиси углерода, а также способов расчета этих свойств выполнен в монографии [1]. Однако данные, относящиеся к околокритической области, носят характер незавершенности и нуждаются в дополнительных исследованиях. Рамки настоящей работы ограничены интервалом температур и давлений, в котором термодинамические функции изменяются наиболее существенно.

Учитывая наличие надежных экспериментальных данных о сжимаемости двуокиси углерода [2], мы сочли целесообразным определить энтальпию и изобарную теплоемкость расчетным путем с помощью термического уравнения состояния, которое составлялось по усовершенствованной методике [3] и позволило описать с приемлемой точностью опытные p, v, T -данные.

В безразмерных координатах это уравнение состояния имеет вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \varphi, \quad (1)$$

где $\sigma = pv/RT_K$, $\tau = T/T_K$, $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ и γ —элементарные функции, зависящие только от приведенной плотности $\omega = \rho/\rho_K$;

ψ и φ —функции температуры.

Для нахождения элементарных функций использованы опытные данные [2] на четырех изотермах (31,037; 75,26; 99,767 и 125,007°C), которые отобразались полиномами вида

$$\sigma = \tau + a_1 \omega + a_2 \omega^2 + a_3 \omega^3 + a_4 \omega^4 + a_6 \omega^6 + a_8 \omega^8 + a_{10} \omega^{10} \quad (2)$$

в интервале приведенных плотностей 0—1,9. Коэффициенты уравнения (2), определенные методом наименьших квадратов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

n	a_n при τ			
	1,00000	1,145365	1,225927	1,308900
1	-1,246044	-1,047179	-0,950698	-0,857359
2	0,498728	0,514074	0,507117	0,492101
3	0,096704	0,012308	-0,032702	-0,069303
4	-0,050233	-0,092404	-0,056027	-0,004283
6	0,039713	0,033626	0,033615	0,020812
8	0,016671	-0,004109	-0,004991	-0,002460
10	-0,001651	0,000310	0,000409	0,000191

Таблица 2

Отклонения опытных значений $\sigma_{оп}$ от расчетных $\sigma_{расч}$; $\Delta\sigma = \frac{\sigma_{расч} - \sigma_{оп}}{\sigma_{оп}} \cdot 100\%$

$\rho_A = \rho/\rho_0$	ω	$\Delta\sigma$ при t										
		0	25,053	29,900	31,037*	32,075*	40,105	49,712	75,260	99,727	125,007	150,140
18,7500	0,079372	0,00	-0,07	-0,08	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,07	-0,06	-0,05	-0,06
23,4609	0,099314	+0,12	+0,05	+0,05	+0,04	+0,03	+0,05	+0,01	0,00	+0,03	+0,02	+0,01
28,1756	0,119273	+0,12	+0,06	+0,06	+0,03	+0,03	+0,03	+0,03	+0,01	0,00	+0,02	+0,01
32,7823	0,138774	+0,01	0,00	0,00	-0,01	+0,02	-0,03	-0,03	-0,02	-0,02	0,00	-0,01
37,6251	0,159274	+0,02	+0,05	+0,05	+0,02	+0,02	+0,01	0,00	-0,01	+0,00	+0,03	0,00
42,4239	0,179588	+0,15	+0,04	+0,04	+0,03	+0,02	+0,01	+0,01	+0,02	+0,01	+0,02	+0,01
47,1236	0,199483	+0,17	+0,01	+0,01	+0,03	0,00	0,00	-0,01	-0,01	+0,01	-0,01	+0,01
51,9162	0,219771	-	+0,04	+0,04	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	+0,01	-	-
45,7631	0,193724	0,19	+0,04	+0,04	+0,03	+0,04	+0,02	0,00	-0,01	+0,01	0,00	+0,01
69,1536	0,292740	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,03	-0,05	+0,02	0,00	-0,02	0,00
91,1131	0,385699	-	+0,02	+0,02	-0,04	-0,02	-0,05	-0,01	+0,04	+0,04	+0,01	-0,01
112,181	0,474883	-	+0,10	+0,10	+0,02	0,00	0,00	+0,03	+0,13	+0,10	+0,04	-0,03
133,474	0,565021	-	-	-	0,00	0,00	-0,06	-0,02	+0,13	+0,13	+0,06	-0,02
153,793	0,651035	-	-	-	+0,10	+0,05	-0,04	0,00	+0,15	+0,14	+0,06	0,00
170,439	0,721501	-	-	-	+0,16	+0,14	-0,05	0,00	+0,13	+0,13	+0,03	+0,03
188,541	0,798130	-	-	-	+0,18	-0,06	-	0,00	+0,08	+0,08	+0,03	+0,04
206,448	0,873934	-	-	-	+0,25	+0,06	-	-0,04	-0,03	0,00	-0,01	+0,04
206,465	0,874006	-	-	-	+0,25	+0,09	-0,05	-0,04	+0,02	+0,03	+0,02	+0,03
226,708	0,959698	-	-	-	0,00	+0,10	0,00	-0,02	-0,09	-0,10	+0,03	+0,04
247,482	1,047638	-	-	-	0,00	-0,04	+0,09	0,00	-0,30	-0,18	+0,08	+0,08
267,766	1,133504	-	-	-	-0,08	+0,04	+0,23	+0,08	-0,31	-0,26	+0,10	+0,10
288,060	1,219413	-	-	-	-0,09	+0,16	+0,36	+0,11	-0,31	-0,30	+0,12	-0,01
308,608	1,306396	-	-	-	+0,10	+0,22	+0,47	+0,20	-0,30	-0,28	-0,10	+0,16
329,365	1,394265	-	-	-	+0,05	-	+0,50	+0,20	-0,27	-0,26	+0,09	+0,15
348,296	1,474403	-	-	-	+0,05	-	+0,40	+0,17	-0,20	-0,20	-0,06	+0,16
352,168	1,490794	-	-	-0,05	+0,05	+0,14	+0,25	+0,14	-0,22	-0,27	-0,13	+0,07
386,741	1,637148	-	-	-0,06	-0,30	-0,29	-0,03	0,00	-0,18	-0,12	-0,08	+0,03
422,259	1,787502	-	-0,04	-0,11	-0,17	-0,13	-0,03	-0,10	-0,25	-0,23	-0,08	+0,01
457,002	1,934576	-	-0,26	-0,26	-0,23	-0,18	-0,13	-0,24	-0,27	-0,26	-0,14	-0,14

* На изотермах 31,037 и 32,075 в интервале приведенных плотностей $\omega=0,721501-1,474403$ опытные значения безразмерного комплекса σ были взяты по данным Михельса [2] при обработке околокритической области.

Эти же четыре изотермы использованы для проверки согласованности термических величин и выделения температурных функций ψ и φ в табличном виде на всех остальных опытных изотермах. После аналитического описания ψ и φ в результате решения системы четырех

линейных уравнений были определены функции плотности. Окончательно все элементарные функции уравнения состояния (1) представляются в следующем виде:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= -0,925071\omega + 3,858987\omega^2 - 12,664777\omega^3 + 10,569753\omega^4 - \\ &\quad - 3,022086\omega^6 + 0,673746\omega^8 - 0,061056\omega^{10}; \\ \alpha_1 &= 1 + 0,593656\omega - 1,296234\omega^2 + 3,966976\omega^3 - 2,909429\omega^4 + \\ &\quad + 0,745144\omega^6 - 0,160479\omega^8 + 0,014500\omega^{10}; \\ \beta &= -0,801703\omega - 0,664982\omega^2 - 1,873819\omega^3 + 6,178039\omega^4 - \\ &\quad - 3,511425\omega^6 + 0,898181\omega^8 - 0,083123\omega^{10}; \\ \gamma &= -0,646479\omega - 1,552814\omega^2 + 7,003059\omega^3 - 6,511844\omega^4 - \\ &\quad - 2,030508\omega^6 - 0,460458\omega^8 + 0,041793\omega^{10}; \\ \psi &= 0,1054\tau^{-5,1162}; \\ \varphi &= 2,3583e^{-0,6079\tau} \end{aligned}$$

В табл. 2 приведены отклонения расчетных значений комплекса σ , полученных по уравнению состояния (1)*, от опытных [2]. Из этой таблицы видно, что сопоставляемые величины при всех рассматриваемых значениях температуры и плотности хорошо согласуются между собой, за исключением четырех точек на изотерме 40°C, где наибольшие расхождения достигают 0,5%. Всякие попытки получить значения в этих точках с меньшей погрешностью искали уравнение состояния настолько, что на других изотермах в ряде точек расхождение достигало 1%. В связи с этим отметим, что Михельс с сотрудниками, представляя аналитически результаты своих экспериментальных измерений по изотермам, допускали в некоторых точках погрешность, приближающуюся к 0,65%.

При составлении уравнения состояния нами использованы опытные данные о сжимаемости CO_2 , ограниченные температурой 125°C. Поэтому представляет существенный интерес проверка возможности экстраполяции уравнения (1) в область более высоких температур.

Для оценки надежности экстраполированных величин были привлечены экспериментальные термические данные Мак-Кормака и Шнейдера [4], М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [5].

На рис. 1 представлено несколько расчетных изотерм, на которые нанесены опытные точки. В целом наблюдается удовлетворительное согласование сопоставляемых данных во всем рассматриваемом диапазоне изменения параметров. Однако на изотерме 350°C в интервале давлений 55—73 кгс/см² отклонения в трех точках достигают 0,4% (по v). Отмечает-

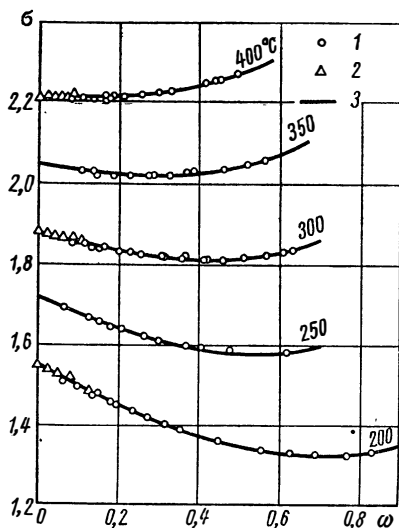


Рис. 1. Сравнение расчетных и опытных данных по σ :

1—данные Вукаловича и Алтунина; 2—данные Мак-Кормака и Шнейдера; 3—расчитанные по уравнению (1).

* При расчетах по уравнению состояния (1) были приняты следующие значения критических параметров: $p_k = 75,27$ кгс/см², $T_k = 304,19^\circ\text{K}$, $v_k = 2,1413$ л/кг.

ся больший разброс точек по данным [5] в области малых давлений и меньший в области больших давлений.

Сказанное наиболее ярко проявляется на изотерме 350°C, где имеются максимальные отклонения; в то же время на заключающих ее изотермах (300 и 400°C) расхождения между расчетными и опытными данными [5] несколько меньшие, а по отношению к данным [4] находятся в пределах экспериментальной точности последних. Числовые отклонения расчетных данных от опытных [5] приведены в табл. 3.

Таблица 3

Отклонения опытных значений $v_{оп}$ [5] от расчетных $v_{расч}$; $\Delta v = \frac{v_{расч} - v_{оп}}{v_{оп}} \cdot 100\%$

При $t = 200^\circ\text{C}$ и p	Δv	При $t = 250^\circ\text{C}$ и p	Δv	При $t = 300^\circ\text{C}$ и p	Δv	При $t = 350^\circ\text{C}$ и p	Δv	При $t = 400^\circ\text{C}$ и p	Δv
27,64	+0,30	31,78	+0,09	42,95	+0,02	61,06	+0,17	49,46	+0,17
40,12	+0,09	58,37	+0,04	59,67	+0,02	77,27	+0,13	67,75	+0,13
55,17	+0,28	70,15	+0,01	68,17	+0,03	80,96	+0,38	81,48	+0,32
60,95	-0,36	81,47	+0,23	78,47	+0,01	105,20	+0,38	101,00	-0,04
73,33	-0,16	93,16	+0,06	85,15	-0,02	127,23	+0,34	103,74	+0,32
76,96	+0,09	117,16	+0,16	102,23	+0,01	153,49	+0,16	105,98	+0,25
93,15	-0,10	132,21	+0,29	114,15	-0,01	157,19	+0,16	111,95	+0,16
105,98	-0,05	160,95	-0,07	128,46	+0,06	181,00	+0,17	130,98	+0,14
122,11	-0,02	177,24	-0,26	153,45	+0,04	203,97	-0,19	157,21	+0,10
135,20	-0,13	207,22	-0,02	154,71	-0,01	213,44	-0,32	182,21	+0,03
167,16	-0,09	268,42	-0,06	178,45	-0,06	255,98	-0,04	200,98	0,00
203,48	-0,09			180,95	-0,04	290,94	+0,02	213,43	-0,10
229,74	-0,19			204,72	-0,06	315,94	+0,04	253,50	-0,21
250,89	-0,06			208,43	-0,11			268,41	-0,14
279,72	+0,02			227,22	-0,01			279,75	-0,07
303,51	+0,13			253,47	-0,07			304,75	-0,16
				254,73	+0,01				
				282,20	0,00				
				305,96	+0,09				
				318,41	+0,04				

Результаты сравнения убедительно показывают, что предлагаемое уравнение состояния может быть использовано для расчета термодинамических свойств двуокиси углерода не только в окологривической области, но и при более высоких температурах, вплоть до 400°C.

Используя уравнение состояния и известные термодинамические соотношения, получим выражения для расчета энтальпии и изобарной теплоемкости:

$$i - i_0 = ART_{к} \left[\int \alpha_0 \frac{d\omega}{\omega} - (\psi' \tau - \psi) \int \beta \frac{d\omega}{\omega} - (\varphi' \tau - \varphi) \int \gamma \frac{d\omega}{\omega} + \sigma - \tau \right], \quad (3)$$

$$c_p - c_{p_0} = AR - AR\tau \left[\frac{(\alpha_1 + \beta\psi' + \gamma\varphi')^2}{(\alpha_0\omega)' + (\alpha_1\omega)'\tau + (\beta\omega)'\psi + (\gamma\omega)'\varphi} - \psi'' \int \beta \frac{d\omega}{\omega} - \varphi'' \int \gamma \frac{d\omega}{\omega} \right]. \quad (4)$$

Отсутствие надежных экспериментальных измерений энтальпии двуокиси углерода при температурах, меньших 150°C, не позволяет оценить рассчитанные по уравнению (3) значения прямым сопостав-

лением с опытными данными, как это сделано ранее. В то же время существует большое количество расчетных величин, полученных косвенным способом (путем обработки термических данных, а также данных о дроссель-эффекте или теплоемкости). Среди них, по нашему мнению, наибольшей достоверностью отличаются результаты Михельса и де Гроота [6], в связи с чем эти результаты были приняты в качестве критерия оценки рассчитанных по уравнению (3) значений энтальпии.

На рис. 2 представлены кривые $i - i_0 = f(\omega)$, на которые нанесены точки, заимствованные из работы [6]. Обе группы данных хорошо согласуются между собой. Максимальное отклонение в одной точке достигло 0,6 ккал/кг; средние расхождения не превышают $\pm 0,2$ ккал/кг, что следует рассматривать как свидетельство надежности полученных величин.

Аналогично сопоставлены данные о теплоемкости. На рис. 3 показаны расхождения рассчитанных по уравнению (4) значений избыточной теплоемкости $c_p - c_{p0}$ с результатами, приведенными в работе [6]. Согласование сопоставляемых величин в интервале изменений $\omega = 0 \div 0,8$ и $\omega = 1,2 \div 2$ носит приемлемый характер. По мере приближения к критической точке появляются значительные отклонения, которые на изотерме 40°C в двух точках достигают $\pm 9\%$. Сама же точка на этой изотерме не образует плавной кривой. Последнее обстоятельство, по-видимому, является

органическим дефектом графоаналитического метода, который не может быть рекомендован для определения теплоемкости в непосредственной близости от критической точки.

С увеличением температур улучшается согласование данных в области максимумов, и числовые расхождения не превышают $\pm 1,5\%$.

После того, как уравнение состояния было составлено, появились экспериментальные данные о c_p [7, 8] в диапазоне $t = 20 - 200^\circ\text{C}$ и $p = 1 - 220$ бар. В монографии [1] они приведены для круглых значений температуры и давления, что облегчает сопоставление. Сравнение рас-

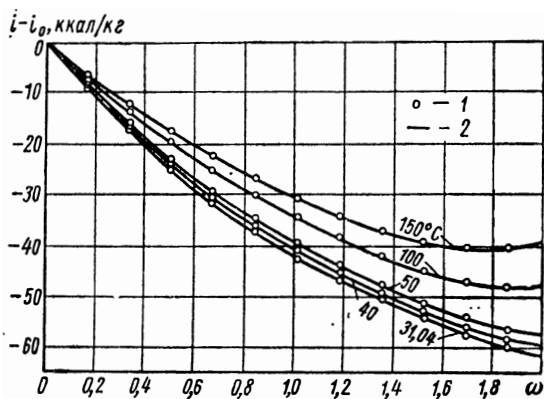


Рис. 2. Зависимость избыточной энтальпии Δi от приведенной плотности:

1—данные Михельса и де Гроота; 2—рассчитанные по уравнению (3).

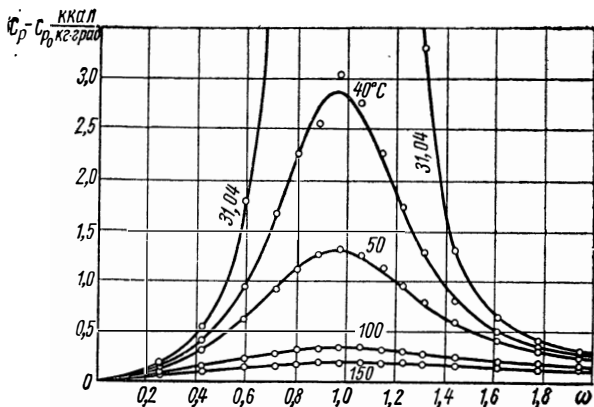


Рис. 3. Зависимость избыточной теплоемкости Δc_p от приведенной плотности:

1—данные Михельса и де Гроота; 2—рассчитанные по уравнению (4).

четных и опытных значений изобарной теплоемкости интересно с принципиальной точки зрения, поскольку позволяет ответить на вопрос о возможности аналитического расчета калорических величин с помощью термического уравнения состояния.

Таблица 4

Сопоставление расчетных значений c_p , кДж/(кг·град), полученных по уравнению (4), с опытными данными [1]

p , бар	Значения при $t=30^\circ\text{C}$		Значения при $t=60^\circ\text{C}$		Значения при $t=100^\circ\text{C}$		Значения при $t=150^\circ\text{C}$	
	Расчетные	По данным [1]	Расчетные	По данным [1]	Расчетные	По данным [1]	Расчетные	По данным [1]
1	0,852	0,855	0,880	0,884	0,915	0,919	0,955	0,960
5	0,882	0,881	0,901	0,903	0,929	0,932	0,965	0,968
10	0,919	0,919	0,924	0,926	0,945	0,944	0,977	0,977
20	1,011	1,010	0,982	0,975	0,981	0,974	0,999	0,999
30	1,139	1,153	1,053	1,050	1,019	1,015	1,023	1,022
40	1,336	1,356	1,141	1,151	1,065	1,063	1,047	1,046
50	1,706	1,715	1,255	1,274	1,116	1,125	1,073	1,074
60	2,497	—	1,412	1,428	1,175	1,191	1,103	1,104
70	7,327	—	1,624	1,630	1,242	1,263	1,136	1,140
80	5,548	—	1,936	1,895	1,318	1,342	1,169	1,174
90	3,936	—	2,389	2,284	1,405	1,431	1,203	1,208
100	3,353	—	3,071	2,780	1,494	1,524	1,238	1,241
110	3,031	—	3,913	3,392	1,600	1,627	1,274	1,276
120	2,818	—	4,411	3,993	1,731	1,744	1,312	1,312
130	2,664	—	4,178	4,137	1,856	1,884	1,352	1,349
140	2,543	—	3,714	3,748	1,979	2,031	1,393	1,390
150	2,449	—	3,326	3,418	2,100	2,165	1,434	1,432

Как видно из табл. 4, обе группы данных согласуются между собой в пределах средней погрешности, не превышающей $\pm 1,5\%$. Исключение составляют некоторые точки на изотерме 60°C , где расхождения достигают 15% , причем расчетные значения завышены. Такой характер отклонений, по-видимому, должен наблюдаться и на изотермах ниже 60°C , в области максимумов. Следует обратить внимание на то, что расчетные значения c_p по трем источникам ([1, 6] и нашим) примерно в равной мере завышены по сравнению с опытными данными [7, 8], что вызывает некоторую неуверенность в надежности последних в районе максимумов.

Учитывая в целом удовлетворительное согласование расчетных и опытных величин, приведенных в рассмотренных выше таблицах и на графиках, можно считать вполне обоснованным использованный метод получения таблиц значений термодинамических свойств двуокиси углерода.

При расчете по уравнениям (3) и (4) калорические функции c_{p0} и i_0 определялись по аналитическим выражениям, составленным О. И. Катхе [9]:

$$c_{p0} = 0,3803 - \frac{0,10735 \cdot 10^3}{T} + \frac{0,023175 \cdot 10^6}{T^2} - \frac{0,002104 \cdot 10^9}{T^3}, \quad (5)$$

$$i_0 = 0,3803T - 0,247182 \cdot 10^3 \lg T - 0,023175 \cdot \frac{10^6}{T} + 0,001052 \cdot \frac{10^9}{T^2} + C. \quad (6)$$

Постоянная C в формуле (6) была найдена при условии, когда энтальпия жидкой двуокиси углерода при 0°C на кривой насыщения составляла $i' = 100 \text{ ккал/кг}$.

Все рассчитанные значения термодинамических свойств двуокиси углерода приведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические свойства двуокиси углерода

$t, ^{\circ}\text{C}$	При $p=0$			При $p=5 \text{ кгс/см}^2$		
	τ	$i_0,$ ккал/кг	$c_{p0},$ ккал/(кг-град)	$v,$ л/кг	$i,$ ккал/кг	$c_p,$ ккал/(кг-град)
0	0,8980	169,2	0,1947	101,7	167,9	0,2072
5	0,9144	170,2	0,1961	103,8	168,9	0,2075
10	0,9308	171,1	0,1974	105,9	169,9	0,2078
15	0,9473	172,1	0,1988	107,9	170,9	0,2086
20	0,9637	173,1	0,2002	109,9	172,0	0,2091
25	0,9801	174,1	0,2016	112,0	173,0	0,2098
30	0,9966	175,1	0,2029	114,0	174,0	0,2104
35	1,0130	176,2	0,2041	116,1	175,1	0,2111
40	1,0295	177,2	0,2053	118,1	176,2	0,2118
45	1,0459	178,2	0,2065	120,1	177,3	0,2127
50	1,0623	179,2	0,2077	122,1	178,3	0,2135
55	1,0788	180,2	0,2089	124,1	179,4	0,2143
60	1,0952	181,3	0,2101	126,1	180,5	0,2152
65	1,1116	182,4	0,2112	128,1	181,6	0,2161
70	1,1281	183,5	0,2123	130,1	182,7	0,2169
75	1,1445	184,6	0,2133	132,1	183,8	0,2177
80	1,1609	185,7	0,2144	134,1	184,9	0,2186
85	1,1774	186,8	0,2155	136,1	186,0	0,2195
90	1,1938	187,9	0,2166	138,1	187,1	0,2204
95	1,2102	189,0	0,2177	140,1	188,2	0,2213
100	1,2267	190,0	0,2187	142,1	189,3	0,2222
110	1,2596	192,1	0,2207	146,0	191,5	0,2239
120	1,2924	194,3	0,2227	150,0	193,7	0,2256
130	1,3253	196,6	0,2246	154,0	196,0	0,2273
140	1,3582	198,8	0,2265	158,0	198,3	0,2290
150	1,3910	201,1	0,2283	161,9	200,6	0,2306

Продолжение табл. 5

$t, ^{\circ}\text{C}$	При $p=10 \text{ кгс/см}^2$			При $p=20 \text{ кгс/см}^2$		
	$v,$ л/кг	$i,$ ккал/кг	$c_p,$ ккал/(кг-град)	$v,$ л/кг	$i,$ ккал/кг	$c_p,$ ккал/(кг-град)
0	49,02	166,4	0,2221	22,47	163,2	0,2646
5	50,14	167,5	0,2210	23,13	164,5	0,2582
10	51,25	168,6	0,2201	23,79	165,8	0,2528
15	52,35	169,7	0,2198	24,44	167,0	0,2489
20	53,45	170,8	0,2193	25,08	168,2	0,2454
25	54,53	171,9	0,2192	25,70	169,4	0,2427
30	55,60	173,0	0,2191	26,32	170,6	0,2404
35	56,67	174,1	0,2192	26,92	171,8	0,2386
40	57,74	175,2	0,2193	27,51	173,0	0,2371

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=10 \text{ кг/см}^2$			При $\rho=20 \text{ кг/см}^2$		
	v , л/кг	i , ккал/кг	c_p , ккал/(кг-град)	v , л/кг	i , ккал/кг	c_p , ккал/(кг-град)
45	58,80	176,3	0,2196	28,10	174,2	0,2359
50	59,86	177,4	0,2199	28,68	175,4	0,2350
55	60,91	178,5	0,2203	29,26	176,6	0,2343
60	61,96	179,6	0,2208	29,83	177,8	0,2338
65	63,00	180,7	0,2214	30,40	179,0	0,2335
70	64,04	181,8	0,2219	30,96	180,2	0,2334
75	65,07	182,9	0,2224	31,52	181,4	0,2333
80	66,10	184,0	0,2230	32,07	182,6	0,2333
85	67,14	185,1	0,2237	32,62	183,8	0,2333
90	68,18	186,2	0,2244	33,17	185,0	0,2334
95	69,21	187,4	0,2251	33,72	186,2	0,2336
100	70,23	188,6	0,2258	34,27	187,4	0,2339
110	72,26	190,9	0,2273	35,35	189,7	0,2345
120	74,28	193,2	0,2288	36,42	192,0	0,2352
130	76,30	195,5	0,2303	37,48	194,3	0,2361
140	78,32	197,8	0,2317	38,54	196,6	0,2371
150	80,34	200,0	0,2330	39,59	198,9	0,2381

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=30 \text{ кг/см}^2$			При $\rho=40 \text{ кг/см}^2$		
	v , л/кг	i , ккал/кг	c_p , ккал/(кг-град)	v , л/кг	i , ккал/кг	c_p , ккал/(кг-град)
0	13,32	159,1	0,3401	—	—	—
5	13,89	160,8	0,3199	—	—	—
10	14,46	162,3	0,3058	9,521	157,9	0,4182
15	14,98	163,8	0,2941	10,05	159,9	0,3765
20	15,49	165,3	0,2842	10,54	161,8	0,3483
25	15,98	166,7	0,2763	10,99	163,5	0,3287
30	16,45	168,1	0,2703	11,42	165,1	0,3138
35	16,90	169,5	0,2656	11,83	166,6	0,3023
40	17,35	170,8	0,2613	12,22	168,1	0,2933
45	17,80	172,1	0,2575	12,60	169,5	0,2859
50	18,24	173,4	0,2551	12,97	170,9	0,2800
55	18,67	174,7	0,2523	13,33	172,3	0,2749
60	19,09	176,0	0,2500	13,68	173,7	0,2705
65	19,50	177,2	0,2480	14,02	175,1	0,2663
70	19,91	178,4	0,2465	14,35	176,4	0,2627
75	20,31	179,6	0,2455	14,68	177,7	0,2600
80	20,71	180,8	0,2447	15,00	179,0	0,2581
85	21,10	182,0	0,2441	15,32	180,3	0,2568
90	21,49	183,2	0,2437	15,64	181,6	0,2558
95	21,88	184,4	0,2433	15,95	182,9	0,2548
100	22,27	185,6	0,2430	16,26	184,2	0,2538
110	23,03	188,0	0,2428	16,87	186,7	0,2528
120	23,78	190,4	0,2427	17,46	189,2	0,2518
130	24,52	192,8	0,2428	18,05	191,7	0,2508
140	25,26	195,3	0,2431	18,63	194,2	0,2499
150	26,00	197,8	0,2436	19,21	196,7	0,2492

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=50 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho=60 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$
10	1,154	106,3	0,7334	1,137	105,8	0,7083
15	6,833	154,3	0,5805	1,190	109,3	0,7480
20	7,366	157,1	0,4947	1,287	113,7	0,9722
25	7,853	159,3	0,4376	5,489	153,8	0,7236
30	8,300	161,4	0,3971	6,046	156,7	0,5638
35	8,702	163,4	0,3667	6,498	159,3	0,4776
40	9,078	165,1	0,3436	6,897	161,6	0,4243
45	9,433	166,7	0,3267	7,265	163,6	0,3896
50	9,773	168,3	0,3144	7,592	165,4	0,3649
55	10,09	169,9	0,3041	7,911	167,2	0,3459
60	10,41	171,5	0,2958	8,204	169,0	0,3319
65	10,71	173,1	0,2893	8,488	170,7	0,3201
70	11,01	174,6	0,2836	8,766	172,2	0,3100
75	11,30	176,0	0,2791	9,031	173,7	0,3023
80	11,58	177,4	0,2757	9,284	175,2	0,2959
85	11,86	178,8	0,2726	9,534	176,7	0,2906
90	12,13	180,1	0,2697	9,779	178,2	0,2861
95	12,40	181,4	0,2672	10, 02	179,6	0,2825
100	12,66	182,7	0,2652	10, 26	181,0	0,2792
110	13,18	185,3	0,2621	10, 71	183,7	0,2736
120	13,68	187,8	0,2597	11,15	186,4	0,2698
130	14,17	190,4	0,2580	11,59	189,1	0,2668
140	14,66	192,9	0,2567	12,01	191,7	0,2647
150	15,14	195,4	0,2556	12,43	194,3	0,2626

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=65 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho=70 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$
10	1,127	105,6	0,6979	1,118	105,4	0,6884
15	1,178	109,1	0,7222	1,169	108,9	0,7031
20	1,264	113,1	0,8810	1,243	112,6	0,8176
25	4,365	148,8	1,4536	1,356	118,1	1,1876
30	5,065	153,5	0,7548	4,035	148,9	1,3478
35	5,594	156,8	0,5769	4,743	153,8	0,7486
40	6,017	159,5	0,4888	5,232	157,1	0,5813
45	6,401	161,8	0,4345	5,639	159,7	0,4960
50	6,735	163,8	0,3987	5,987	162,1	0,4423
55	7,056	165,7	0,3724	6,311	164,2	0,4062
60	7,347	167,6	0,3540	6,604	166,2	0,3798
65	7,626	169,5	0,3386	6,880	168,1	0,3598
70	7,898	171,1	0,3261	7,145	169,9	0,3437
75	8,150	172,7	0,3160	7,396	171,6	0,3306
80	8,398	174,3	0,3076	7,640	173,3	0,3204
85	8,637	175,9	0,3009	7,873	174,9	0,3118
90	8,876	177,4	0,2953	8,101	176,4	0,3052

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho = 65 \text{ кг/см}^2$			При $\rho = 70 \text{ кг/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$
95	9,106	178,9	0,2906	8,322	177,9	0,2992
100	9,330	180,3	0,2863	8,535	179,3	0,2943
110	9,764	183,0	0,2799	8,949	182,1	0,2865
120	10,18	185,7	0,2751	9,351	184,9	0,2805
130	10,59	188,4	0,2713	9,741	187,7	0,2760
140	10,99	191,1	0,2687	10,12	190,5	0,2729
150	11,38	193,8	0,2661	10,49	193,2	0,2698

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho = 75 \text{ кг/см}^2$			При $\rho = 80 \text{ кг/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$
10	1,113	105,2	0,6802	—	—	—
15	1,161	108,6	0,6885	1,153	108,4	0,6770
20	1,226	112,3	0,7695	1,210	111,9	0,7324
25	1,317	116,8	1,0031	1,291	115,8	0,8983
30	1,558	124,0	2,4528	1,440	121,5	1,4598
35	3,899	146,6	1,1820	2,855	141,8	3,4651
40	4,404	154,2	0,7413	3,796	150,6	1,0353
45	4,877	157,4	0,5828	4,301	155,0	0,7045
50	5,322	160,1	0,4990	4,725	158,0	0,5746
55	5,655	162,5	0,4469	5,069	160,7	0,5082
60	5,954	164,7	0,4105	5,376	163,0	0,4480
65	6,227	166,8	0,3841	5,655	165,3	0,4133
70	6,492	168,6	0,3636	5,917	167,3	0,3863
75	6,737	170,3	0,3473	6,161	169,1	0,3663
80	6,978	172,0	0,3348	6,396	170,9	0,3504
85	7,204	173,7	0,3245	6,619	172,7	0,3380
90	7,425	175,4	0,3158	6,835	174,3	0,3277
95	7,636	177,1	0,3087	7,036	175,9	0,3192
100	7,846	178,6	0,3029	7,237	177,5	0,3119
110	8,247	181,4	0,2935	7,629	180,5	0,3008
120	8,632	184,2	0,2863	8,001	183,5	0,2924
130	9,002	187,0	0,2809	8,358	186,4	0,2861
140	9,365	189,8	0,2771	8,704	189,2	0,2815
150	9,716	192,6	0,2738	9,039	192,0	0,2772

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho = 85 \text{ кг/см}^2$			При $\rho = 90 \text{ кг/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_{p'}, \text{ ккал/(кг-град)}$
15	1,143	108,3	0,6673	1,138	108,0	0,6586
20	1,199	111,7	0,7032	1,189	111,4	0,6802
25	1,270	115,4	0,8296	1,252	115,0	0,7806
30	1,388	120,3	1,1318	1,351	119,4	0,9788

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho = 85 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho = 90 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$
35	1,724	130,5	2,9286	1,543	126,5	1,5107
40	3,061	145,6	1,7673	2,265	137,8	3,0733
45	3,723	151,8	0,9235	3,148	147,5	1,2835
50	4,177	155,6	0,5817	3,664	152,9	0,8277
55	4,539	158,6	0,5339	4,062	156,4	0,6467
60	4,858	161,3	0,4900	4,393	159,5	0,5476
65	5,139	163,8	0,4472	4,683	162,2	0,4843
70	5,405	165,9	0,4122	4,949	164,5	0,4418
75	5,650	167,9	0,3870	5,192	166,6	0,4108
80	5,882	169,7	0,3680	5,424	168,6	0,3874
85	6,100	171,6	0,3526	5,639	170,6	0,3686
90	6,310	173,4	0,3403	5,847	172,5	0,3540
95	6,510	175,1	0,3298	6,043	174,2	0,3420
100	6,710	176,7	0,3216	6,238	175,8	0,3320
110	7,087	179,8	0,3085	6,605	178,9	0,3160
120	7,446	182,8	0,2988	6,951	182,0	0,3054
130	7,790	185,7	0,2914	7,285	185,1	0,2969
140	8,124	188,6	0,2860	7,605	188,0	0,2907
150	8,446	191,4	0,2814	7,918	190,9	0,2854

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho = 100 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho = 110 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг}\cdot\text{град)}$
20	1,170	111,0	0,6474	1,155	110,6	0,6272
25	1,226	114,4	0,7116	1,206	113,9	0,6677
30	1,302	118,2	0,8218	1,266	117,3	0,7369
35	1,416	122,7	1,0401	1,354	121,3	0,8501
40	1,637	128,9	1,4943	1,485	126,0	1,0343
45	2,126	138,2	1,9705	1,705	132,0	1,3115
50	2,746	146,1	1,3017	2,074	139,1	1,4732
55	3,214	151,4	0,8911	2,520	145,6	1,1801
60	3,581	155,4	0,6966	2,909	150,7	0,8905
65	3,893	158,7	0,5852	3,244	154,8	0,7153
70	4,167	161,4	0,5143	3,526	158,1	0,6056
75	4,413	163,8	0,4668	3,777	160,9	0,5336
80	4,642	166,1	0,4314	4,006	163,5	0,4836
85	4,855	168,2	0,4053	4,219	165,9	0,4474
90	5,061	170,2	0,3844	4,418	168,1	0,4191
95	5,251	172,1	0,3673	4,605	170,1	0,3972
100	5,438	173,9	0,3543	4,784	172,0	0,3791
110	5,786	177,3	0,3341	5,120	175,5	0,3529
120	6,113	180,5	0,3194	5,434	178,9	0,3343
130	6,429	183,6	0,3084	5,732	182,2	0,3207
140	6,732	186,7	0,3004	6,020	185,4	0,3109
150	7,021	189,7	0,2939	6,291	188,5	0,3024

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=120 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho=130 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$
20	1,141	110,3	0,6162	1,130	110,0	0,6022
25	1,188	113,3	0,6394	1,171	113,0	0,6146
30	1,240	116,6	0,6830	1,219	116,1	0,6446
35	1,310	120,3	0,7569	1,277	119,6	0,6951
40	1,407	124,3	0,8575	1,356	123,2	0,7623
45	1,547	129,0	0,9930	1,460	127,2	0,8437
50	1,754	134,3	1,1539	1,600	131,6	0,9407
55	1,050	140,2	1,1979	1,791	136,5	1,0207
60	2,389	145,9	1,0400	2,035	141,7	1,0236
65	2,702	150,7	0,8499	2,308	146,7	0,9259
70	2,997	154,6	0,7079	2,574	151,0	0,7964
75	3,248	157,7	0,6103	2,821	154,5	0,6858
80	3,479	160,7	0,5434	3,043	157,9	0,6055
85	3,689	163,5	0,4951	3,246	161,0	0,5449
90	3,885	165,9	0,4575	3,442	163,6	0,4985
95	4,070	168,1	0,4290	3,622	166,0	0,4634
100	4,244	170,0	0,4064	3,792	168,0	0,4353
110	4,570	173,8	0,3729	4,107	172,1	0,3943
120	4,869	177,4	0,3501	4,397	175,8	0,3666
130	5,156	180,9	0,3336	4,671	179,5	0,3467
140	5,426	184,1	0,3215	4,928	183,0	0,3324
150	5,684	187,3	0,3114	5,175	186,2	0,3211

Продолжение табл. 5

$t, ^\circ\text{C}$	При $\rho=140 \text{ кгс/см}^2$			При $\rho=150 \text{ кгс/см}^2$		
	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$	$v, \text{ л/кг}$	$i, \text{ ккал/кг}$	$c_p, \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$
25	1,156	112,7	0,5909	1,144	112,3	0,5738
30	1,200	115,7	0,6140	1,185	115,3	0,5903
35	1,252	118,9	0,6541	1,231	118,4	0,6211
40	1,319	122,4	0,7009	1,288	121,6	0,6578
45	1,401	126,0	0,7560	1,358	125,0	0,6968
50	1,507	129,8	0,8155	1,444	128,6	0,7389
55	1,644	134,0	0,8771	1,549	132,4	0,7814
60	1,816	139,2	0,9170	1,683	136,4	0,8193
65	2,030	143,6	0,9083	1,842	140,7	0,8341
70	2,252	147,7	0,8347	2,020	144,7	0,8170
75	2,474	151,4	0,7416	2,211	148,6	0,7658
80	2,689	155,0	0,6602	2,403	152,4	0,6954
85	2,885	158,3	0,5926	2,587	155,9	0,6306
90	3,072	161,2	0,5391	2,765	158,9	0,5751
95	3,246	163,8	0,4974	2,932	161,7	0,5289
100	3,412	166,1	0,4645	3,092	164,1	0,4925
110	3,719	170,3	0,4163	3,386	168,6	0,4381
120	3,998	174,3	0,3836	3,657	172,7	0,4007
130	4,261	178,1	0,3603	3,908	176,7	0,3741
140	4,508	181,6	0,3435	4,146	180,2	0,3547
150	4,743	184,9	0,3300	4,372	183,7	0,3394

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
2. Michels A., Michels C., Wouters N. «Proc. Roy. Soc.», **A153**, 201, 1935.
3. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
4. Mac-Cormack K. E., Schneider W. G. «J. Chem. Phys.», **18**, 9, 1269, 1950.
5. Вукалович М. П., Алтунин В. В. «Теплоэнергетика», **11**, 58, 1959.
6. Michels A., de Groot S. R. «Appl. Scient. Res.», **A1**, 94, 103, 1948.
7. Вукалович М. П., Гуреев А. Н. «Теплоэнергетика», **8**, 80, 1964.
8. Вукалович М. П., Алтунин В. В., Гуреев А. Н. «Теплоэнергетика», **9**, 68, 1964; **7**, 58, 1965.
9. Катхе О. И. Автореферат канд. дисс. ОИИМФ, 1958.

Статья поступила 19 июля 1966 г.

А. Л. СЕЙФЕР, Е. А. СМОЛЕНСКИЙ, Л. В. КОЧАРОВА

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических
измерений*

МЕТОДИКА МАССОВОГО РАСЧЕТА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Парафиновые углеводороды (алканы) являются важнейшей составной частью нефти и продуктов ее переработки. Из всех классов органических соединений алканы исследованы наиболее подробно, чему способствовали расширение применения их в качестве компонентов топлива для двигателей внутреннего сгорания и успехи нефтехимического синтеза, где алканы часто являются основным исходным и конечным продуктом процесса.

С другой стороны, алканы — это простейший класс органических соединений, где комбинаторика только двух типов атомов (углерода и водорода) при двух типах химической связи дает, в принципе, многие миллионы разновидностей молекул. Из этого многообразия только углеводороды до октанов включительно исследованы достаточно хорошо и об их физико-химических свойствах имеются относительно полные и надежные данные.

Алканы с большим, чем октаны, молекулярным весом исследованы хуже. В этом случае приходится считаться с весьма существенным возрастанием числа изомеров по мере увеличения числа n в формуле алкана C_nH_{2n+2} . Если октанов (C_8) только 18, то додеканов (C_{12}) уже 355, а эйкозанов (C_{20}) 356239.

Экспериментальное определение термохимических свойств весьма трудоемко и осложняется трудностями выделения чистых углеводородов из их смесей.

С учетом громадного количества изомеров и экспериментальных трудностей вполне правомочна постановка вопроса о надежной методике массового расчета этих свойств.

Описанный в настоящей статье оригинальный метод расчета физико-химических (главным образом, термохимических) свойств алканов разработан с учетом многочисленных попыток реализации аддитивных схем расчета (частичный обзор этих попыток дан несколько ниже).

В работе мы поставили задачу получить метод, пригодный для массового расчета свойств с применением электронных вычислительных машин. При этом желательно получить алгебраические формулы для подсчета числа различных фрагментов в молекуле.

В настоящее время известно много методов приближенного расчета физико-химических свойств алканов. Большая часть этих методов предложена для расчета значений теплоты сгорания или теплоты образования алканов. Хотя эти схемы применимы для расчета многих

других свойств, мы в нашей работе будем говорить большей частью именно о теплоте сгорания или образования.

Самые простые методы представляют величину теплоты образования алканов линейной функцией числа атомов углерода и водорода. На этих методах мы не будем останавливаться, так как они являются слишком грубыми и, кроме того, дают одинаковое расчетное значение для всех изомеров, т. е. не учитывается энергия изомеризации, хотя эта величина достигает уже для алканов с 8 атомами углерода 4—5 ккал/моль, что во много раз превышает точность эксперимента.

Во всех этих методах так или иначе используется положение о том, что связи С—С и С—Н или же атомы С и Н вносят определенный вклад в числовое значение того или иного свойства, причем этот вклад не зависит от того, какое положение в молекуле занимает данный атом, какими атомами он окружен.

Доказательство того, что в действительности это не совсем так, следует именно из факта, что изомеры, не отличаясь друг от друга ни числом атомов С и Н, ни числом связей С—С и С—Н, могут отличаться и действительно отличаются по своим свойствам.

В более точных методах учитывают прямо или косвенно окружение атома, т. е. различают вклады атомов или же связей в зависимости от того, например, сколько атомов С и Н окружают данный атом С.

Так, в аддитивной схеме [1] свойство G алкана представляется в виде суммы вкладов групп CH_3 , CH_2 , CH , C , обозначаемых соответственно a_1 , a_2 , a_3 , a_4 :

$$G = \sum_{i=1}^4 z_i a_i; \quad (1)$$

где z_i — числа соответствующих групп в молекуле алкана.

Уравнение (1) было использовано авторами для расчета молекулярного объема, молекулярной рефракции и температуры кипения алканов от метана до октанов включительно. Эквивалентные в математическом отношении формулы предложены в некоторых других работах [2—4]. В сущности, эти методы представляют собой различные способы учета количеств первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в молекуле алканов. Не случайно поэтому все эти формулы содержат одинаковое число постоянных — четыре. В работе [5] доказана эквивалентность указанных методов и выведены соотношения, приводящие эти уравнения к единому виду. Точность методов также примерно одинакова, причем для алканов от октанов и далее отклонения экспериментальных значений от рассчитанных значительно превышают ошибки эксперимента.

Таким образом, эти методы, хотя и передают частично эффект структурной изомерии, но недостаточно точны для применения при практических расчетах.

Для достижения большей точности, кроме вкладов этих четырех групп, некоторые авторы [6, 7] предлагают стерические поправки для групп C_3 — C_3 , C_3 — C_4 , C_3 — C_3 — C_3 , C_4 — C_4 , C_2H_5 (в боковой цепи).

К наиболее точным методам относятся схемы Плятта [8, 9], Татевского [10, 11], Гриншильдса и Россини [12].

Схема Плятта использует энергетическую модель, в которой С—Н связи предполагаются зависящими не только от ближайших соседних связей, но и от связей, удаленных на большее расстояние. Вклад E_α связи в общую энергию молекулы равен

$$E_\alpha = E_{\text{C-C}}^0 + p_1 f_{\alpha_1} + p_2 f_{\alpha_2} + \dots + q_1 g_{\alpha_1} + q_2 g_{\alpha_2} + \dots,$$

где p_j — эффект j -ой связи С—С на E_α ;

- q_j — эффект j -ой связи С—Н на E_α ;
 f_j^α — число С—С связей, удаленных от α -ой связи С—С на расстоянии j связей;
 $g_{\alpha j}$ — число С—Н связей на расстоянии j в углеродном скелете молекулы.

Суммирование вкладов для всей молекулы дает выражение, которое может быть сведено к формуле

$$\Delta H_\alpha^0 = A + a_0(N - 1) + a_1 \sum_\alpha f_{\alpha_1} + a_2 \sum_\alpha f_{\alpha_2} + \dots, \quad (2)$$

где a_1 , a_2 и т. д. — линейные комбинации p_j , q_j ;
 N — число атомов С.

Плятт нашел эмпирически, что уравнение (2) значительно улучшается добавлением квадратичных членов; модифицированная формула

$$\Delta H_\alpha^0 = A + a_0(N - 1) + a_1 \sum f_{\alpha_1} + a_2 \sum f_{\alpha_2} + a_3 \sum f_{\alpha_3} + a_{11} \sum f_{\alpha_1}^2 + \\ + a_{12} \sum f_{\alpha_1} f_{\alpha_2} + a_{13} \sum f_{\alpha_2}^2$$

позволяет получить данные, лучше соответствующие имеющимся экспериментальным данным.

Основная идея метода Татевского опирается на очевидное предположение о том, что на состояние связей С—С и С—Н и соответственно на величины физико-химических свойств углеводородов, содержащих эти связи, влияет не только валентное состояние атомов, образующих эти связи, но и состояние других атомов в молекуле. Считается, что это влияние тем значительнее, чем ближе расположены в молекуле эти атомы к рассматриваемой связи.

С учетом ближайшего окружения Татевский классифицирует все С—С и С—Н связи по типам и подтипам. В алканах, например, имеется 4 подтипа С—Н и 10 подтипов С—С связей; иначе говоря, C_i-C_j и C_i-H ($i, j = 1, 2, 3, 4$). Татевский допускает, что любой связи данного вида в любом алкане соответствует одно и то же значение физико-химического свойства. В описываемой схеме с учетом существующих линейных зависимостей некоторое свойство P для алкана выражается формулой

$$P = \sum_{i < j = 1}^4 n_{ij} P_{ij}, \quad (3)$$

где n_{ij} — числа связей C_i-C_j ;
 P_{ij} — части значения физико-химического свойства P , отнесенного к определенной линейной комбинации связей С—С и С—Н.

Формула (3) была применена для расчета молекулярной рефракции, молекулярного объема, теплоты образования, сгорания и испарения, логарифма давления пара, магнитной восприимчивости, термодинамического потенциала образования и некоторых других свойств.

Формулу (3), содержащую девять неизвестных постоянных, можно рассматривать как приближение, учитывающее ближайшее окружение связи. Следующие приближения, учитывающие влияния более удаленных атомов, дают 70 и 2415 неизвестных постоянных [13]. Обилие постоянных не позволяет применить эти приближения, так как мы имеем в настоящее время всего несколько десятков надежно изученных алканов. Кроме того, с помощью существующих методов получают значе-

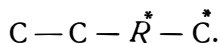
ния энергии образования для алканов с заместителями в положении 2, 2, 4 и 2, 2, 4, 4 со значительными отклонениями. Эти отклонения учитываются в схеме Гриншильдса и Россини, но учет носит характер эмпирических поправок.

Таким образом, большинство существующих схем не дает достаточно надежных результатов при расчете разветвленных алканов, нуждается во внесении различных поправок и не позволяет провести строгую формализацию и прямо приспособить методику для автоматического машинного расчета физико-химических свойств углеводородов.

Мы предложили другой метод расчета физико-химических свойств алканов [14].

Как и во многих других схемах, мы предполагаем, что энергия образования молекулы алкана складывается из энергий отдельных С—С и С—Н связей. Аналогично схеме Плятта, мы учитываем влияние на состояние С—С и С—Н связей других атомов, удаленных на различные расстояния.

Если мы говорим, что на данную связь С—С или С—Н оказывает влияние некоторый атом, С или Н, то этому атому может быть поставлена в соответствие определенная связь, направленная в сторону данной, как ясно, например, из следующей схемы:



Здесь соответствующие друг другу атом и связь (рассматриваемые по отношению к выделенной связи) отмечены звездочками. Это означает, что мы можем говорить о влиянии на состояние данной связи не атомов С и Н, а связей С—С и С—Н. Будем говорить, что две связи (С—С или С—Н) находятся на расстоянии n , если промежуточная цепь, которая их разделяет в молекуле, состоит из n атомов (для алканов это могут быть только атомы углерода). Тогда при принятых обозначениях вместо того, чтобы говорить, что на данную связь влияют k атомов углерода и m атомов водорода, разделенных с этой связью цепью из n атомов С, можно сказать, что на эту связь влияют k связей С—С и m связей С—Н на расстоянии n .

Мы сделаем теперь следующее допущение, являющееся основным для наших представлений: влияния на состояние данной связи других связей (или же атомов) аддитивны, т. е. каждая связь, находящаяся на некотором расстоянии от данной связи, изменяет ее состояние или свойство независимо от того, как изменяют ее состояние другие связи. Это значит, если говорить об энергии образования, что величина энергии E , приходящаяся на данную связь, разбивается на отдельные составляющие. Одна из этих составляющих определяется химической индивидуальностью атомов, образующих связь, т. е. мы имеем для алканов две постоянные величины e_0^{C-C} и e_0^{C-H} , приходящиеся соответственно на С—С и С—Н связи. Остальные составляющие, e_i^{C-C} и e_i^{C-H} , характеризуют влияния, оказываемые на энергию этой связи другими атомами в молекуле. Таким образом, мы допускаем, что каждый атом молекулы, влияя на состояние данной связи, изменяет ее энергию на определенную величину независимо от других атомов. Для вкладов, приходящихся на отдельные С—С и С—Н связи, мы получаем

$$E_{C-C} = e_0^{C-C} + \sum e_i^{C-C} + \sum e_i^{C-H}; \quad (4)$$

$$E_{C-H} = e_0^{C-H} + \sum e_i^{C-C} + \sum e_i^{C-H}, \quad (5)$$

где суммирование должно производиться по всем связям С—С и

C—H. Энергия образования E для алкана будет равняться сумме E_{C-C} и E_{C-H} , определяемых формулами (4) и (5),

$$E = \sum E_{C-C} + \sum E_{C-H}, \quad (6)$$

где суммирование снова производится по всем C—C и C—H.

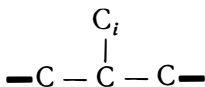
Если подставить формулы (4) и (5) в формулу (6), то получим, что энергия образования молекулы алкана есть сумма вкладов, приходящихся на все связи C—C и C—H, а также вкладов, приходящихся на пары связей: C—C и C—C, C—C и C—H, C—H и C—H. При этом на каждую пару связей приходится два вклада, так как мы должны для каждой пары учесть то, что первая из двух связей изменяет состояние второй (это один вклад), а вторая, в свою очередь, изменяет состояние первой (это второй вклад, приходящийся на рассматриваемую пару связей).

Рассматривая сумму этих двух вкладов как одну величину, получим, что на каждую пару связей приходится один вклад. Мы будем называть его вкладом, приходящимся на попарное «взаимодействие» связей. В дальнейшем, употребляя термин «взаимодействие» связей, мы будем придавать ему именно этот смысл.

Мы сделаем теперь еще одно допущение. Предположим, что взаимодействия связей зависят только от структуры промежуточной цепи, связывающей эти связи, т. е. от длины этой цепи и от состояния атомов, образующих эту цепь, причем будем считать, что это состояние в первом приближении определяется индексом i атома C_i (индекс i определяет число атомов C, связанных с данным; число атомов H, с ним связанных, будет $4-i$).

Теперь формулам (4), (5) и (6) может быть придан более конкретный вид. Воспользуемся, однако, положением, отмеченным в работе [16], о том, что числа всех попарных отношений связей C—H и C—C, а также C—H и C—H линейно выражаются через числа соответствующих пар связей C—C. Это означает, что вместо того, чтобы выбирать некоторую классификацию попарных отношений (взаимодействий) связей C—C и C—H, C—H и C—H и каждый раз доказывать, что числа этих пар линейно выражаются через числа пар связей C—C и C—C, мы сразу будем рассматривать только вклады, приходящиеся на связи C—C и их пары, подразумевая всякий раз, что эти вклады в действительности суть некоторые линейные комбинации вкладов, приходящихся на связи C—C и C—H и пары связей C—C и C—C, C—C и C—H и C—H и C—H.

То обстоятельство, что мы допускаем некоторую неточность, предполагая, что взаимные влияния связей зависят только от состояния цепочки атомов, их разделяющих, ясно, например, из следующего примера:



Взаимодействие связей, которые на приведенном фрагменте изображены жирными чертами, очевидно, должно зависеть также от того, какое значение имеет индекс i у атома C, связанного с атомом, входящим в цепочку, разделяющую рассматриваемые связи. Мы, однако, в настоящей работе этим влиянием пренебрегаем.

В работах [8, 17, 18, 19] также рассматриваются взаимодействия атомов и связей. Однако наш метод отличается существенно тем, что мы предполагаем зависимость взаимодействий от состояния разделяющей цепочки, а в других методах считали взаимодействия зависящими

лишь от расстояния между связями. Сделанные выше предположения о химическом смысле взаимодействий связей позволили нам учесть состояние промежуточной цепочки.

Справедливость и обоснованность сделанных нами допущений о характере взаимодействий связей проверены при применении нашего метода к расчету различных физико-химических свойств алканов.

В настоящей работе мы рассматриваем метод, позволяющий рассчитать свойства алканов с учетом взаимодействия связей на расстоянии 3. В этом случае для взаимодействия связей на расстоянии 3 мы должны принять во внимание то, что каждый из трех атомов C, разделяющих эти связи, может быть в трех различных состояниях (вторичный, третичный и четвертичный атомы C). При этом получим формулу, содержащую 27 различных параметров. Для большинства свойств это слишком много, так как мы не в состоянии определить все эти 27 постоянных из имеющихся надежных экспериментальных данных, а потому мы не смогли бы рассчитывать свойства для алканов произвольного строения, т. е. не смогли бы решить поставленную задачу получения формул, годных для расчета любого алкана. Поэтому необходимо сделать дополнительные упрощения, с тем чтобы уменьшить число неизвестных постоянных в расчетной схеме.

Начнем с наиболее грубых допущений, а именно: взаимодействия зависят лишь от расстояния. Обозначим через $|X_0|$ — число связей C—C в молекуле алкана, через $|X_k|$ — число пар связей C—C на расстоянии k . Тогда для расчета свойства G алкана получим формулу

$$G = \bar{g}_0 + \sum_{k=0}^q g_k |X_k|, \quad (7)$$

где g_k — постоянные;

q — расстояние, до которого мы учитываем взаимодействия связей.

Свободный член \bar{g}_0 в формуле (7), в общем случае отличный от нуля, возникает в связи с тем, что зависимости между числами связей C—C и C—H могут иметь подобный же вид, например, число связей C—H есть удвоенное число связей C—C плюс 4 и т. д. Легко показать, что величины $|X_0|, |X_1|, \dots, |X_k|$ линейно независимы, рассматривая матрицы, составленные из k этих величин для k соединений, которые могут быть подобраны так, чтобы ранг матрицы совпадал с k . Это значит, что постоянные g_k в формуле (7) могут быть вычислены на основе экспериментальных данных однозначно.

Рассмотрим формулу (7), причем ограничимся $q = 2$; тогда получим

$$G = \bar{g}_0 + \sum_{k=0}^2 g_k |X_k|. \quad (8)$$

Найти $|X_k|$ можно непосредственным подсчетом пар связей C—C в структурной формуле алкана. Это, однако, неудобно при машинном расчете. Поэтому мы вывели формулы, позволяющие получить эти числа при помощи простых алгебраических операций над матрицей смежности графа [20], который соответствует углеродному скелету структурной формулы алкана.

Пусть A -матрица порядка n , т. е.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & \dots & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & \dots & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}.$$

Будем обозначать через \bar{A} вектор:

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n a_{1i} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n a_{ni} \end{pmatrix},$$

т. е. каждая координата \bar{A} равна сумме элементов соответствующей строки матрицы A . Обозначим через $\bar{A} \times \bar{B}$ вектор \bar{C} , каждая из координат которого равна произведению соответствующих координат векторов \bar{A} и \bar{B} , т. е. $c_k = a_k \cdot b_k$.

Пусть теперь T — матрица смежности графа, соответствующего углеродному скелету некоторого алкана

$$T = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \dots & \dots & \dots & \tau_{1n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \tau_{n1} & \dots & \dots & \dots & \tau_{nn} \end{pmatrix},$$

\bar{E} — единичный вектор,

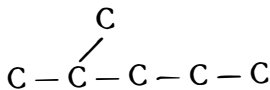
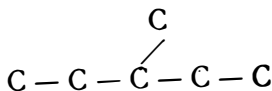
$$\bar{E} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тогда легко убедиться в том, что

$$\left. \begin{aligned} |X_0| &= \frac{1}{2} \bar{T} \cdot \bar{E} \\ |X_1| &= \frac{1}{2} (\bar{T}^2 - \bar{T}) \cdot \bar{E} \\ |X_2| &= \frac{1}{2} (\bar{T}^3 - \bar{T}^2 + \bar{T} - \bar{T} \cdot \bar{T}) \cdot \bar{E} \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

причем точкой обозначено обычное скалярное произведение векторов. Формулы (9) сводят непосредственный подсчет чисел пар связей C—C на определенном расстоянии к некоторым алгебраическим операциям над матрицами.

Формула (8), хотя и содержит 4 постоянных, но не эквивалентна методам, предложенным в работах [1—4]. Это легко показать на следующем примере. Рассмотрим 2-метилпентан и 3-метилпентан:



(изображены только углеродные атомы).

Числа первичных атомов у этих алканов совпадают по три, вторичных—по два, третичных— по одному, а четвертичных нет вовсе. Это означает, что расчет G по формуле (1) для этих изомеров даст одно и то же значение. Формула (8) даст для них различные значения, так как хотя числа $|X_0|$ и $|X_1|$ совпадают, но для первого $|X_2| = 3$, а для второго $|X_2| = 4$. Таким образом мы видим, что формула (8), содержащая, как и формула (1), четыре константы, в принципе позволяет получить большую чувствительность по отношению к изомерам.

Мы рассчитали значения коэффициентов в формуле (8) для энергий образования ΔH_f^0 (газ) и для $C_{p, 298,16}$ (газ). Коэффициенты находили методом наименьших квадратов, используя все экспериментальные данные, содержащиеся в справочнике [21].

При этом получили следующие формулы:

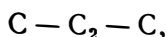
$$\Delta H_f^0 = -16,625 - 4,158 |X_0| - 1,074 |X_1| + 0,431 |X_2|, \quad (10)$$

$$C_p = 6,910 + 5,379 |X_0| + 0,041 |X_1| + 0,049 |X_2|. \quad (11)$$

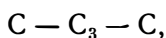
Сравним экспериментальные значения $C_{p, 298}$, кал/(моль·град) и данные, рассчитанные по формуле (11):

	Данные	
	эксперимента	расчета
Этан	12,58	12,29
Пропан	17,57	17,71
Н-бутан	23,29	23,18
Изобутан	23,14	23,17
Н-пентан	28,73	28,65
2-метилбутан	28,39	28,69
2,2-диметилпропан	29,07	28,67
Н-гексан	34,20	34,11
2-метилпентан	34,46	34,46
3-метилпентан	34,20	34,20
2,2-диметилбутан	33,91	34,24
2,3-диметилбутан	33,59	34,24
Н-гептан	39,67	39,58
2,2,3-триметилбутан	39,33	39,84
Н-октан	45,14	45,05
2,2,3,4-тетраметилбутан	46,03	45,49
Н-нонан	50,60	50,52
Н-декан	56,07	55,99

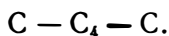
В следующем приближении будем учитывать взаимодействия на расстоянии 3, принимая во внимание строение промежуточной цепочки. Обозначим через $|X_1^1|$ число фрагментов в молекуле алкана следующего вида:



т. е. $|X_1^1|$ есть число взаимодействий связей C—C, разделенных вторичными атомами C. Далее, пусть $|X_1^2|$ будет число фрагментов вида



а $|X_1^3|$ — число фрагментов



Обозначим число фрагментов:

$C - C_2 - C_2 - C$ через $|X_2^1|$; $C - C_2 - C_3 - C$ через $|X_2^2|$;

$C - C_2 - C_4 - C$ через $|X_2^3|$; $C - C_3 - C_3 - C$ через $|X_2^4|$;

$C - C_3 - C_4 - C$ через $|X_2^5|$; $C - C_4 - C_4 - C$ через $|X_2^6|$.

Здесь величины $|X_2^i|$ — числа взаимодействий связей $C-C$ на расстоянии 2.

Числа взаимодействий на расстоянии 3 пусть будут:

$|X_3^1|$ — число фрагментов вида $C - C_2 - C_2 - C_2 - C$;

$|X_3^2| - C - C_2 - C_3 - C_2 - C$; $|X_3^3| - C - C_3 - C_2 - C_2 - C$;

$|X_3^4| - C - C_4 - C_2 - C_2 - C$; $|X_3^5| - C - C_2 - C_4 - C_2 - C$;

$|X_3^6| - C - C_3 - C_3 - C_2 - C$; $|X_3^7| - C - C_3 - C_2 - C_3 - C$;

$|X_3^8| - C - C_4 - C_3 - C_2 - C$; $|X_3^9| - C - C_4 - C_2 - C_3 - C$;

$|X_3^{10}| - C - C_3 - C_4 - C_2 - C$; $|X_3^{11}| - C - C_3 - C_3 - C_3 - C$;

$|X_3^{12}| - C - C_4 - C_4 - C_2 - C$; $|X_3^{13}| - C - C_4 - C_2 - C_4 - C$;

$|X_3^{14}| - C - C_4 - C_3 - C_3 - C$; $|X_3^{15}| - C - C_3 - C_4 - C_3 - C$;

$|X_3^{16}| - C - C_4 - C_4 - C_3 - C$; $|X_3^{17}| - C - C_4 - C_3 - C_4 - C$;

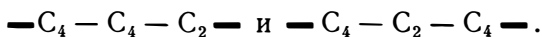
$|X_3^{18}| - C - C_4 - C_4 - C_4 - C$.

Так как $|X_0|$, т. е. число связей $C-C$, линейно выражается через $|X_1^i|$ и $|X_2^j|$, то получим для свойства G:

$$G = \sum_{k=1}^{13} a_1^k |X_1^k| + \sum_{k=1}^6 a_2^k |X_2^k| + \sum_{k=1}^{18} a_3^k |X_3^k|, \quad (12)$$

где a_j^i — постоянные.

Формула (12) содержит все же 27 неизвестных, которые в настоящее время для таких важных свойств, как, например, энергия сгорания и образования, не могут быть определены. Поэтому мы сделаем еще одно упрощение: будем считать, что взаимодействия связей, разделенных тремя атомами C , не зависят от того, в каком порядке они расположены, например, считаются равными следующие взаимодействия связей (выделенных жирными чертами):



Это позволит уменьшить число различных взаимодействий на расстоянии 3 с 18 до 10 и формула (12) будет содержать уже 19 неизвестных постоянных.

Обозначим числа $|X_1^1|$, $|X_1^2|$ и $|X_1^3|$ через X_1 , X_2 и X_3 ; $|X_2^1|$ через X_4 , $|X_2^2|$ через X_5 , $|X_2^3|$ через X_6 , $|X_2^4|$ через X_7 , $|X_2^5|$ через X_8 и $|X_2^6|$ через X_9 ; далее обозначим $|X_3^1|$ через X_{10} , $|X_3^2| + |X_3^3|$ через X_{11} , $|X_3^4| + |X_3^5|$ через X_{12} , $|X_3^6| + |X_3^7|$ через X_{13} , $|X_3^8| + |X_3^9| + |X_3^{10}|$ через X_{14} ,

$|X_3^{11}|$ через X_{15} ; $|X_3^{12}| + |X_3^{13}|$ через X_{16} , $|X_3^{14}| + |X_3^{15}|$ через X_{17} , $|X_3^{16}| + |X_3^{17}|$ через X_{18} , $|X_3^{18}|$ через X_{19} .

Обозначая через a_k вклад, приходящийся на соответствующую X_k пару связей, получим для расчета величины свойства G алканов вместо (12) следующую формулу, содержащую 19 неизвестных постоянных:

$$G = \sum_{k=1}^{19} a_k X_k. \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения были нами определены [16] для таких свойств, как молекулярные рефракции и объем, энергия образования, энтропия и изменение изобарного потенциала в стандартных состояниях (см. таблицу).

Коэффициенты формулы (13)

Коэффициенты	Для MR_D^{20}	Для V_M^{20}	Для $-\Delta H_f^0(\text{г})$	Для $-\Delta H_f^0(\text{ж})$	Для $\Delta Z_{298}^0(\text{г})$	Для $S_{298}^0(\text{г})$
	мл/моль		ккал/моль			кал/(моль·град)
a_1	16,0039	82,024	25,5493	29,5915	-5,7139	62,494
a_2	6,9395	33,825	10,8934	12,5114	-1,8166	23,378
a_3	4,2646	19,862	6,8498	7,7344	-0,9444	12,485
a_4	-11,4078	-64,908	-21,0086	-23,8930	7,3378	-50,678
a_5	-5,7741	-33,727	-10,7348	-12,1484	4,0225	-25,756
a_6	-3,8842	-23,019	-7,3817	-8,3197	2,8217	-17,258
a_7	-2,9581	-18,145	-5,6744	-6,3731	2,3918	-12,739
a_8	-2,0016	-12,5415	-4,1025	-4,5134	1,9535	-8,781
a_9	-1,3672	-8,890	-3,1342	-3,2213	1,8448	-6,307
a_{10}	-0,0539	-1,206	0,3893	0,4115	0,3860	-2,506
a_{11}	-0,0390	-0,504	0,1687	0,1400	0,2280	-1,271
a_{12}	-0,0287	-0,2296	0,0505	0,1580	0,5076	-1,040
a_{13}	-0,0169	-0,1175	0,0674	-0,0123	0,2498	-0,913
a_{14}	0,0147	-0,1033	-0,3349	-0,3613	0,5466	-0,482
a_{15}	0,0149	-0,0347	-0,1686	-0,1594	0,4338	-1,545
a_{16}	0,0027	-0,4606	—	-0,5045	—	—
a_{17}	0,0044	-0,2200	—	-0,3173	—	—
a_{18}	-0,0010	-0,3940	—	—	—	—
a_{19}	—	—	—	—	—	—

Мы разработали алгоритм автоматического расчета, который включает:

построение сокращенной структурной формулы алкана по введенному в машину его названию, данному в рациональной номенклатурной системе (блок А);

вычисление по этой структурной формуле числа содержащихся в молекуле всех фрагментов из одного, двух и трех углеродных атомов, т. е. числа связей, разделенных одним, двумя и тремя углеродными атомами (блок В);

подсчет значения свойства как суммы произведений числа фрагментов данного типа на инкременты, приписанные этим фрагментам (см. таблицу), и вывод результатов расчета в напечатанном и удобном для пользования виде—в десятичной системе с плавающей запятой (блок С).

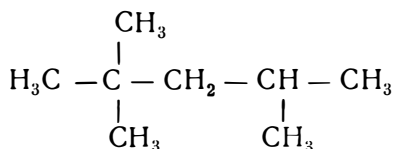
Сокращенная структурная формула — формула, в которой выделены все атомы основной углеродной цепи и крайние и предкрайние атомы заместителей, а остатки заместителей, из которых удалены крайние и предкрайние атомы, описываются таблицей наличия фрагментов различного типа. Строится такая формула автоматическим разделением названия на основу, заместители, частицы типа: ди-, три-, тетра- и числа-адреса, указывающие место присоединения заместителя к основе. Например, в названии 2-метил-3,3-диэтилоктан основой будет кортеж букв «октан», заместителями — «метил» и «этил», частицей — «ди», а «2» и «3,3» — числа-адреса.

Процесс построения сокращенной структурной формулы дает возможность с помощью записанных в памяти машины словарей построить соответствующий этой формуле граф-дерево с отметками вершин, соответствующими рангам атомов-вершин. По образованному таким образом в оперативной памяти машины дереву последовательным построением фрагментов дерева (упорядоченного набора отметок) подсчитывается число фрагментов различного вида.

Для вычисления числового значения свойства используется записанная в памяти машины таблица инкрементов, которая отдельно вводится для каждого вычисляемого программой свойства. Значение свойства, таблица инкрементов которого введена в машину, может вычисляться сразу для большого количества алканов, заданных с помощью названий.

В заключение приведем примеры расчета по описанной методике.

1) 2,2,4-триметилпентан (изооктан) содержит в структурной формуле



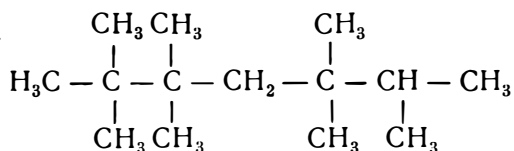
как это следует из простого подсчета, один фрагмент $\text{C}-\text{C}_2-\text{C}$ ($X_1 = 1$); три фрагмента $\text{C}-\text{C}_3-\text{C}$ ($X_2 = 3$); шесть фрагментов $\text{C}-\text{C}_4-\text{C}$ ($X_3 = 6$); два фрагмента $\text{C}-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}$ ($X_5 = 2$), три фрагмента $\text{C}-\text{C}_2-\text{C}_4-\text{C}$ ($X_6 = 3$); шесть фрагментов $\text{C}-\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_4-\text{C}$ ($X_{14} = 6$); все остальные X_i равны нулю.

В этом случае для ΔH_f^0 изооктана в жидком состоянии по формуле (13) получаем

$$1 \cdot 29,5915 + 3 \cdot 12,5114 + 6 \cdot 7,7344 + 2 \cdot (-12,1484) + 3 \cdot (-8,3197) + 6(-0,3613) = 62,11 \text{ ккал/моль.}$$

Экспериментальное значение теплоты образования — 61,97; т. е. ошибка расчета составляет 0,14 ккал/моль.

2) Для 2,2,3,3,5,5,6 — гептаметилгептана



аналогичный подсчет по структурной формуле дает: $X_1 = 1$; $X_2 = 3$; $X_3 = 18$; $X_6 = 6$; $X_8 = 6$; $X_9 = 9$; $X_{14} = 2$; $X_{16} = 12$; остальные X_i равны нулю. По формуле (13) ΔH_f^0 (ж) = 93,58 ккал/моль, экспериментальное значение — 93,10 ккал/моль (ошибка расчета 0,48 ккал/моль).

Формула (13), проверенная на 49 алканах, для которых известны экспериментальные значения термодимических свойств, дает среднее отклонение: для стандартных теплот образования в газообразном и жидком состояниях соответственно 0,11 и 0,23 ккал/моль; для изменения стандартного изобарного потенциала (в газообразном состоянии) 0,26 ккал/моль; для стандартной энтропии (в газообразном состоянии) 0,55 кал/(моль·град).

По описанному алгоритму составлена для машины «Урал-4» программа, которая по введенному в машину названию алкана выделяет структурные фрагменты, рассчитывает значения свойства и печатает результат.

Средняя продолжительность расчета с помощью машины не превышает 0,5 сек для каждого свойства одного соединения. Поэтому, например, для расчета выбранного термодимического свойства всех изомеров эйкозана (356239 изомеров) будет затрачено менее 50 ч машинного времени ЭВМ «Урал-4».

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor W. I., Pignacco I. M., Rossini F. D. «J. Res. Natl. Bur. St.», 34, 413, 1945.
2. Leidler K. J. «Canad. J. Chem.», 34, 626, 1956.
3. Ewell R. H. «Ind. Eng. Chem.», 32, 778, 1940.
4. Klages F. «Chem. Ber.», 82, 358, 1949.
5. Штехер С. М. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1962.
6. Sonders M., Mathews C. S., Hurd C. C. «Ind. Eng. Chem.», 41, 1048, 1949.
7. Franklin J. L. «Ind. Eng. Chem.», 41, 1070, 1949.
8. Platt J. R. «J. Chem. Phys.», 15, 419, 1947.
9. Platt J. R. «J. Phys. Chem.», 56, 328, 1952.
10. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд-во МГУ, 1953.
11. Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1960.
12. Greenshields J. R., Rossini F. D. «J. Phys. Chem.», 62, 271, 1958.
13. Папулов Ю. Г. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1962.
14. Смоленский Е. А. ЖФХ, 37, 1288, 1964.
15. Сейфер А. Л., Смоленский Е. А. ЖФХ, 37, 2230, 1964.
16. Татевский В. М. «Вестник МГУ», сер. 11, 3, 38, 1961.
17. Bernstein H. I. «J. Chem. Phys.», 20, 263, 1952.
18. Hsu Kwang Hsien, Shao Shen «Acta chim. sinica», 22, 426, 1956.
19. Веденеев В. И. ДАН СССР, 114, 571, 1957.
20. Берж К. Теория графов и ее применения. М., Физматгиз, 1962.
21. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Справочник. М., Гостоптехиздат, 1960.

Статья поступила 19 сентября 1966 г.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕФРАКЦИЙ
И ОБЪЕМОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $AR_1 \dots R_k$

Молекулярная рефракция часто используется для косвенного подтверждения чистоты синтезированных веществ, а молекулярный объем характеризует плотность. Эти свойства веществ следующим образом связаны с плотностью и показателем преломления:

$$V_M^{20} = \frac{M}{d_4^{20}} \quad \text{и} \quad MR_D^{20} = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} V_M^{20},$$

где M — молекулярный вес;

d_4^{20} — плотность жидких веществ при 20°C;

n_D^{20} — показатель преломления для желтой линии натрия (линии D) при 20°C;

V_M^{20} — молекулярный объем при 20°C;

MR_D^{20} — молекулярная рефракция при 20°C.

В работе [1] предложен метод расчета физико-химических свойств соединений типа $AR_1 \dots R_k$, где $k = 1, 2, 3, 4$, A — атом, отличный от C и H , или же группа атомов, а R_i — произвольные алкильные радикалы. Метод основан на сравнении значений некоторого свойства G соединения $AR_1 \dots R_k$ и того же свойства так называемого исходного алкана $CH_{4-k}R_1 \dots R_k$. Идея метода такова: если мы в алкане $CH_{4-k}R_1 \dots R_k$ заменяем группу CH_{4-k} атомом A , то допускается, что состояния атомов и связей, достаточно удаленных от группы CH_{4-k} в молекуле, изменяются настолько мало, что эффектом влияния этих изменений на G можно пренебречь. Мы приходим, таким образом, к следующему выражению:

$$G_{AR_1 \dots R_k} - G_{CH_{4-k}R_1 \dots R_k} = \Delta g^A + \Sigma \Delta g^H + \Sigma \Delta g^C,$$

где суммирование распространяется на атомы C и H , достаточно близко расположенные к атому A в молекуле $AR_1 \dots R_k$. В пределе, если пренебрежем изменениями состояний всех атомов C и H в молекуле, получаем формулу

$$G_{AR_1 \dots R_k} - G_{CH_{4-k}R_1 \dots R_k} = C. \quad (1)$$

Эту формулу мы применили для расчета молекулярной рефракции хлорпроизводных алканов, альдегидов и кетонов (для последних брали общее значение константы C), кислот, тиолов и сульфидов. Константы C определялись как средние значения для разностей между MR_D^{20}

исходных алканов и соответствующих им производных и имеют следующие значения:

$$MR_{RCl} - MR_{RCH_3} = 0,20, \quad (2)$$

$$MR_{CO(R_1R_2)} - MR_{CH_3CH(R_1R_2)} = -4,51, \quad (3)$$

$$MR_{RCOOH} - MR_{RCH_3} = -1,50, \quad (4)$$

$$MR_{RSH} - MR_{RCH_3} = 3,17, \quad (5)$$

$$MR_{R_1SR_2} - MR_{R_1CH_2R_2} = 3,33. \quad (6)$$

По формуле (1) мы рассчитали молекулярные объемы для тиолов, сульфидов и кремнийалканов. Расчет проводился так же, как и для формул (2) — (6), причем мы получили для расчета разностей V_M^{20} следующие формулы:

$$V_{RSH} - V_{RCH_3} = -6,18, \quad (7)$$

$$V_{R_1SR_2} - V_{R_1CH_2R_2} = -5,83, \quad (8)$$

$$V_{Si(R_1R_2R_3R_4)} - V_{C(R_1R_2R_3R_4)} = 16,86. \quad (9)$$

Проведен расчет по формулам (2) — (9), причем основные экспериментальные данные взяты из [2]; для тиолов и сульфидов — из [3]; для исходных алканов — из [4], а в случае их отсутствия данные рассчитаны по методу, изложенному в работах [5, 6].

Значения MR_D^{20} , мл/моль, для хлорпроизводных алканов:

	экспериментальные	вычисленные по формуле (2)
2-хлорбутан	25,52	25,48
1-хлорбутан	25,48	25,47
2-метил-1-хлорпропан	25,36	25,48
2-хлорпентан	30,10	30,16
1,1-диметил-1-хлорпропан	30,20	30,13
1-хлорпентан	30,20	30,20
2-хлоргексан	34,70	34,79
1-хлоргексан	34,79	34,75

для альдегидов и кетонов:

	экспериментальные	вычисленные по формуле (3)
Альдегид изовалериановый	25,43	25,45
» изомасляный	20,69	20,77
» масляный	20,65	20,76
» валериановый	24,80	25,41
» капроновый	30,90	30,04
» каприловый	39,67	39,33
» пеларгоновый	43,91	44,08
» α-метилкаприловый	43,99	44,02
» энантовый	34,82	34,68
Диизопропилкетон	34,14	34,37
Метилвторбутилкетон	29,80	29,81
Метилгексилкетон	39,29	39,36
Метилэтилкетон	20,78	20,77
Диизобутилкетон	43,96	43,97
Метилпропилкетон	25,18	25,45
Метилизобутилкетон	30,09	30,11
Этилпропилкетон	29,80	29,95
Дипропилкетон	34,31	34,64
Метиламилкетон	34,49	34,79
Этиламилкетон	40,20	39,23

ДЛЯ КИСЛОТ:

	экспери- ментальные	вычисленные по формуле (4)
Изовалериановая	26,88	26,78
Метилэтилуксусная	26,60	26,78
Валериановая	26,86	26,77
Капроновая	31,54	31,46
Изокапроновая	31,44	31,46
Диэтилуксусная	31,35	31,30
Изоамилуксусная	36,19	36,09
Гептиловая	35,99	36,05
Октиловая	45,15	45,35

Сравнить экспериментальные данные MR_D^{20} и V_M^{20} с рассчитанными по формулам (5) и (7) — для тиолов и по формулам (6) и (8) — для сульфидов можно по табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Значения MR_D^{20} и V_M^{20} для тиолов

Соединение	MR_D^{20} мл/моль		V_M^{20} мл/моль	
	экспери- ментальное	расчетное	экспери- ментальное	расчетное
Бутантиол-1	28,41	28,41	107,16	109,03
Бутантиол-2	28,46	28,45	108,73	110,25
2-метилпропантиол-1	28,43	28,45	108,15	110,25
Пентантиол-1	33,06	33,09	123,75	124,50
Пентантиол-2	33,06	33,13	125,15	125,81
Пентантиол-3	32,96	32,96	123,91	123,52
2-метилбутантиол-1	32,90	32,90	123,80	123,52
3-метилбутантиол-1	32,99	33,13	124,80	125,71
1,1-диметилпропантиол-1	33,7	33,10	128,40	126,55
1,2-диметилпропантиол-1	32,96	32,99	123,93	124,06
Гексантиол-1	37,69	37,72	140,36	140,35
Гептантиол-1	42,35	42,36	156,95	156,35
Октантиол-1	46,98	47,01	173,47	172,53
Гексантиол-2	37,72	37,76	141,69	141,48
Гептантиол-2	42,38	42,47	158,36	157,56
Октантиол-2	47,03	47,04	174,85	173,58
Нонантиол-2	51,66	51,70	191,38	189,70

Таблица 2

Значения MR_D^{20} и V_M^{20} для сульфидов

Соединение	MR_D^{20} мл/моль		V_M^{20} мл/моль	
	экспери- ментальное	расчетное	экспери- ментальное	расчетное
2-тиапентан	28,45	28,60	107,06	109,38
3-тиапентан	28,59	28,60	107,85	109,38
2-метил-3-тиапентан	28,62	28,61	108,78	110,60
2-тиагексан	33,09	33,25	123,68	124,85
3-тиагексан	33,22	33,25	124,51	124,85
3-метил-2-тиапентан	33,20	33,12	125,40	123,87
4-метил-2-тиапентан	33,17	33,29	125,03	126,16
2-метил-3-тиапентан	33,35	33,29	126,38	126,16
2,2-диметил-3-тиапентан	33,29	33,26	126,24	126,90
2-тиагептан	37,73	37,88	140,24	140,71
3-тиагептан	37,87	37,88	141,16	140,71
4-тиагептан	37,84	37,88	141,15	140,71
4-метил-2-тиагексан	37,90	37,79	140,40	139,99
5-метил-4-тиагексан	37,98	37,92	142,99	141,83
4-метил-3-тиагексан	37,87	37,79	141,55	139,99
5-метил-3-тиагексан	37,89	37,92	142,35	141,83
2,2-диметил-3-тиапентан	38,10	37,95	144,09	142,89
2,4-диметил-3-тиапентан	38,16	37,95	145,15	143,12

Значения V_M^{20} , мл/моль, для кремнийалканов:

	экспери- ментальные	вычисленные по формуле (9)
Амилтриметилкремний	197,32	197,37
Бутилтриметилкремний	181,45	181,14
Гексилтриметилкремний	213,34	213,56
Диметилдиэтилкремний	161,17	161,39
Диметилпропилкремний	177,45	177,67
Изоамилтриметилкремний	197,09	198,21
Изобутилтриметилкремний	180,47	181,93
Метилтриэтилкремний	175,20	173,88
Пропилтриметилкремний	165,63	165,58
Тетраэтилкремний	188,34	187,05
Этилтриметилкремний	148,96	149,59

Отметим, что формула (1) в сущности совпадает с одним из методов сравнительного расчета — методом сравнения по некоторому свойству в рядах сходных соединений [7, 8].

Если мы сравним, например, предложенный метод расчета рефракции с методом суммирования атомных рефракций, то основное отличие состоит в следующем. Зная значения атомных рефракций, можно вычислить разность между величинами рефракций групп $\text{C}_{\text{H}_{4-k}}$ и А, т. е. рассчитывать рефракцию соединения $\text{AR}_1 \dots \text{R}_k$ по формуле (1), ибо для остальных атомов в молекулах $\text{AR}_1 \dots \text{R}_k$ и $\text{C}_{\text{H}_{4-k}} \text{R}_1 \dots \text{R}_k$ значения атомных рефракций совпадают. Однако в последнем методе для расчета рефракции исходного алкана $\text{C}_{\text{H}_{4-k}} \text{R}_1 \dots \text{R}_k$ совершенно естественно навязывается тот же метод суммирования атомных рефракций, который сам по себе весьма груб и неточен. В нашем же методе нет такой необходимости, мы предлагаем брать для этих величин экспериментальные значения, а в случае их отсутствия рассчитывать более точными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Е. А., Сейфер А. Л., Гальченко Г. Л. ЖФХ, **39**, 1242, 1965.
2. Справочник химика, т. 2. М., Госхимиздат, 1951.
3. Selected Values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and compounds. Rossini, Pitzer, Kenett a. v., 1953.
4. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Справочник. М., Гостоптехиздат, 1960.
5. Смоленский Е. А. ЖФХ, **38**, 1288, 1964.
6. Сейфер А. Л., Смоленский Е. А. ЖФХ, **38**, 2230, 1964.
7. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, **29**, 1328, 1955.
8. Карапетьянц М. Х. «Химическая промышленность», **1**, 33, 1961.

Статья поступила 19 сентября 1966 г.

ТАБЛИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО АММИАКА

В работе [1] были предложены уравнение состояния и расчетные выражения для определения calorических свойств жидкого аммиака:

$$p = A_v + B_v T, \quad (1)$$

$$i = i' - A \int_{v'}^v A_v dv + A(pv - p_f v'), \quad (2)$$

$$s = s' + \int_{v'}^v B_v dv, \quad (3)$$

где $A_v = 412,9 - 11089 \cdot v^{-1,682}$;

$B_v = 2,6876 + 77,827 \cdot v^{-3,706} + \Delta B$;

ΔB — поправка, являющаяся функцией удельного объема;

i' , s' и v' — значения энтальпии, энтропии и удельного объема жидкого аммиака на кривой насыщения.

Небольшие абсолютные значения поправки ΔB позволяют графически определять ее значения с высокой точностью для заданных значений удельного объема и выполнять надежное графическое интегрирование функции ΔB , необходимое для расчета calorических величин по формулам (2) и (3).

В той же работе [1] были приведены таблицы, где сопоставляются расчетные значения термических и calorических свойств с данными других авторов. Удовлетворительная согласованность полученных величин удельных объемов в состоянии насыщения с данными Планка [2] и в однофазной области с данными Кейса [3], а также значений энтальпии и энтропии с результатами Дэвиса [4], позволила рекомендовать к использованию уравнения (1)—(3) для расчета табличных значений термодинамических свойств жидкого аммиака.

При расчете приведенных в таблице значений термические и calorические величины на линии насыщения приняты по данным [2]. В качестве начальных при отсчете для энтальпии и энтропии кипящей при 0°C жидкости приняты значения $i = 418,68$ кдж/кг и $s = 4,1868$ кдж/(кг · град).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО АММИАКА

Размерности величин: v , м³/кг; i , кДж/кг; s , кДж/(кг·град)

t , °C	При $p=20$ бар			При $p=25$ бар			При $p=30$ бар			При $p=40$ бар		
	v	i	s	v	i	s	v	i	s	v	i	s
30	0,001677	560,587	4,6716	0,001676	560,762	4,6681	0,001674	560,937	4,6663	0,001671	561,463	4,6610
40	0,001724	609,143	4,8276	0,001722	609,318	4,8258	0,001720	609,669	4,8223	0,001716	609,669	4,8188
50	—	—	—	0,001776	658,751	4,9836	0,001774	658,926	4,9801	0,001769	658,926	4,9748
60	—	—	—	—	—	—	0,001836	709,586	5,1396	0,001830	709,235	5,1326
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001901	764,102	5,2921

Продолжение

t , °C	При $p=50$ бар			При $p=60$ бар			При $p=80$ бар			При $p=100$ бар		
	v	i	s	v	i	s	v	i	s	v	i	s
30	0,001668	562,919	4,6688	0,001666	562,340	4,6523	0,001660	562,690	4,6453	0,001655	563,917	4,6365
40	0,001713	610,774	4,8251	0,001710	610,019	4,8083	0,001703	610,370	4,7995	0,001695	611,246	4,7907
50	0,001765	660,051	4,9811	0,001760	658,926	4,9625	0,001752	658,926	4,9520	0,001743	659,452	4,9415
60	0,001824	709,038	5,1371	0,001819	708,884	5,1185	0,001807	708,359	5,1063	0,001797	708,008	5,0940
70	0,001893	764,701	5,2949	0,001886	763,225	5,2763	0,001872	761,993	5,2623	0,001859	761,122	5,2483
80	0,001975	821,320	5,4463	0,001935	818,968	5,4358	0,001947	816,865	5,4201	0,001930	815,112	5,4025
90	—	—	—	0,002064	878,042	5,6041	0,002037	874,186	5,5813	0,002015	870,855	5,5620
100	—	—	—	—	—	—	0,002157	935,714	5,7514	0,002123	930,630	5,7251
110	—	—	—	—	—	—	0,002330	1007,408	5,9372	0,002269	995,664	5,8968
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002456	1066,833	6,0739

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	При $p=120$ бар			При $p=140$ бар			При $p=160$ бар			При $p=180$ бар		
	v	i	s	v	i	s	v	i	s	v	i	s
30	0,001649	564,794	4,6295	0,001644	565,670	4,6225	0,001639	566,574	4,6137	0,001634	567,248	4,6067
40	0,001689	611,597	4,7820	0,001683	612,473	4,7732	0,001677	613,350	4,7645	0,001672	614,226	4,7574
50	0,001735	659,802	4,9327	0,001728	659,802	4,9222	0,001721	660,328	4,9135	0,001714	661,030	4,9047
60	0,001787	708,008	5,0835	0,001778	707,482	5,0730	0,001770	707,482	5,0625	0,001761	708,008	5,0519
70	0,001846	760,245	5,2360	0,001836	759,895	5,2237	0,001825	759,544	5,2115	0,001814	759,018	5,1992
80	0,001915	813,885	5,3885	0,001901	812,658	5,3745	0,001887	811,431	5,3605	0,001875	810,554	5,3482
90	0,001994	868,752	5,5445	0,001976	866,823	5,5287	0,001959	864,720	5,5112	0,001942	863,493	5,4972
100	0,002095	926,072	5,7023	0,002067	922,391	5,6795	0,002043	919,411	5,6620	0,002022	917,132	5,6427
110	0,002220	988,827	5,8635	0,002181	982,867	5,8372	0,002148	977,784	5,8145	0,002119	973,577	5,7899
120	0,002434	1057,54	6,0406	0,002337	1047,90	6,0090	0,002282	1038,79	5,9740	0,002238	1031,77	5,9442
130	0,002589	1129,76	6,2194	0,002526	1116,27	6,1808	0,002463	1103,29	6,1423	0,002402	1092,78	6,1072

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	При $p=200$ бар			При $p=250$ бар			При $p=300$ бар			При $p=350$ бар		
	v	i	s	v	i	s	v	i	s	v	i	s
30	0,001630	568,475	4,5997	0,001618	571,10	4,5822	0,001608	573,734	4,5646	0,001597	576,36	4,5471
40	0,001667	615,103	4,7504	0,001654	617,56	4,7312	0,001642	620,186	4,7136	0,001631	622,99	4,6961
50	0,001707	661,555	4,8959	0,001692	662,958	4,8749	0,001679	665,412	4,8556	0,001665	667,866	4,8363
60	0,001753	708,008	5,0414	0,001735	709,060	5,0186	0,001719	710,287	4,9976	0,001703	712,040	4,9766
70	0,001805	759,018	5,1887	0,001782	758,668	5,1624	0,001762	759,194	5,1378	0,001744	760,596	5,1150
80	0,001863	810,204	5,3359	0,001836	808,801	5,3061	0,001812	808,451	5,2781	0,001790	808,626	5,2535
90	0,001927	862,441	5,4814	0,001894	860,162	5,4499	0,001866	858,760	5,4201	0,001840	857,883	5,3920
100	0,002002	915,204	5,6269	0,001961	910,647	5,5883	0,001926	907,842	5,5530	0,001895	906,264	5,5252
110	0,002092	969,896	5,7689	0,002037	963,234	5,7251	0,001993	958,326	5,6865	0,001953	955,697	5,6532
120	0,002200	1026,16	5,9179	0,002126	1015,65	5,8653	0,002070	1008,46	5,8215	0,002024	1003,55	5,7812
130	0,002341	1086,11	6,0739	0,002234	1071,39	6,0055	0,002160	1060,52	5,9512	0,002100	1053,69	5,9074

$t, ^\circ\text{C}$	При $p=400$ бар			При $p=450$ бар			При $p=500$ бар		
	v	l	s	v	l	s	v	l	s
30									
40	0,001620	625,44	4,6786	0,001610	628,425	4,6628	0,001600	631,405	4,6470
50	0,001653	670,32	4,8188	0,001642	672,949	4,8030	0,001632	676,280	4,7872
60	0,001689	713,968	4,9573	0,001676	716,773	4,9397	0,001666	719,227	4,9222
70	0,001728	761,823	5,0940	0,001713	763,576	5,0747	0,001699	765,679	5,0554
80	0,001770	809,503	5,2307	0,001753	810,379	5,2097	0,001736	812,307	5,1887
90	0,001818	857,883	5,3675	0,001797	853,059	5,3447	0,001778	858,935	5,3219
100	0,001868	905,213	5,4972	0,001844	904,687	5,4726	0,001823	905,213	5,4481
110	0,001924	953,944	5,6234	0,001896	952,542	5,5953	0,001871	952,016	5,5691
120	0,001985	1000,22	5,7478	0,001951	997,942	5,7180	0,001926	996,715	5,6935
130	0,002052	1048,60	5,8683	0,002014	1045,10	5,8390	0,001980	1042,47	5,8039

ЛИТЕРАТУРА

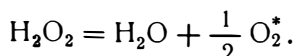
1. Рабинович В. А., Цойман Г. И. ИФЖ, 1, 1961.
2. Plank R. Handbuch der Kältetechnik, Band 4. Berlin, 1956.
3. Keyes F. «J. Amer. Chem. Soc.», 53, 965, 1931.
4. Davies P. Editor Din F. London. Butterworths Scient Pubs., 1956.

Статья поступила 5 апреля 1966 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИССОЦИИРУЮЩЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Исследование термодинамических свойств перекиси водорода в чистом виде и в смеси с продуктами ее разложения — кислородом и водяным паром — представляет значительный интерес в связи с широким применением H_2O_2 .

Существенной особенностью перекиси водорода является способность легко диссоциировать на воду и кислород:



Термодинамический анализ, а также результаты экспериментальных исследований [1] свидетельствуют о том, что при любых температурах и давлениях, которые могут встречаться в практике работ, разложение является практически полным как в жидком, так и в газообразном состоянии. Другими словами, термодинамически устойчивому состоянию системы соответствует состояние практически полного разложения исходного продукта с образованием смеси водяного пара и кислорода.

Между тем известно, что при умеренных температурах очищенная перекись водорода достаточно стабильна, а наблюдающееся разложение в значительной степени обусловлено каталитическим воздействием внешних условий. Это означает, что при умеренных температурах внутренне неустойчивое соединение может оставаться в состояниях, далеких от тех, которые соответствуют химическому равновесию, вследствие весьма малой скорости реакции разложения. Только при температурах выше 700°K и умеренных давлениях наблюдается быстрое разложение пара H_2O_2 [1].

Эти особенности перекиси водорода обуславливают, с одной стороны, ее широкое применение как окислителя и источника энергии, с другой — обеспечивают возможность и безопасность хранения концентрированной H_2O_2 в очищенном виде и в специальных резервуарах. В то же время в силу этих особенностей весьма трудно получить надежные экспериментальные данные о теплофизических свойствах H_2O_2 , поскольку в условиях опыта всегда имеют дело с системой, содержащей перекись и продукты ее разложения, причем степень диссоциации

* В принципе возможны и другие реакции разложения (например, $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ и т. д.). При исследовании свойств системы можно, однако, считать, что последняя состоит лишь из H_2O_2 , H_2O и O_2 , поскольку содержание других частиц пренебрежимо мало.

H_2O_2 увеличивается с течением времени по-разному — в зависимости от чистоты, внешних параметров и каталитического воздействия условий окружающей среды.

Можно, по-видимому, утверждать, что получение опытным путем таких данных практически невыполнимо, так как в условиях опыта невозможно обеспечить для различных степеней диссоциации H_2O_2 постоянно стехиометрического соотношения компонентов системы, находящейся в химически неравновесных состояниях. В связи с этим наиболее целесообразным и, пожалуй, единственно возможным способом определения интересующих практику свойств системы H_2O_2 — H_2O — O_2 является расчет этих свойств на основании данных о свойствах ее компонентов и общих закономерностей, присущих термодинамическому поведению смесей реальных газов.

Определение термодинамических свойств исследуемой системы было выполнено в три этапа:

- 1) определение термических свойств и составление уравнений состояния компонентов системы (при этом особую трудность представляет перекись водорода как наименее изученный компонент системы);
- 2) составление уравнения состояния исследуемой газовой системы;
- 3) расчет термодинамических свойств системы с помощью полученного уравнения состояния и известных термодинамических соотношений для различных степеней диссоциации исходного вещества.

При такой постановке задачи речь, естественно, не может идти о расчете свойств, являющихся функциями состояния только при задании конкретного процесса (теплоемкости c_p и c_v , термические коэффициенты и т. п.), поскольку такой расчет может быть выполнен лишь при наличии сведений о кинетике диссоциации H_2O_2 .

При расчете термодинамических свойств (v , i , s) исследуемой системы использовано уравнение состояния, полученное в работе [2]:

$$Z = x^2 Z_1 + (1 - x)^2 \left(\frac{4}{9} Z_2 + \frac{1}{9} Z_3 + \frac{4}{9} Z_{2-3} \right) + 2x(1 - x) \left(\frac{2}{3} Z_{1-2} + \frac{1}{3} Z_{1-3} \right), \quad (1)$$

где Z_1 , Z_2 , Z_3 — коэффициенты сжимаемости чистых компонентов при температуре и мольном объеме смеси;
 Z_{1-2} , Z_{1-3} и Z_{2-3} — функции температуры и объема, которые могут рассматриваться как коэффициенты сжимаемости некоторых гипотетических газов, энергия межмолекулярного взаимодействия которых равна энергии взаимодействия химически разнородных молекул 1—2, 1—3, 2—3; индексы 1, 2 и 3 относятся к H_2O_2 , H_2O и O_2 соответственно;
 x — мольное содержание H_2O_2 в смеси.

Коэффициенты сжимаемости чистых компонентов определялись с помощью уравнений состояния, справедливых в интервале температур 273,15—2000°K и плотностей 0—0,0125 моль/см³ [2]:

1. Перекись водорода

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta_1 + \beta \psi \\ \alpha_0 &= \sum a_1^{(k)} \omega_1^k; \alpha_1 = \sum b_1^{(k)} \omega_1^k; \beta = \sum c_1^{(k)} \omega_1^k \\ \psi &= -0,739419 \vartheta_1^2 + 1,739419 \vartheta_1^6 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Численные значения коэффициентов уравнений (2)—(5) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений состояния (2) — (5)

k	Для Z ₁			Для Z ₂	
	a ₁ ^(k)	b ₁ ^(k)	c ₁ ^(k)	b ₂ ^(k)	c ₂ ^(k)
0	1	—	—	0,34580	0,15616
1	0,616501	-1,786610	-0,266291	-0,47548	-0,34950
2	0,284451	0,798346	-0,264764	0,05390	-0,03447
3	—	-2,868257	2,868257	-3,81626	2,44022
4	0,060509	5,286861	-5,492610	5,18799	-3,31735
5	—	-4,473658	4,473658	-2,84684	1,82035
6	—	1,333950	-1,318250	—	—

Продолжение

k	Для Z ₃			Для Z _{ij}		
	b ₃ ^(k)	c ₃ ^(k)	d ₃ ^(k)	b _{ij} ^(k)	c _{ij} ^(k)	e _{ij} ^(k)
0	0,40917	0,14506	0,21055	0,61970	0,24445	0,001751
1	-0,38261	0,00042	-1,55114	-0,95086	-0,88066	0,15301
2	-0,68290	-0,00038	1,10125	-1,14457	1,47180	-0,20598
3	-7,66361	-0,00431	12,35837	0,16711	-0,21489	0,03007
4	15,43739	0,00868	-24,89439	0,14770	-0,18993	0,02658
5	-7,37516	-0,00414	11,89321	-0,05800	0,07458	-0,01044
6	—	—	—	—	—	—

2. *Водяной пар.* Для области умеренных температур (273,15—1100°K) использовалось уравнение состояния водяного пара, составленное В. А. Загорученко и Я. З. Казавчинским [3]. Для T > 1100°K использовано уравнение состояния:

$$\left. \begin{aligned} Z_2 &= 1 + B_2 \omega_2 + C_2 \omega_2^2 \\ B_2 &= \sum b_2^{(k)} \vartheta_2^k; \quad C_2 = \sum c_2^{(k)} \vartheta_2^k \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

3. *Кислород.* Использовано следующее уравнение состояния:

$$\left. \begin{aligned} Z_3 &= 1 + B_3 \omega_3 + C_3 \omega_3^2 + D_3 \omega_3^3 \\ B_3 &= \sum b_3^{(k)} \vartheta_3^k; \quad C_3 = \sum c_3^{(k)} \vartheta_3^k; \quad D_3 = \sum d_3^{(k)} \vartheta_3^k \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$

4. *Функции Z_{ij}* рассчитывались по уравнению

$$\left. \begin{aligned} Z_{ij} &= 1 + B_{ij} \omega_{ij} + C_{ij} \omega_{ij}^2 + E_{ij} \omega_{ij}^4 \\ B_{ij} &= \sum b_{ij}^{(k)} \vartheta_{ij}^k; \quad C_{ij} = \sum c_{ij}^{(k)} \vartheta_{ij}^k; \quad E_{ij} = \sum e_{ij}^{(k)} \vartheta_{ij}^k \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

В уравнениях (2)—(5) $\omega = Q/Q_k$, $\phi = T_k/T$. Принятые значения Q_k , T_k приведены в табл. 2.

Таблица 2

Принятые значения Q_k и T_k

Вещество	Индекс	$\frac{Q_k}{\text{моль/с.м}^3}$	T_k , °K
H ₂ O ₂	1	0,01026	708,5
H ₂ O	2	0,01719	647,3
O ₂	3	0,01270	154,77
H ₂ O ₂ —H ₂ O	1—2	0,01313	677,21
H ₂ O ₂ —O ₂	1—3	0,01139	331,14
H ₂ O—O ₂	2—3	0,01472	316,52

Таблица 3

Термодинамические свойства перекиси водорода в состоянии насыщения

T , °K	p , бар	Пар			Жидкость		
		v'' , м ³ /кг	i'' , кДж/кг	s'' , кДж/(кг·град)	v' , дм ³ /кг	i' , кДж/кг	s' , кДж/(кг·град)
273,15	0,0003992	1672	—4027	8,662	0,6804	—5577	2,990
300	0,003118	235,0	—3995	8,269	0,6942	—5510	3,224
350	0,05638	15,08	—3933	7,758	0,7226	—5376	3,631
400	0,4521	2,115	—3878	7,440	0,7570	—5238	4,032
450	2,143	0,4868	—3820	7,172	0,8126	—5091	4,346
500	7,126	0,1547	—3777	6,992	0,8837	—4945	4,656
550	18,56	0,06053	—3745	6,846	0,9477	—4794	4,941
600	40,75	0,02684	—3731	6,720	1,072	—4635	5,209
650	79,27	0,01248	—3746	6,582	1,247	—4463	5,485
700	141,7	0,004805	—3860	6,339	1,712	—4195	5,862
708,5	155,3	0,002837	—4012	5,732	2,837	—4012	5,732

В табл. 3 приведены значения термодинамических свойств чистой H₂O₂ в состоянии насыщения, вычисленные с помощью уравнения состояния (2), уравнения кривой упругости H₂O₂, составленного в работе [4], и данных о плотности жидкой H₂O₂ [5].

Расчет термодинамических свойств системы H₂O₂—H₂O—O₂ для возможных степеней диссоциации H₂O₂ был выполнен с помощью уравнения (1) и известных термодинамических соотношений на электронной вычислительной машине «Урал-2».

В качестве стандартного состояния, от которого производился отсчет энтальпии, было выбрано состояние при 293,15°K и $p = 1$ атм [6]. В этом состоянии значения энтальпии O₂ (газ) и H₂ (газ) были приняты равными нулю, а энтальпии H₂O и H₂O₂ — равными энтальпиям их образования. Для определения функций компонентов в идеальном газе использованы аналитические выражения, полученные на основании уравнений, приведенных в работе [6].

Анализ полученных результатов расчета термодинамических свойств системы показал, что они могут быть воспроизведены с точностью, достаточной для практических целей, уравнениями вида

$$\left. \begin{aligned} v &= gv_1 + (1-g)v_{2-3} + 4g(1-g)\Delta v \\ i &= gi_1 + (1-g)i_{2-3} + 4g(1-g)\Delta i \\ s &= gs_1 + (1-g)s_{2-3} + 4g(1-g)\Delta s + s_{\text{см}} \end{aligned} \right\}, \quad (6)$$

здесь v, i, s — удельный объем, энтальпия и энтропия тройной смеси соответственно;

v_1, i_1, s_1 — те же величины для чистой H_2O_2 при температуре и давлении смеси;

$v_{2-3}, i_{2-3}, s_{2-3}$ — те же величины для стехиометрической бинарной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$;

$\Delta v, \Delta i, \Delta s$ — отклонения от аддитивности по объему, энтальпии и энтропии при весовом содержании H_2O_2 в смеси $g = 0,5$;

$s_{\text{см}}$ — энтропия смешения, определяемая соотношением

$$s_{\text{см}} = -\frac{R}{M} [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

где R — универсальная газовая постоянная,

M — молекулярный вес.

Использование уравнений (6) позволяет резко сократить объем необходимых таблиц, так как для определения свойств системы при любой степени диссоциации H_2O_2 необходимо располагать лишь таблицами значений $v_1, i_1, s_1, v_{2-3}, i_{2-3}, s_{2-3}, \Delta v, \Delta i, \Delta s$ (табл. 4—6).

Таблица 4

Термодинамические свойства чистой перекиси водорода (газ)

T, °K	При p, бар							
	1	10	50	100	200	300	400	500
Удельный объем v_1, $\text{дм}^3/\text{кг}$								
450	1074	—	—	—	—	—	—	—
500	1207	—	—	—	—	—	—	—
600	1459	139,3	—	—	—	—	—	—
700	1706	166,7	29,56	11,70	—	—	—	—
800	1952	192,6	36,09	16,44	6,330	3,050	—	—
900	2198	217,8	41,82	19,83	8,802	5,178	3,572	2,685
1000	2443	242,7	47,23	22,82	10,66	6,646	4,716	3,723
1250	3055	304,6	60,21	29,70	14,52	9,506	7,044	5,611
1500	3666	366,1	72,86	36,25	18,01	11,97	8,983	7,218
Энтальпия i_1, $\text{кдж}/\text{кг}$								
450	—3801	—	—	—	—	—	—	—
500	—3718	—	—	—	—	—	—	—
600	—3554	—3585	—	—	—	—	—	—
700	—3385	—3401	—3480	—3615	—	—	—	—
800	—3211	—3221	—3266	—3329	—3490	—3696	—	—
900	—3033	—3039	—3071	—3111	—3201	—3300	—3391	—3479
1000	—2850	—2855	—2878	—2909	—2971	—3037	—3099	—3153
1250	—2376	—2379	—2394	—2412	—2448	—2482	—2516	—2547
1500	—1881	—1884	—1895	—1908	—1922	—1955	—1977	—1998

T, °K	При p, бар							
	1	10	50	100	200	300	400	500
Энтропия s_1, кдж/(кг·град)								
450	7,394	—	—	—	—	—	—	—
500	7,570	—	—	—	—	—	—	—
600	7,867	7,264	—	—	—	—	—	—
700	8,131	7,549	7,068	6,741	—	—	—	—
800	8,361	7,788	7,357	7,122	6,796	6,481	—	—
900	8,571	8,001	7,587	7,382	7,135	6,955	6,800	6,670
1000	8,763	8,198	7,788	7,595	7,377	7,231	7,118	7,017
1250	9,186	8,621	8,219	8,039	7,846	7,712	7,633	7,558
1500	9,546	8,981	8,583	8,407	8,223	8,110	8,022	7,955

Таблица 5

**Термодинамические свойства продуктов разложения перекиси водорода
(стехиометрическая смесь H_2O-O_2 , газ)**

T, °K	При p, бар							
	1	10	50	100	200	300	400	500
Удельный объем v_{2-3}, дм³/кг								
450	1644	—	—	—	—	—	—	—
500	1828	—	—	—	—	—	—	—
600	2198	217,8	—	—	—	—	—	—
700	2565	255,4	50,09	24,44	11,65	7,450	5,445	4,358
800	2932	292,6	58,00	28,67	14,07	9,238	6,855	5,458
900	3299	329,7	65,73	32,73	16,26	10,81	8,108	6,502
1000	3667	366,6	73,32	36,66	18,36	12,28	9,258	7,459
1250	4584	458,7	92,05	46,22	23,33	15,70	11,90	9,624
1500	5501	550,6	110,6	55,61	28,13	18,97	14,40	11,65
1750	6417	642,3	129,1	64,92	32,85	22,17	16,82	13,62
2000	7334	734,1	147,5	74,19	36,59	24,69	18,73	15,16

Энтальпия i_{2-3} , кдж/кг

450	—6888	—	—	—	—	—	—	—
500	—6872	—	—	—	—	—	—	—
600	—6662	—6670	—	—	—	—	—	—
700	—6507	—6511	—6536	—6565	—6636	—6699	—6758	—6808
800	—6343	—6347	—6364	—6385	—6427	—6469	—6511	—6544
900	—6176	—6180	—6193	—6205	—6239	—6264	—6293	—6322
1000	—6004	—6008	—6017	—6029	—6050	—6071	—6092	—6109
1250	—5560	—5560	—5565	—5569	—5581	—5590	—5598	—5606
1500	—5087	—5087	—5091	—5091	—5096	—5100	—5104	—5108
1750	—4597	—4597	—4597	—4597	—4597	—4597	—4597	—4597
2000	—4084	—4084	—4084	—4083	—4081	—4079	—4076	—4074

T, °K	При p, бар							
	1	10	50	100	200	300	400	500
Энтродия s_{2-3}, кдж/(кг·град)								
450	9,400	—	—	—	—	—	—	—
500	9,555	—	—	—	—	—	—	—
600	9,835	8,973	—	—	—	—	—	—
700	10,08	9,220	8,604	8,315	7,985	7,763	7,583	7,440
800	10,29	9,442	8,830	8,554	8,257	8,064	7,918	7,792
900	10,49	9,638	9,036	8,763	8,479	8,303	8,169	8,056
1000	10,67	9,819	9,220	8,952	8,675	8,508	8,382	8,282
1250	11,07	10,22	9,622	9,362	9,098	8,939	8,822	8,730
1500	11,41	10,56	9,969	9,714	9,450	9,295	9,182	9,094
1750	11,72	10,87	10,27	10,02	9,756	9,605	9,492	9,408
2000	11,99	11,14	10,55	10,29	10,03	9,881	9,772	9,689

Таблица 6

• Отклонения от аддитивности при $g=0,5$

T, °K	При p, бар							
	1	10	50	100	200	300	400	500
По удельному объему Δv, дм³/кг								
450	6	—	—	—	—	—	—	—
500	3	—	—	—	—	—	—	—
600	1	1,2	—	—	—	—	—	—
700	—	0,5	0,64	0,95	—	—	—	—
800	—	0,3	0,32	0,37	0,561	0,622	—	—
900	—	0,2	0,22	0,24	0,29	0,308	0,253	0,220
1000	—	0,2	0,20	0,20	0,20	0,21	0,184	0,139
1250	—	0,2	0,19	0,18	0,16	0,15	0,135	0,114
1500	—	0,2	0,19	0,18	0,16	0,14	0,13	0,11
По энтальпии Δi, кдж/кг								
450	4	—	—	—	—	—	—	—
500	2	—	—	—	—	—	—	—
600	—	8	—	—	—	—	—	—
700	—	3	17	52	—	—	—	—
800	—	1	7	16	49	103	—	—
900	—	—	3	7	18	35	49	65
1000	—	—	2	4	9	17	24	29
1250	—	—	1	2	3	6	8	10
1500	—	—	1	2	3	5	6	7
По энтропии Δs, кдж/(кг·град)*								
450	0,008	—	—	—	—	—	—	—
500	0,004	—	—	—	—	—	—	—
600	—	0,012	—	—	—	—	—	—
700	—	0,004	0,021	0,067	—	—	—	—
800	—	—	0,004	0,017	0,050	0,113	—	—
900	—	—	0,004	0,004	0,013	0,029	0,042	0,059
1000	—	—	—	—	0,004	0,008	0,017	0,021

* Для температур выше 1000°K $\Delta s=0$.

Как показывает сопоставление расчетных значений сжимаемости системы $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ с опытными данными [7], погрешность расчета не превышает 1%. Возможные неточности при расчете Z системы $\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ были оценены сопоставлением опытных и расчетных значений для ряда хорошо исследованных газовых смесей, для которых отклонения по Z оказались менее 1,5%. Соответствующая точность вычисления значений энтальпии и энтропии лежит в пределах 12—15% величины поправок на неидеальность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., ИИЛ, 1958.
2. Цыкало А. Л., Табачников А. Г. «Теплофизика высоких температур», 4, 6, 1966.
3. Загорученко В. А., Казавчинский Я. З., «Теплоэнергетика», 8, 1963.
4. Цыкало А. Л., Табачников А. Г. В сб. «Теплофизические свойства веществ». Киев, «Наукова думка», 1966.
5. Табачников А. Г., Цыкало А. Л. «Теоретическая и экспериментальная химия», 2, 6, 1936.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. Глушко В. П. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
7. Lukeg J. a. o. «Ind. Eng. Chem.», 3, 1, 1958.

Статья поступила 4 июля 1966 г.

ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В тех случаях, когда сведения о температурной зависимости какого-либо теплофизического свойства вещества ограничены или ненадежны, приходится прибегать к различного рода относительным методам расчета.

В литературе по щелочным металлам можно встретить немало попыток подобного рода, относящихся в основном к транспортным свойствам (см., например, [1, 2]). Известны также случаи обобщения термических свойств металлов. В частности, можно указать на работу [3], в которой автор рекомендует метод для обобщения температурной зависимости плотности ряда жидкостей, в том числе и жидких (не щелочных) металлов. Метод основан на использовании значений критических параметров, которые рассчитываются с помощью малонадежных приемов: правила прямолинейного диаметра, далекой экстраполяции и т. п.

Широко используемый в практике метод соответственных состояний оказывается для щелочных металлов не вполне пригодным прежде всего потому, что имеющиеся в настоящее время сведения о свойствах щелочных металлов не позволяют достаточно точно установить значения их критических параметров. Методы расчета последних, предлагаемые в ряде работ и, в частности, в [4—6], не приводят к однозначным результатам.

В работе [7] был предложен метод обобщения, относящийся непосредственно к плотности жидких щелочных металлов. Автор воспользовался литературными данными о плотности жидких щелочных металлов при температуре плавления, рассчитал, исходя из структуры кристаллической решетки, атомный радиус для каждого металла и получил выражение вида

$$\frac{\rho r^3}{m} = a - b \frac{T}{T_{пл}}, \quad (1)$$

здесь ρ — плотность;

r и m — соответственно атомный радиус жидкого металла при температуре плавления $T_{пл}$ и атомная масса металла;

a и b — постоянные для рассматриваемой группы металлов, которое удовлетворительно описывает зависимость плотности жидких щелочных металлов от температуры в интервале

$$1 \leq \frac{T}{T_{пл}} \leq 2,9^*.$$

* Для всех щелочных металлов температура нормального кипения находится за пределами указанного интервала.

Поскольку величина $\frac{m}{r^3}$ пропорциональна плотности жидкого металла в точке плавления $\rho_{пл}$, то уравнение (1) по существу означает, что автору [7] удалось подобрать эмпирическое соотношение, общность которого для щелочных металлов обусловлена подобием кристаллической структуры и которое может быть представлено в более простом виде

$$\frac{\rho}{\rho_{пл}} = a' - b' \frac{T}{T_{пл}}, \quad (2)$$

где a' и b' — постоянные.

При этом следует отметить, что уравнение (2) содержит в действительности одну независимую константу, ибо очевидно, что $a' - b' = 1$.

Стремясь получить обобщенную зависимость для плотности жидких щелочных металлов в более широкой, нежели указанная в [7], области температур и располагая высокотемпературными данными о щелочных металлах, опубликованными в последнее время, мы попытались разработать уравнения, которые позволяют проводить расчеты при температурах, значительно превышающих температуры нормального кипения этих металлов. Анализ имеющихся данных показывает, что отношение плотности в жидкой фазе при температуре плавления к плотности при температуре нормального кипения (табл. 1) для

Таблица 1

Металл	$t_{пл}'$ °C	$t_{кип}'$ °C	$\rho_{пл}'$ г/см ³	$\rho_{кип}'$ г/см ³	$\frac{\rho_{пл}}{\rho_{кип}}$	$\frac{T_{пл}}{T_{кип}}$
Li	180,54	1336	0,5184	0,4004	1,295	0,282
Na	97,8	882	0,9285	0,7377	1,259	0,321
K	63,2	754	0,828	0,662	1,251	0,325
Rb	39,0	685,73	1,472	—	—	0,327
Cs	28,45	666,25	1,841	1,473	1,250	0,321

щелочных металлов, за исключением лития, есть величина примерно одинаковая. То же наблюдается и для отношения абсолютных температур плавления и нормального кипения. Литий, как это отмечалось и в других работах, например в [1, 7], несколько выпадает из общих эмпирических закономерностей.

При составлении таблицы были использованы данные, взятые из следующих источников. Температура плавления $t_{пл}$: для лития — из [8], для натрия — из [9], для калия — из [10], для рубидия и цезия — из [11, 12]; температуры кипения $t_{кип}$: для лития — из [13], для натрия — из [14], для калия — из [15], для рубидия и цезия — из [16]; величины плотности при температуре плавления: для лития — из [17], для рубидия и цезия — из [18], для натрия и калия — из [19]; величины плотности при температуре нормального кипения: для лития и цезия — из [17], для натрия и калия — из [19].

Результаты, помещенные в табл. 1 для $\frac{\rho_{пл}}{\rho_{кип}}$, позволили построить прямолинейную обобщенную зависимость в виде

$$\frac{\rho}{\rho_{пл}} = f\left(\frac{t - t_{пл}}{t_{кип} - t_{пл}}\right), \quad (3)$$

или, что идентично,

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = f\left(\frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}}\right). \quad (4)$$

В каждой из этих зависимостей можно сразу получить две фиксированные точки. Для уравнения (3) этими точками являются: координаты первой точки (при $t = t_{\text{пл}}$)

$$\frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}} = 0, \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{пл}}} = 1;$$

координаты второй точки (при $t = t_{\text{кип}}$)

$$\frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}} = 1, \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{пл}}} = 0,798.$$

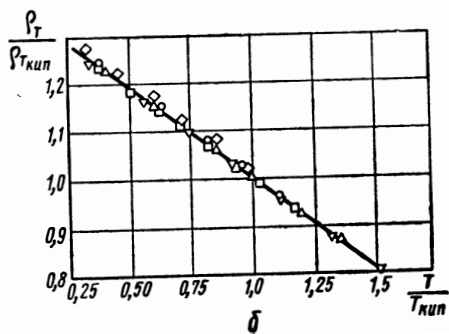
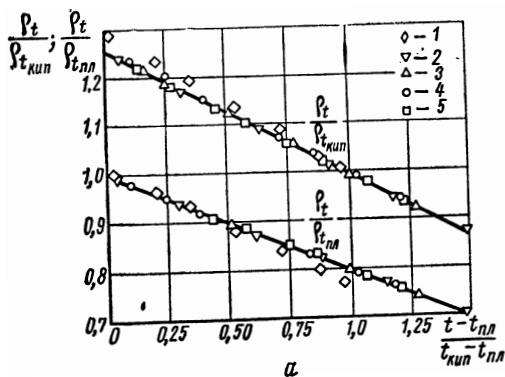
Для уравнения (4): координаты первой точки (при $t = t_{\text{пл}}$)

$$\frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}} = 0; \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = 1,253;$$

координаты второй точки (при $t = t_{\text{кип}}$)

$$\frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}} = 1, \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = 1.$$

В координатах уравнений (3) и (4) были нанесены (рис. а) данные о плотности жидких натрия, калия [19], лития, цезия, взятые из [17]. Как видно из графика, значения плотности щелочных металлов, кроме лития, достаточно хорошо укладываются на прямые, описываемые уравнениями (3) и (4).



Обобщенные зависимости плотности щелочных металлов от температуры:

а—по уравнениям (3') и (4'); б—по уравнению (5'); 1—литий, 2—натрий, 3—калий, 4—рубидий (данные [17] для рубидия имеют по ряду причин значительные погрешности и приведены как ориентировочные), 5—цезий.

Коэффициенты уравнений (3) и (4) оказались следующими:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{пл}}} = 1,0 - 0,202 \frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}}; \quad (3')$$

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = 1,253 - 0,253 \frac{t - t_{\text{пл}}}{t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}}. \quad (4')$$

Отклонение данных по натрию, калию, рубидию и цезию от уравнений (3) и (4) не превышает $\pm 0,5\%$. Для лития отклонение достигает $\pm 3\%$.

Была предпринята также попытка провести обобщение данных о плотности жидких щелочных металлов в другой системе координат:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кип}}}\right), \quad (5)$$

где T — расчетная температура, °К;

$T_{\text{кип}}$ — температура нормального кипения металла, °К.

После обработки данных о плотности щелочных металлов уравнение (5) получило следующий вид:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{кип}}} = 1,373 - 0,373 \frac{T}{T_{\text{кип}}}. \quad (5')$$

Представленные на рис. б данные о плотности щелочных металлов описываются уравнением (5) с отклонением $\pm 0,5\%$ (кроме лития). Отклонение для лития вблизи точки плавления достигает $\pm 1,6\%$; с ростом температуры это отклонение уменьшается.

Следует заметить, что на основании данных, приведенных в табл. 1, из уравнения (5) нетрудно получить выражение, близкое к формуле в работе [7], в преобразованном виде, который указан выше соотношением (2).

Поскольку литературные значения плотности жидкого рубидия существенно расходятся между собой (до $\pm 4\%$) и в настоящее время нет возможности с уверенностью выбрать для рубидия какие-либо экспериментальные данные, нами была рассчитана плотность жидкого рубидия по уравнению (3'). Результаты расчетов, вероятная ошибка которых может быть оценена $\pm 1\%$, представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
50	1,472	400	1,306
100	1,444	500	1,260
200	1,398	600	1,214
300	1,352	700	1,168
		800	1,122

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. Н., «Атомная энергия», 3, № 12, 1957.
2. Осьминин Ю. П. ИФЖ, 2, 1962.
3. Mc Gonigal P. I. «J. Phys. Chem.», 66, 1686, 1962.
4. Новиков И. И. В сб.: «Жидкие металлы», под ред. Боришанского В. М. и др. М., Госатомиздат, 1963.
5. Абрамова В. М., Кириллов П. Л. ИФЖ, 1, 1962.
6. Grosse A. V. «The liquid range of metals and some of their physical properties at high temperatures. Space flight report ARS., october 9—15, N 2159—61, 1961.
7. Осьминин Ю. П. ИФЖ, 4, 1965.
8. Douglas T. B., Epstein L. F. «J. Am. Chem. Soc.», 77, 2144, 1955.
9. Ginnings D. C., Douglas T. B., Ball A. F. «J. Res. NBS», 45, July, 1950.
10. Ginnings D. C., Ball A. F. «J. Am. Chem. Soc.», 74, 2472, 1952.
11. Rengade E. «Compt. Rend. Acad. Sci.», 156, 1897, 1913.
12. Rengade E. «Bull. Soc. Chim. France», 15, 130, 1914.
13. Шпильрайн Э. Э. Автореферат докт. дисс. НИИВТ, 1963.
14. Makansi M. M. а. о. «J. Phys. Chem.», 59, 40, 1955.

15. Makansi M. M. a. o. «J. Phys. Chem.», **60**, 128, 1956.
16. Vonilla C. F. «Trans. of the ASME», **55**, 877, 1962.
17. Шпильрайн Э. Э. и др. «Теплофизика высоких температур», **6**, 1965.
18. Андраде Э., Доббс Э. Вязкость лития, рубидия и цезия. В сб. переводов под ред. Сергеевой О. С. М., ИИЛ, 1954.
19. Гольцова Е. И. «Теплофизика высоких температур», **3**, 1966 г.

Статья поступила 2 июня 1966 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
Предисловие	3
В. В. Алтуни н. Термодинамические свойства двуокиси углерода на линиях равновесия фаз	5
А. Н. Бережной. Факторы разделения. термодиффузионные отношения и термодиффузионные постоянные, рассчитанные на основе метода подобия	17
Н. В. Бойко, Б. В. Войтюк. Экспериментальное исследование плотности жидких углеводородов методом гидростатического взвешивания на тензометрических весах	33
А. А. Вассерман, В. А. Рабинович. О некоторых формах уравнения состояния для жидкости	38
А. А. Вассерман, В. И. Селеванюк. Скорость звука в водяном паре	45
Л. Д. Воляк. Расчет термодинамических свойств лития с учетом димеризации и ионизации в газовой фазе	49
М. П. Вукалович, Л. Р. Фокин, А. Т. Яковлев. Термодинамические свойства твердой ртути в интервале температур от 0°K до точки плавления при нормальном давлении	62
Э. К. Дрегуляс, Ю. А. Солдатенко. Скорость распространения звука в газообразном этилене	87
А. М. Журавлев, В. А. Загорученко. Уравнение состояния для березанского природного газа	92
Я. З. Казавчинский, В. И. Недоступ. Определение параметров опорных точек подобия газовых смесей	95
С. Д. Лабинов, Н. К. Болотин. Уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина для газообразного бутилена при давлениях до 40 бар	100
И. И. Лapidус, Л. А. Нисельсон, А. Л. Сейфер. Основные термодинамические свойства и характеристики галлодозамещенных моносилана и метана	103
Ю. В. Мамонов, С. А. Улыбин. О температурной зависимости вязкости разреженных газов при высоких температурах	136
И. А. Недужий, Н. К. Болотин. Применение потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12—6) к расчету сжимаемости, вязкости и теплопроводности газообразного бутилена	148
И. А. Недужий, Ю. И. Хмара. Экспериментальное исследование вязкости газообразных этилена и пропилена	153
И. А. Недужий, Ю. И. Хмара. Экспериментальное исследование вязкости жидких пропилена, изобутилена, бутидиена-1,3, толуола и циклогексана	158
В. А. Рабинович. Таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода в околокритической области	161
А. Л. Сейфер, Е. А. Смоленский, Л. В. Кочарова. Методика массового расчета термохимических свойств парафиновых углеводородов	174
Е. А. Смоленский, А. Л. Сейфер. Приближенный расчет молекулярных рефракций и объемов соединений типа $AR_1 \dots R_n$	186
Г. И. Цойман. Таблицы термодинамических свойств жидкого аммиака	190
А. Л. Цыкало, А. Г. Табачников. Термодинамические свойства диссоциирующей перекиси водорода	194
Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. Обобщенные зависимости плотности жидких щелочных металлов от температуры	202

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ПОМЕЩАЕМЫХ В НАСТОЯЩЕМ СБОРНИКЕ

УДК 541.11

Термодинамические свойства двуокиси углерода на линиях равновесия фаз.
Алтунин В. В. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД
«Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 5—16.

Проведен критический анализ литературных экспериментальных данных термодинамических свойств двуокиси углерода на линии плавления. Рекомендованы значения термодинамических параметров тройной точки на линии плавления. Предложено уравнение кривой плавления: $\lg(p + 3355,42) = 3,0 \lg T - 3,480434$, справедливое в интервале от тройной точки до 3000—4000 бар. Таблиц 3. Иллюстраций 6. Библиографий 36.

УДК 541.27

Факторы разделения, термодиффузионные отношения и термодиффузионные постоянные, рассчитанные на основе метода подобия. А. Н. Бережной. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 17—32.

На основе ранее разработанной методики (Усманов А. Г., Бережной А. Н. ЖФХ, 34, 907, 1960) с использованием многократных последовательных приближений на электронной вычислительной машине «Урал» рассчитаны значения термодиффузионных постоянных для следующих пар газов: $H_2 - CO$; $H_2 - N_2$, $N_2 - Ar$, $H_2 - O_2$, $He - CO_2$, $H_2 - He$, $H_2 - Ne$, $He - N_2$, $He - Ar$, $He - Xe$, $He - Kr$, $Ne - Ar$, $Ne - Xe$, $D_2 - N_2$, $Ne - Kr$, $Ar - Xe$, $Ar - Kr$, $He - Ne$, $H_2 - D_2$, $D_2 - Ne$, $H_2 - N_2O$, $O_2 - N_2O$, $CO - N_2O$, $N_2 - N_2O$, $H_2 - C_2H_4$, $H_2 - Ar$, $O_2 - CO_2$, $H_2 - CO_2$, $N_2 - CO_2$. Данные табулированы. Таблиц 30. Библиографий 38.

УДК 541.11

Экспериментальное исследование плотности жидких углеводородов методом гидростатического взвешивания на тензометрических весах. Бойко Н. В.,

Войтюк Б. В. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. I, 1968 г., стр. 33—37.

Описана экспериментальная установка, в которой методом гидростатического взвешивания с помощью тензометрических весов измеряется плотность жидких углеводородов. Приводятся результаты исследования плотности сжиженного этилена в интервале параметров $t = 0 \div -90^\circ\text{C}$; $p = 5 \div 60 \text{ бар}$. Таблиц 2. Иллюстраций 8. Библиографий 4.

УДК 541.27

О некоторых формах уравнения состояния для жидкости. Вассерман А. А., Рабинович В. А. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 38—44.

Отмечаются трудности точного аналитического описания термодинамических свойств газообразной и жидкой фаз единым уравнением состояния. Рассматриваются некоторые формы уравнений состояния для жидкости и рекомендуются наиболее рациональные из них.

УДК 541.27

Скорость звука в водяном паре. Вассерман А. А., Селеванюк В. И. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 45—48.

Рассчитана скорость звука в водяном паре по уравнению состояния, описанному ранее (В. Загорученко, Я. Казавчинский, «Теплоэнергетика», 8, 61, 1963) в интервале температур 650—1300°K и давлений 1—1000 бар; результаты сопоставлены с экспериментальными данными. Определено положение минимумов скорости звука на изотермах и изобарах. Таблиц 3. Иллюстраций 2. Библиографий 10.

УДК 541.27

Расчет термодинамических свойств лития с учетом димеризации и ионизации в газовой фазе. Воляк Л. Д. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 49—61.

Рассматривается область состояний паров лития, в которой еще не завершилась диссоциация, но уже заметно проявляется ионизация. Совместный учет диссоциации и ионизации позволяет уточнить общую картину поведения термодинамических функций. Такой расчет в идеально-газовом приближении выполнен в области температур 2000—3000°K и давлений 10^{-3} —1 бар. При расчете термодинамических свойств в области больших давлений и меньших температур оказалось достаточным учесть только явление диссоциации. Таблица 1. Иллюстраций 3. Библиографий 34.

УДК 541.27

Термодинамические свойства твердой ртути в интервале температур от 0°K до

точки плавления при нормальном давлении. Вукалович М. П., Фокин Л. Р., Яковлев А. Т. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 62—86.

Проанализированы экспериментальные данные о калорических и термических свойствах твердой ртути и выбраны наиболее надежные значения. Данные аппроксимированы уравнениями, по которым рассчитаны табличные значения термодинамических свойств α -ртути в интервале от 0°K до температуры плавления. Таблиц 9. Иллюстраций 3. Библиографий 47.

УДК 541.11

Скорость распространения звука в газообразном этилене. Дрегуляс Э. К., Солдатенко Ю. А. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 87—91.

Приводятся экспериментальные и сглаженные значения скорости распространения ультразвука в газообразном этилене в интервале температур 273—363°K и давлений 1—95 бар, полученные методом акустического интерферометра при частоте звуковых колебаний 690 кГц. Таблиц 3. Иллюстраций 2. Библиографий 10.

УДК 541.27

Уравнение состояния для березанского природного газа. Журавлев А. М., Загорученко В. А. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 92—94.

Составлено уравнение состояния газовой смеси постоянного состава Березанского месторождения (Краснодарский край) на основании опытных данных для чистых компонентов.

Рассчитаны таблицы значений удельных объемов и энтальпий этой смеси в интервале температур от —20 до +160°С и давлений 1—100 бар. Таблиц 2. Библиографий 5.

УДК 541.27

Определение параметров опорных точек подобия газовых смесей. Казавчинский Я. З., Недоступ В. И. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 95—99.

На основании теоретических положений получены расчетные выражения для определения опорных точек газовых смесей. Эти зависимости дают возможность рассчитывать термодинамические свойства бинарных и многокомпонентных смесей методом подобия на основании данных о компонентах и составе смеси без привлечения экспериментальных данных о самой смеси. Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиографий 8.

УДК 541.27

Уравнение состояния Бенедикта — Вебба — Рубина для газообразного бутиле-

на при давлениях до 40 бар. Лабинов С. Д., Болотин Н. К. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 100—102.

Определены коэффициенты уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина для расчета термических свойств газообразного бутилена при давлениях до 40 бар. С помощью этого уравнения получены выражения для расчета энтальпии и энтропии. Библиографий 10.

УДК 541.11

Основные термодинамические свойства и характеристики галоидозамещенных моносилана и метана. Лapidус И. И., Нисельсон Л. А., Сейфер А. Л. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 103—135.

Аналитически рассмотрены и оценены литературные данные о значениях теплофизических свойств хлор-, бром- и иодозамещенных моносилана. С помощью эмпирических соотношений и методов сравнительного расчета последовательно проведены расчет, определение и сопоставление значений критических параметров, плотности, вязкости, поверхностного натяжения, энтропии, энтальпии, теплот фазовых переходов и других теплофизических свойств галоидозамещенных моносилана. Приводятся рекомендованные значения свойств. Таблиц 18. Иллюстраций 29. Библиографий 139.

УДК 541.27

О температурной зависимости вязкости разреженных газов при высоких температурах. Мамонов Ю. В., Улыбин С. А., «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 136—147.

Приводится сравнение результатов расчета вязкости разреженных газов по формулам, полученным с использованием двух типов потенциала отталкивания. Для расчета вязкости недиссоциированных и неионизированных газов при высоких температурах рекомендуется использовать формулу, полученную на основе степенного потенциала отталкивания. Таблиц 4. Иллюстраций 8. Библиографий 29.

УДК 541.11

Применение потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12—6) к расчету сжимаемости, вязкости и теплопроводности газообразного бутилена. Недужий И. А., Болотин Н. К. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 148—152.

Найдены значения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (12—6) по данным о сжимаемости и вязкости газообразного бутилена.

Составлены таблицы коэффициента динамической вязкости в диапазоне температур 623,15—1073,15°K и коэффициента теплопроводности при температурах 300—1000°K. Таблиц 1. Библиографий 10.

УДК 541.11

Экспериментальное исследование вязкости газообразных этилена и пропилена. Недужий И. А., Хмара Ю. И. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 153—157.

Описана экспериментальная установка для исследования вязкости сжатых углеводородов при низких и умеренных температурах. Приведены в виде сглаженных значений результаты измерений вязкости газообразного этилена в интервале температур $T=193,15—297,15^\circ\text{K}$ и давлений $p=1—40,5$ бар, а также газообразного пропилена в интервале температур $T=210—310^\circ\text{K}$ и давлений $p=1—8,1$ бар. Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиографий 12.

УДК 541.11

Экспериментальное исследование вязкости жидких пропилена, изобутилена, бутадена-1,3, толуола и циклогексана. Недужий И. А., Хмара Ю. И. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 153—160.

Получены экспериментальные данные о вязкости жидких пропилена, изобутилена, бутадена-1,3, толуола и циклогексана. Данные табулированы. Таблица 1. Библиографий 4.

УДК 541.11

Таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода в околкритической области. Рабинович В. А. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 161—173.

На основании составленного уравнения состояния рассчитаны таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода (v , i , c_p) в интервале температур $0—150^\circ\text{C}$ и давлений $1—150$ кгс/см².

Показано хорошее согласование достоверных экспериментальных и расчетных данных. Таблиц 5. Иллюстраций 3. Библиографий 9.

УДК 541.27

Методика массового расчета термохимических свойств парафиновых углеводородов. Сейфер А. Л., Смоленский Е. А., Кочарова Л. В. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 174—185.

С учетом попарных взаимодействий химических связей разработана аддитивная схема расчета термохимических свойств парафиновых углеводородов. Схема реализована для массовых расчетов на ЭВМ. Приводится подробный обзор аддитивных схем расчета термохимических свойств углеводородов. Таблица 1. Библиографий 21.

УДК 541.27

Приближенный расчет молекулярных рефракций и объемов соединений типа $AR_1 \dots R_k$. Смоленский Е. А., Сейфер А. Л. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 186—189.

Предложены формулы для приближенного расчета молекулярных объемов и рефракций некоторых функциональных производных парафиновых углеводородов. Сравнение рассчитанных значений с имеющимися экспериментальными данными показывает, что точность расчета вполне удовлетворительна. Таблиц 2. Библиографий 8.

УДК 541.11

Таблицы термодинамических свойств жидкого аммиака. Цойман Г. И. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 190—193.

Представлены таблицы рассчитанных значений, термодинамических свойств жидкого аммиака в интервале температур $t=30—130^\circ\text{C}$ и давлений $p=20—500$ бар. Значения рассчитаны по составленному ранее уравнению состояния. Таблица 1. Библиографий 4.

УДК 541.11

Термодинамические свойства диссоциирующей перекиси водорода. Цыкло А. Л., Табачников А. Г. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 194—201.

Рассмотрены некоторые особенности перекиси водорода, связанные с термодинамикой и кинетикой разложения этого вещества. Рассчитаны термодинамические свойства перекиси водорода в чистом виде и в смеси с продуктами разложения. Таблиц 6. Библиографий 7.

УДК 541.27

Обобщенные зависимости плотности жидких щелочных металлов от температуры. Шпильрайн Э. Э., Якимович К. А. «Физические константы и свойства веществ», сборник ГСССД «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1, 1968 г., стр. 202—206.

На основе полученных в последние годы экспериментальных данных о свойствах щелочных металлов в области высоких температур предложены обобщающие уравнения температурной зависимости плотности щелочных металлов. Уравнения справедливы в интервале температур, значительно превышающем температуру нормального кипения металла. Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиографий 19.

Физические константы и свойства веществ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВ
Выпуск 1

Редактор *С. Я. Рыско*
Обложка художника *Н. А. Савенко*
Технический редактор *Е. З. Рашевская*
Корректор *А. П. Якуничкина*

Сдано в набор 20/IX 1967 г. Подписано в печать 31/V 1968 г.
Т-09101 Формат 70×108¹/₁₆. 13,5 физ. печ. л. 18,9 усл. печ. л.
19,21 уч.-изд. л. Изд. № 1380/8 Тираж 5000 Цена 1 руб. 02 коп.
Издательство стандартов. Москва, К-1, ул. Щусева, 4

Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 2147

В III—IV кварталах 1968 г. Издательство стандартов выпустит двухтомное издание по теплофизическим свойствам веществ.

Том I. Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах. Объем 41 п. л. Ориентировочная цена 2 р. 10 к.

Том II. Теплофизические свойства жидкостей, газов и плазмы при высоких температурах. Объем 34 п. л. Ориентировочная цена 1 р. 80 к.

В последние годы чрезвычайно возрос объем теплофизических исследований, возникли новые научные коллективы, теплофизические лаборатории, и в то же время информация о работах в этой области до последнего времени была недостаточной.

На состоявшейся в 1966 г. В Академгородке под Новосибирском Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах был прочитан целый ряд докладов, посвященных исследованиям теплофизических характеристик твердых тел, жидкостей, газов и плазмы.

Перечень вопросов, затронутых в докладах, очень обширен (новые методы экспериментальных исследований, электронный нагрев, термодинамические и переносные свойства веществ при высоких температурах, исследования в критической области, теплофизические характеристики плазм и т. д.).

Материалы конференции разделены на два сборника, которые входят составной частью в «Библиотеку ГСССД». Они будут полезны широкому кругу научных работников, инженеров, технологов, конструкторов и проектировщиков энергетического, химического и нефтяного машиностроения, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности, криогенной, ракетной и других областей новой техники.

Для того чтобы приобрести эти издания, проставьте необходимое Вам количество экземпляров и отправьте эту заявку в один из магазинов Издательства стандартов по указанным адресам.

Центральная контора по распространению стандартов. Москва, М-259, Б. Черемушкинская ул., д. 92, корп. 4. Адрес для телеграмм: Москва, М-259, ГОССТАНДАРТЫ.

Магазин стандартов № 1. Москва, В-49, Ленинский проспект, д. 9.

Магазин стандартов № 2. Ташкент, 59, ул. Шота Руставели, д. 120.

Магазин стандартов № 3. Ленинград, Ф-121, ул. Декабристов, 43/45.

Магазин стандартов № 4. Рига, 47, ул. Аудею, д. 1.

Магазин стандартов № 5. Киев, 40, ул. Ровенская, д. 8.

Магазин стандартов № 6. Минск, 26, Могилевское шоссе, д. 18а.

Не забудьте указать свой адрес или абонементный номер (если Вы являетесь постоянным получателем нашей литературы). По разовым заявкам литература высылается наложенным платежом.

Количество заказываемых экземпляров:

том I _____

том II _____

Абонементный № _____

(Наименование организации, предприятия или фамилия

получателя)

Почтовый адрес получателя _____

для телеграмм _____

Плательщик _____

Расчетный счет плательщика № _____

в _____ Отделении Госбанка _____

г. _____

М. П.

*Руководитель организации,
предприятия*

Главный бухгалтер

Цена 1 руб. 2 коп.

